

Elementorganische Verbindungen, XI¹⁾

Chlortrimethylsilan/Natriumbromid – Ein einfaches System zur in-situ-Erzeugung von Bromtrimethylsilan. Umsetzung mit Ketonen, Sulfoxiden und anderen sauerstoffhaltigen Substraten

Arthur H. Schmidt* und Manuel Russ

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-6200 Wiesbaden

Eingegangen am 22. Juli 1980

Bromtrimethylsilan läßt sich in situ darstellen, indem man Chlortrimethylsilan (**2**) zu einer Lösung bzw. zu einer Suspension von Natriumbromid (bzw. LiBr, KBr, MgBr₂) gibt. Das so erzeugte Bromtrimethylsilan wurde mit verschiedenartigen Substraten wie Ketonen, Sulfoxiden, γ -Butyrolacton, Orthoameisensäure-triethylester und Trialkylphosphiten umgesetzt.

Organometallic Compounds, XI¹⁾

Chlorotrimethylsilane/Sodium Bromide – A Simple System for the in situ Generation of Bromotrimethylsilane. Reaction with Ketones, Sulfoxides, and Various Oxygen Containing Substrates

Bromotrimethylsilane is generated in situ by the addition of chlorotrimethylsilane (**2**) to a solution or a suspension of sodium bromide (or LiBr, KBr, MgBr₂). The reaction of the in situ generated bromotrimethylsilane with ketones, sulfoxides; γ -butyrolactone, triethyl orthoformate, and trialkyl phosphites is described.

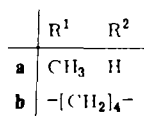
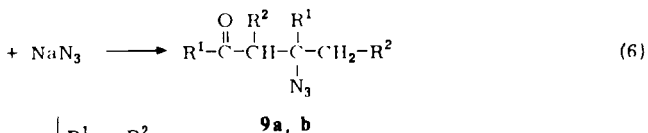
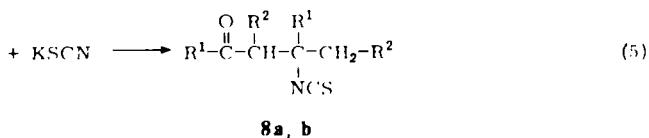
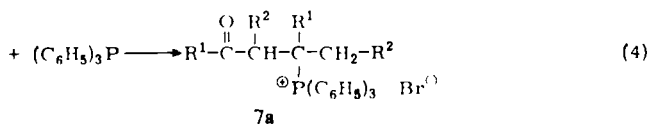
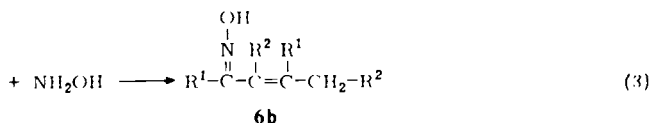
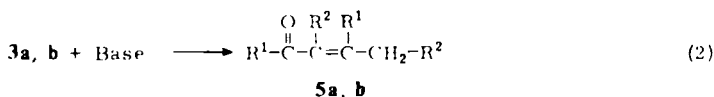
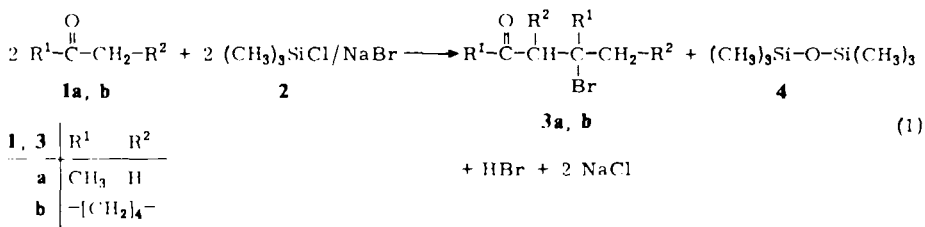
Im Bestreben, chemische Reaktionen unter immer mildereren Bedingungen durchzuführen sowie auf der Suche nach Reagentien, die die selektive Transformation funktioneller Gruppen ermöglichen, haben Bromtrimethylsilan und Iodtrimethylsilan in den letzten Jahren beachtliche Bedeutung erlangt²⁾. Die hohe Empfindlichkeit beider Reagentien gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit macht eine in-situ-Erzeugung von Halogenotrimethylsilanen und Pseudohalogenotrimethylsilanen von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeiten berichteten wir^{3,4,5)} erstmals⁶⁾ über die in-situ-Erzeugung von Iodtrimethylsilan aus Chlorotrimethylsilan (**2**) und Natriumiodid. Dazu wurde Natriumiodid bzw. ein anderes Metalliodid (LiI, KI, MgI₂) in Lösung oder Suspension mit der berechneten Menge **2** versetzt.

Wir fanden nun, daß eine in-situ-Erzeugung von Bromtrimethylsilan nach obigem Prinzip ebenfalls möglich ist⁷⁾. Das so erzeugte Bromtrimethylsilan läßt sich mit einer Reihe von Substraten zur Reaktion bringen.

1. Umsetzung mit Ketonen

Beim Eintropfen von **2** in eine Suspension von Natriumbromid in überschüssigem Aceton (**1a**) bzw. Cyclohexanon (**1b**) fand eine schwach exotherme Reaktion statt, die

zu 4-Brom-4-methyl-2-pentanon (**3a**)⁸⁾ (77%) bzw. zu 1'-Brom[1,1'-bicyclohexyl]-2-on (**3b**)⁹⁾ (54%) führte.



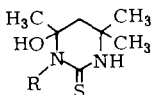
Beide Umsetzungen ließen sich auch unter Verwendung des Systems Lithiumbromid/Chlortrimethylsilan durchführen. Infolge der guten Löslichkeit des anfallenden Lithiumchlorids war die Isolierung von **3a** und **b** allerdings bedeutend aufwendiger und verlustreicher als bei Verwendung von Natriumbromid (**3a**: 56%; **3b**: 43%). Bei der Einwirkung von Kaliumbromid/Chlortrimethylsilan auf Aceton (**1a**) konnte **3a**

nach 3.5 h unter Rückfluß nur in Ausbeuten <10% erhalten werden, was offensichtlich auf die unzureichende Löslichkeit von Kaliumbromid in Aceton zurückzuführen ist.

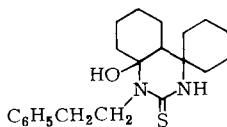
3a¹⁰⁾ und **3b**¹¹⁾ konnten auch durch Einwirkung von Bromtrimethylsilan in Substanz auf die Ketone **1a** und **b** erhalten werden. Ein Reaktionsmechanismus für die Bildung von β -Halogenketonen **3** aus Ketonen und Halogentrimethylsilanen wurde von uns^{2,12,13)} vor kurzem vorgeschlagen.

β -Halogenketone haben als Synthesebausteine in der organischen Chemie beachtliche Bedeutung erlangt¹⁴⁾. Wir setzten die β -Bromketone **3a**, **b** mit verschiedenartigen nucleophilen Reagentien um und erhielten dabei Produkte **5–9**, die teilweise bereits auf anderem Wege dargestellt worden waren.

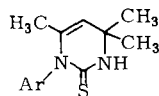
Die so erhaltenen Isothiocyanate **8a**, **b** ließen sich glatt mit Aminen umsetzen. Mit primären aliphatischen Aminen entstanden die 1-Alkylpyrimidinthione **10a**¹⁵⁾, **10b** und **11**; demgegenüber reagierte **8a** mit primären aromatischen Aminen unter Wasserabspaltung zu den 1-Arylpyrimidinthionen **12a**¹⁶⁾ bzw. **12b**^{16,17)}.



10a: R = C₆H₅CH₂
b: R = C₆H₅CH₂CH₂



11

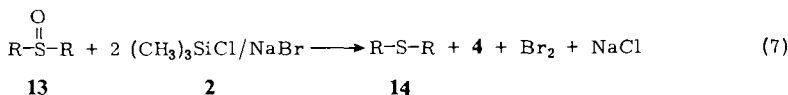


12a: Ar = C₆H₅
b: Ar = 4-NO₂C₆H₄

2. Umsetzung mit Sulfoxiden

In neuester Zeit ist die Deoxygenierung von Sulfoxiden Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen¹⁸⁾, wobei auch mehrfach siliciumorganische Verbindungen eingesetzt wurden¹⁹⁾. Von den Problemen, die beim Einsatz siliciumorganischer Reagentien auftraten, seien erwähnt: Aufwendige Synthese des Reagenzes; Nebenreaktionen infolge Freiwerdens von Halogen; lästige Nebenprodukte; abweichender Reaktionsverlauf.

Das System Chlortrimethylsilan/Natriumbromid bewirkte bereits unter äußerst milden Bedingungen eine Deoxygenierung der Sulfoxide **13a–c**, wobei die Sulfide **14a–c** in sehr guter Ausbeute anfielen (Tab. 1). Anstelle von Natriumbromid ließen sich mit ähnlichem Erfolg auch Lithiumbromid, Kaliumbromid und Magnesiumbromid einsetzen.



Olah et al.^{6c)} zeigten vor kurzem, daß das System Chlortrimethylsilan/Natriumiodid eine Deoxygenierung von Sulfoxiden bewirkt. In Verallgemeinerung dieses Befundes wiesen sie darauf hin, daß an die Stelle des Iodids die „weichen Basen“ CN⁻, CH₃S⁻, S²⁻, NCS⁻, SO₃²⁻, und S₂O₃²⁻ treten können. Die von uns in Tab. 1 beschriebenen Experimente ergänzen somit die Deoxygenierungsmethoden von Sulfoxiden mit Halogentrimethylsilanen²⁵⁾. Sie lassen erkennen, daß Bromid-Ionen, die im „Konzept der harten und weichen Basen und Säuren“ eine Grenzstel-

lung einnehmen²⁶⁾, in Kombination mit **2** ebenfalls zur Deoxygenierung von Sulfoxiden herangezogen werden können und sich dabei wie eine weiche Base verhalten. Infolge der leichten Zugänglichkeit und Handhabbarkeit von Metallbromiden sollte deren Verwendung gegenüber dem Einsatz mehrerer der oben angeführten weichen Basen allerdings entscheidende Vorteile bieten.

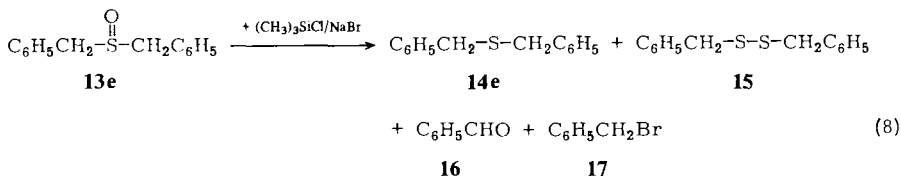
Tab. 1. Deoxygenierung von Sulfoxiden **13** mit dem System Chlortrimethylsilan/Metallbromid, Solvens Acetonitril

Sulfoxid	R	Metallbromid Temp./Reaktionszeit	Sulfid 14 Ausb. %	Sdp. bzw. Schmp. °C	Lit.
13a ^{a)}	CH ₃	NaBr Raumtemp./20 min	85 ^{b)}	Sdp. 35 – 37	37.3 ²⁰⁾
13a	CH ₃	NaBr Raumtemp./20 min	84 ^{b)}	Sdp. 34 – 38	
13b	4-ClC ₆ H ₄	NaBr Raumtemp./20 min, sodann 40°C/30 min	96 ^{c)}	Schmp. 94 – 95	95 ²¹⁾
13b	4-ClC ₆ H ₄	KBr Raumtemp./20 min, sodann 40°C/30 min	91 ^{c)}	Schmp. 94 – 95	
13c	4-BrC ₆ H ₄	LiBr Raumtemp./20 min, sodann 40°C/30 min	91 ^{c)}	Schmp. 112	109 – 110 ²²⁾
13c	4-BrC ₆ H ₄	NaBr Raumtemp./20 min, sodann 40°C/30 min	97 ^{c)}	Schmp. 112	
13c	4-BrC ₆ H ₄	MgBr ₂ Raumtemp./20 min, sodann 40°C/30 min	82 ^{c)}	Schmp. 112	
13d	C ₆ H ₅	NaBr Raumtemp./30 min ^{d)}	91 ^{c)}	Sdp. 104 – 106/ 0.02 Torr	296/ 760 Torr ²⁰⁾
13e	C ₆ H ₅ CH ₂	NaBr Raumtemp./30 min ^{d)}	79 ^{c)}	Schmp. 49 – 50	49 ²³⁾
13f	4-CH ₃ C ₆ H ₄	NaBr Raumtemp./30 min ^{d)}	86 ^{c)}	Schmp. 58	56 ²⁴⁾

a) Ohne Solvens. – b) Reinheit >94%. – c) Ausbeute an isoliertem Produkt. – d) In Gegenwart von Ethylen.

Im Gegensatz zu obigen Befunden verläuft die Umsetzung von Diphenylsulfoxid (**13d**) mit dem System Chlortrimethylsilan/Natriumbromid nicht einheitlich. Selbst unter milden Reaktionsbedingungen (15 min bei Raumtemp., sodann 30 min bei 40°C) fällt ein Produktgemisch an, aus dem sich Diphenylsulfid (**14d**) mit nur 29% Ausbeute isolieren läßt. Es ist anzunehmen, daß das gemäß Gleichung (7) freigesetzte Brom eine Kernbromierung bewirkt und somit für die Bildung von Nebenprodukten verantwortlich zu machen ist.

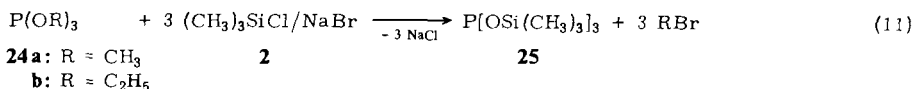
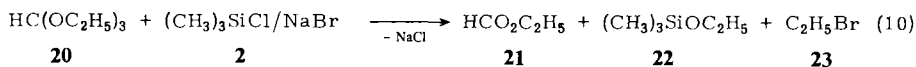
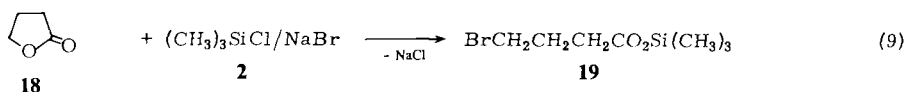
Noch komplizierter verlief die Einwirkung von Chlortrimethylsilan/Natriumbromid auf Dibenzylsulfoxid (**13e**). Nach 30 min bei 40°C ließen sich Dibenzylsulfid (**14e**), Dibenzyldisulfid (**15**), Benzaldehyd (**16**) und Benzylbromid (**17**) isolieren. Ähnlich wie bei Diphenylsulfoxid (**13d**) läßt sich das Reaktionsgeschehen auch im Falle des Dibenzylsulfoxids (**13e**) durch die Freisetzung von elementarem Brom zwanglos deuten.



Zur Überprüfung dieser Annahme führten wir die Deoxygenierung von **13d, e** sowie von Di-*p*-tolylsulfoxid (**13f**) mittels Chlortrimethylsilan/Natriumbromid unter Einleiten von Ethylen durch. Eventuell freigesetztes Brom sollte auf diese Weise abgefangen werden. Erwartungsgemäß fielen die entsprechenden Sulfide sodann in guter Ausbeute an: **14d**: 91%; **14e**: 79%; **14f**: 86% (siehe Tab. 1).

3. Umsetzung mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Substraten

In Fortsetzung eigener Arbeiten³⁾ über die Ringöffnung von Lactonen mit Halogentrimethylsilanen^{27,28)} ließen wir Chlortrimethylsilan/Natriumbromid auf γ -Butyrolacton (**18**) einwirken. Im Gegensatz zur Ringöffnung von **18** mit Iodtrimethylsilan, die bereits unter milden Bedingungen in guter Ausbeute verläuft, muß mit Chlortrimethylsilan/Natriumbromid etwas erwärmt werden. Nach 8 h bei 40°C konnte 4-Brombuttersäure-trimethylsilylester (**19**) zu 13% im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden; nach 10 h bei 64°C stieg der Anteil an **19** nur auf 21% an.



Orthoameisensäure-triethylester (**20**) reagiert dagegen mit Chlortrimethylsilan/Natriumbromid rasch und in guter Ausbeute zu Ameisensäure-ethylester (**21**) (92%) neben Ethyl(trimethylsilyl)ether (**22**) und Ethylbromid (**23**).

Das System Chlortrimethylsilan/Natriumbromid kann auch zur Dealkylierung von Mineralsäureestern herangezogen werden (Gl. 11). So erhielten wir durch Einwirkung von Chlortrimethylsilan/Natriumbromid auf Phosphorigsäure-trimethylester (**24a**) und -triethylester (**24b**) mit 67 bzw. 72% Ausbeute Tris(trimethylsilyl)phosphit (**25**)²⁹⁾.

Wir danken Herrn Dr. P. Schomann, Beilstein-Institut, Frankfurt am Main, für die Beratung in Nomenklaturfragen sowie der Bayer AG, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Reagentien: Lithiumbromid No 5669 der Firma Merck, Darmstadt. Handelsübliches Natriumbromid und Kaliumbromid wurden ca. 4 h bei 140°C getrocknet, vor Gebrauch in einer Kreismesermühle (ca. 30000 U/min) staubfein gemahlen und dann sofort verwendet. Magnesiumbromid wurde durch Reaktion von Dibromethan mit Magnesium-Spänen erhalten³⁰⁾. Die sauerstoffhaltigen Substrate waren handelsübliche Produkte bzw. wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt. Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid (**13b**) und Bis(4-bromphenyl)sulfoxid (**13c**) wurden in Anlehnung an die Methode von Parker²⁴⁾ gewonnen. – Schmelzpunkte: Kupferblock, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 475. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 A.

4-Brom-4-methyl-2-pentanon (3a): Zu 32.0 g (0.311 mol) Natriumbromid und 140 ml Aceton (**1a**) läßt man unter Rühren im Verlauf von 3 min 40 ml (34.4 g; 0.317 mol) Chlortrimethylsilan (**2**) laufen und erhitzt sodann zum Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird dabei langsam trübe. Nach ca. 1 h nimmt die Reaktionsmischung einen gelben Farbton an, der schließlich in Orangerot übergeht. Nach ca. 2 h klärt sich die tieffarbige Reaktionsmischung weitgehend auf. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 2.5 h filtriert man über ein Faltenfilter, wäscht den Filtrerrückstand gründlich mit Aceton nach und zieht sodann überschüssiges Aceton im Rotationsverdampfer ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird destilliert. Nach einem Vorlauf bei Sdp. 39°C/14 Torr (7.0 g) geht **3a** als farblose Flüssigkeit über. Sdp. 54°C/14 Torr (Lit.⁸⁾ 52–53°C/11 Torr), Ausb. 21.5 g (77%). Bereits nach kurzer Aufbewahrungszeit nimmt **3a** eine braunrote Farbe an.

1'-Brom[1,1'-bicyclohexyl]-2-on (3b): 11.3 g (0.115 mol) Cyclohexanon (**1b**) und 11.0 g (0.107 mol) Natriumbromid werden 5 min gut durchgerührt. Sodann läßt man in 5 min 12.0 g (0.110 mol) Chlortrimethylsilan (**2**) eintropfen und setzt das Rühren fort. Dabei steigt die Temp. auf ca. 34°C an. Nach 1 h klärt sich die milchig-trübe Reaktionsmischung auf. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 h setzt man 25 ml Cyclohexan hinzu, rührt 5 min kräftig durch und filtriert ab. Cyclohexan sowie flüchtige Anteile werden zunächst im Rotationsverdampfer und sodann im Ölpumpenvak. abgezogen (Badtemp. 35°C). Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit 10 ml Ethanol versetzt, wobei sofortige Entfärbung erfolgt. Beim Abkühlen im Eisbad setzt nach kurzer Zeit Kristallisation ein. Farblose Kristalle, Ausb. 7.5 g (54%), Schmp. 41°C (Lit.⁹⁾ 40–41°C).

Umsetzung der Ketone 1a, b mit weiteren Metallbromiden/Chlortrimethylsilan: Die Umsetzung der Ketone mit Lithiumbromid/Chlortrimethylsilan erfolgte wie oben. Im Falle von **1a** bleibt nach Abziehen überschüssigen Acetons ein dickes Öl zurück, in dem sich das gebildete Lithiumchlorid weitgehend gelöst befindet. Es wurde deshalb mit Cyclohexan versetzt und zur Entfernung der Lithiumsalze dreimal mit je 40 ml Wasser ausgewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und destilliert. Dabei wurde **3a** mit 56% Ausb. erhalten.

In entsprechender Weise erhielten wir durch Umsetzung von Cyclohexanon (**1b**) mit Lithiumbromid/Chlortrimethylsilan das β -Bromketon **3b** mit 43% Ausb.

Die Umsetzung von Aceton (**1a**) mit Kaliumbromid/Chlortrimethylsilan erfolgte in Analogie zur Umsetzung mit Natriumbromid, jedoch wurde 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog. **3a** fiel mit ca. 8% Ausb. an.

Einwirkung von Basen auf die β -Bromketone 3a, b

4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid) (5a): 8.95 g (50 mmol) **3a**, 7.08 g (70 mmol) Triethylamin und 100 ml Wasser werden 10 min kräftig durchgeschüttelt. Sodann wird mit Ether (zweimal 100 ml) ausgeschüttelt, die etherische Phase mit verd. Salzsäure und sodann mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück. Sdp. 128–130°C (Lit.³¹⁾ 130°C), Ausb. 4.1 g (84%).

Einwirkung von Triethylamin auf 3b: 7.77 g (30 mmol) **3b**, 7.08 g (70 mmol) Triethylamin, 50 ml Wasser und 15 ml Ethanol werden unter Rühren 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Ether (zweimal 100 ml) ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird mit verd. Salzsäure und sodann mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat werden leichtflüchtige Bestandteile im Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt eine schwach gelbe Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch zurück (4.2 g). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.2 (komplexes Multipllett); 2.9–1.1 (m). Aufgrund früherer Untersuchungen liegt ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Eliminierungsprodukte vor, in dem 2-(1-Cyclohexen-1-yl)cyclohexanon überwiegt³²).

2-Cyclohexylidencyclohexanon-oxim (6b): 12.89 g (0.22 mol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 80 ml Methanol und 16.43 g (0.22 mol) Natriumacetat in 100 ml Methanol werden getrennt zum Sieden erhitzt und unter Rühren vereinigt. Nach dem Abkühlen wird von ausgefallenem Natriumchlorid abfiltriert (Lösung A). 7.77 g (0.030 mol) **3b** werden in 40 ml eiskaltem Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 35 ml der Lösung A versetzt. Zu dieser Lösung fügt man nach 1.5 h Stehenlassen in der Kälte so viel Wasser, bis eine leichte Trübung auftritt. Nach einiger Zeit setzt die Ausscheidung farbloser Kristalle ein. Schmp. 156 °C (Methanol) (Lit.³³ 153 °C), Ausb. 4.6 g (74%).

(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)triphenylphosphonium-bromid (7a): Zur Lösung von 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan in 5 ml absol. Benzol tropft man bei Raumtemp. unter gutem Schütteln 1.79 g (10 mmol) **3a**. Nach kurzer Zeit setzt die Abscheidung eines Öls ein, das sich im Verlauf von 1 d vollständig verfestigt. Der gelbe Feststoff wird abgesaugt, mit 200 ml Benzol gut ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 4.10 g (93%), Schmp. 130 °C.

C₂₄H₂₆BrOP (441.4) Ber. C 65.31 H 5.94 Br 18.11 Gef. C 64.66 H 6.26 Br 18.06

4-Isothiocyano-4-methyl-2-pentanon (8a): Eine Suspension von 20.0 g (0.206 mol) Kaliumrhodanid (frisch getrocknet) in 80 ml absol. Aceton wird im Verlauf von 10 min unter gutem Rühren mit 20.0 g (0.122 mol) frisch dest. **3a** versetzt. Die Mischung wird auf 37 °C gebracht und noch 48 h bei dieser Temp. gerührt. Danach wird mit 60 ml Cyclohexan versetzt, 5 min gut durchgerührt, abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird mit 60 ml Cyclohexan versetzt, es wird gut durchgeschüttelt und erneut abfiltriert. Der Filtrierückstand wird mit Cyclohexan (zweimal 30 ml) gewaschen und die Cyclohexanphase erneut im Rotationsverdampfer eingengt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das noch einmal wie vorstehend behandelt wird. Das sodann erhaltene gelbe Öl wird destilliert, Sdp. 84–85 °C/3–4 Torr (Lit.³⁴ 97 °C/10 Torr), Ausb. 14.8 g (84%).

1'-Isothiocyano[1,1'-bicyclohexyl]-2-on (8b): Wie vorstehend mit 7.50 g (77 mmol) Kaliumrhodanid, 50 ml Aceton und 10.36 g (40 mmol) **3b**. Nach Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer blieb ein gelbes Öl zurück. Rohausb. 8.80 g (93%), Sdp. 129–130 °C/0.4 Torr (Lit.³⁵ Sdp. 150–155 °C/1.5–2 Torr). – IR: 2820–2750 (CH); 2100 (NCS); 1720 (CO); 1450; 830 cm⁻¹.

4-Azido-4-methyl-2-pentanon (9a): Zur Suspension von 2.60 g (40 mmol) Natriumazid (frisch getrocknet und fein pulverisiert) in 10 ml absol. Aceton werden nach Hindurchleiten von Stickstoff unter N₂ langsam 3.58 g (20 mmol) frisch dest. **3a** getropft. Man rührt 48 h bei Raumtemp., versetzt mit 20 ml Cyclohexan, rührt nochmals gut durch und filtriert über ein Faltenfilter. Die zurückbleibenden anorganischen Salze werden mit 10 ml Cyclohexan gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. (Badtemp. 30 °C) eingengt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird nochmals mit 30 ml Cyclohexan versetzt. Sodann wird gut gerührt, abfiltriert und erneut im Rotationsverdampfer eingengt. **9a** bleibt als gelbe Flüssigkeit (2.1 g; 74%) zurück, die nicht weiter gereinigt wurde (Lit.³⁶ Sdp. 57–58 °C/3 Torr). Beim Erhitzen einer Probe im Reagenzglas erfolgte heftige Zersetzung unter Gasentwicklung. – IR: 2920–2850 (CH); 2120 und 2095 (N₃); 1700 (CO); 1445 cm⁻¹.

1'-Azido[1,1'-bicyclohexyl]-2-on (9b): Die Umsetzung von **3b** mit Natriumazid erfolgte in gleicher Weise. Einsatzmengen: 1.95 g (15 mmol) Natriumazid, 12 ml absol. Aceton, 3.88 g (15 mmol) **3b**. **9b** blieb als gelbes Öl (1.6 g; 48%) zurück, das nicht weiter gereinigt wurde. – IR: 2960 (CH); 2100 (N₃); 1710 (CO); 1360, 1255 cm⁻¹.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der β-(Isothiocyanato)-ketone 8a, b mit Aminen: Die Lösung von 10 mmol **8a** bzw. **b** in 10 ml Essigester wird unter Eiskühlung mit 10 mmol des jeweiligenamins versetzt. Dabei tritt eine deutliche Erwärmung ein. Nach beendetem Zutropfen läßt man noch 3 h bei Raumtemp. nachreagieren, kühlt sodann auf 0°C ab und saugt die ausgefallenen Kristalle ab. Sollte keine Kristallisation erfolgen, so zieht man einen Teil des Essigesters i. Vak. ab (Badtemp. 25°C). Es bleiben zumeist Öle zurück, die nach einiger Zeit erstarren. Umkristallisation aus Essigester.

1-Benzyltetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (10a): Farblose Kristalle (76%), Schmp. 153°C.

C₁₄H₂₀N₂OS (264.4) Ber. C 63.60 H 7.62 N 10.59 S 12.13
Gef. C 63.78 H 7.69 N 10.69 S 12.18

Tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-1-(2-phenylethyl)-2(1H)-pyrimidinthion (10b): Farblose Kristalle (88%), Schmp. 163°C.

C₁₅H₂₂N₂OS (278.4) Ber. C 64.71 H 7.96 N 10.06 S 11.52
Gef. C 64.81 H 8.04 N 10.24 S 11.70

Hexahydro-8a-hydroxy-1-(2-phenylethyl)spiro[chinazolin-4(1H),1'-cyclohexan]-2(3H)-thion (11): Farblose Kristalle (86%), Schmp. 211°C (Ethanol).

C₂₁H₃₀N₂OS (358.6) Ber. C 70.35 H 8.43 N 7.81 S 8.94
Gef. C 70.39 H 8.37 N 7.62 S 9.08

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-phenyl-2(1H)-pyrimidinthion (12a): Farblose Kristalle (72%), Schmp. 194°C (Lit.¹⁶) 196°C).

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-(4-nitrophenyl)-2(1H)-pyrimidinthion (12b): Gelbe Kristalle (67%), Schmp. 199°C (Lit.¹⁶) 203°C; Lit.¹⁷) 201°C).

Dimethylsulfid (14a)

a) *In überschüssigem Dimethylsulfoxid*: 50.0 g (0.644 mol) Dimethylsulfoxid (**13a**) werden mit 23.0 g (0.224 mol) Natriumbromid 10 min gut durchgerührt. Sodann tropft man 21.0 g (0.193 mol) Chlortrimethylsilan (**2**) unter externer Kühlung derart zu, daß die Temp. 30°C nicht überschreitet. Zu Beginn des Zutropfens nimmt die Reaktionsmischung eine gallertartige Konsistenz an; im weiteren Verlauf tritt jedoch wieder Verflüssigung ein, und es bilden sich zwei Phasen aus (untere braunrot, obere farblos). Nach beendetem Zutropfen werden bis zu einer Badtemp. von 100°C flüchtige Bestandteile herausdestilliert. Das Destillat wird sodann noch zweimal über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Nach einem größeren Vorlauf gehen bei 35–37°C 5.1 g **14a** (85%, bezogen auf eingesetztes **2**) über.

b) *Acetonitril als Solvens*: Zu 7.5 g (96 mmol) **13a**, 15 ml Acetonitril und 22.0 g (214 mmol) Natriumbromid werden unter starkem Rühren 23.0 g (212 mmol) **2** getropft. Bereits nach wenigen min ist eine deutliche Temperaturerhöhung festzustellen. Während der gesamten Zutropfdauer ist darauf zu achten, daß die Temp. 30°C nicht überschreitet (Kühlen im Eisbad). Nach Zugabe von etwa der Hälfte **2** ist eine Phasentrennung zu beobachten. Nach Zutropfen des gesamten **2** läßt man unter Rühren auf Raumtemp. abkühlen und destilliert dann bis zu einer Badtemp. von 85°C ab. Das Destillat trennt sich in zwei Phasen auf. Beim Einstellen in Eis erstarrt die untere Phase, und die obere Schicht läßt sich leicht abtrennen. Sie wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne feindestilliert. Bei 34–38°C gehen 5.1 g **14a** über (85%, bezogen auf eingesetztes **13a**).

Repräsentatives Beispiel für die Deoxygenierung von Sulfoxiden mit Chlortrimethylsilan/Natriumbromid (s. Tab. 1)

Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid (14b): 6.0 g (22.1 mmol) Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid (**13b**) werden in 10 ml Acetonitril eingetragen und mit 5.3 g (51.5 mmol) Natriumbromid versetzt. Sodann tropft man bei Raumtemp. 6.5 ml (5.6 g; 51.5 mmol) Chlortrimethylsilan (**2**) hinzu. Dabei wird die Reaktionsmischung unter Temperaturerhöhung gelbrot. Man beläßt 20 min unter Rühren bei Raumtemp., erhitzt sodann 30 min auf 40°C, versetzt nach dem Abkühlen mit 40 ml Methylenchlorid, rührt weitere 5 min durch und filtriert sodann über ein Faltenfilter. Nach Abziehen leichtflüchtiger Anteile im Rotationsverdampfer (Badtemp. 40°C) bleibt eine kristallisierte, deutlich nach Brom riechende Masse zurück. Schmp. 94.5°C (Ethanol), Ausb. 5.4 g (96%).

Deoxygenierung von Sulfoxiden 13 mit weiteren Metallbromiden/Chlortrimethylsilan (s. Tab. 1)

Bis(4-bromphenyl)sulfoxid (14c) mittels Lithiumbromid/Chlortrimethylsilan: 3.00 g (7.0 mmol) Bis(4-bromphenyl)sulfoxid (**13c**) werden in 15 ml Acetonitril eingetragen und 2.00 g (23 mmol) Lithiumbromid hinzugefügt. Unter merklicher Erwärmung geht das Lithiumbromid in Lösung. Nach dem Abkühlen setzt man 2.50 g (23 mmol) Chlortrimethylsilan (**2**) hinzu und rührt 20 min bei Raumtemp. Dabei nimmt der Ansatz eine rotbraune Farbe an. Sodann erhitzt man noch 30 min auf 40°C, versetzt anschließend mit 50 ml Methylenchlorid, extrahiert dreimal mit je 25 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt ein. Ausb. 2.65 g (91%), Schmp. 112°C (Ethanol).

14c mittels Magnesiumbromid/Chlortrimethylsilan: Analog zur Deoxygenierung von Sulfoxiden mit Natriumbromid/Chlortrimethylsilan. Ausb. 82%, Schmp. 112°C (Ethanol).

Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid (14b) mittels Kaliumbromid/Chlortrimethylsilan: Analog zur Deoxygenierung von Sulfoxiden mit Natriumbromid/Chlortrimethylsilan. Einsatzmengen: 3.58 g (10 mmol) Bis(4-chlorphenyl)sulfoxid (**13b**), 10 ml Acetonitril, 2.73 g (25 mmol) Kaliumbromid, 2.72 g (25 mmol) Chlortrimethylsilan. Beim Erwärmen des Ansatzes auf 40°C wird das Anspringen einer Reaktion deutlich vermerkbar. Ausb. 3.10 g (91%), Schmp. 94–95°C (Ethanol).

Einwirkung von Chlortrimethylsilan/Natriumbromid auf Diphenylsulfoxid (13d): 6.0 g (29.7 mmol) **13d** werden in 10 ml Acetonitril eingetragen und 6.1 g (59.3 mmol) Natriumbromid hinzugefügt. Unter gutem Rühren tropft man 6.5 g (60.0 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu, wobei eine starke Verfärbung nach gelb und eine Temperaturerhöhung zu beobachten sind. Man rührt 15 min, erwärmt sodann 30 min auf 40°C, fügt nach Abkühlen 40 ml Diethylether hinzu, rührt nochmals 5 min und filtriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Anteilen befreit. Es bleibt ein rotes Öl zurück, das beim Abkühlen im Eisbad teilweise kristallisiert. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. 1.9 g, Schmp. 96–102°C. Hierbei handelt es sich offenbar um ein Gemisch verschiedenartig bromierter Diphenylsulfide. Das Filtrat wird destilliert. Bei 120°C/0.1 Torr gehen 1.6 g (29%) Diphenylsulfid (**14d**) über.

Umsetzung von Dibenzylsulfoxid (13e) mit Chlortrimethylsilan/Natriumbromid: Zur Lösung von 6.0 g (26.1 mmol) **13e** in 10 ml Acetonitril werden 5.35 g (52.0 mmol) Natriumbromid gegeben. Im Verlauf von ca. 2 min werden sodann unter Rühren 6.6 ml (5.68 g; 52.0 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Im Verlauf von 10 min ist ein deutlicher Temperaturanstieg zu verzeichnen, und die Reaktionsmischung färbt sich gelbrot. Sodann erhitzt man 30 min auf 40°C. Nach Abkühlen wird mit 40 ml Ether versetzt und noch weitere 5 min gut durchgerührt. Man filtriert durch ein Faltenfilter und zieht sodann im Rotationsverdampfer leichtflüchtige Anteile ab (Badtemp. 40°C). Das zurückbleibende rote Öl riecht deutlich nach Benzaldehyd und hat einen stechenden Beigeruch. Man kühlt im Eisbad ab; nach 2–3 h setzt die Kristallisation ein. Man saugt nach beendeter Kristallisation ab und fängt das Filtrat auf. Der Filterrückstand wird aus 20 ml Methanol umkristallisiert und ergibt 1.5 g Dibenzyldisulfid (**15**), Schmp. 68°C (Lit.²³ 71°C). Das Filtrat wird fraktioniert destilliert:

1. Fraktion: 35 – 45 °C/2 Torr (1.0 g); Hauptanteil Benzaldehyd.
2. Fraktion: 50 – 85 °C/2 Torr (0.60 g) Gemisch aus Benzaldehyd und Benzylbromid.
3. Fraktion: 85 – 90 °C/2 Torr (0.10 g) Benzylbromid.
4. Fraktion: 145 – 155 °C/2 Torr (1.3 g). Nach Animpfen mit Dibenzylsulfid erfolgt nach einiger Zeit Kristallisation. Vorsichtige Umkristallisation aus Methanol lieferte **14e** als farblose Kristalle, Schmp. 47 – 49 °C (Lit.²³ 49 °C), Ausb. 0.90 g.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Deoxygenierung von Sulfoxiden mit dem System Chlortrimethylsilan/Natriumbromid in Gegenwart von Ethylen: In die Lösung von 60 mmol des Sulfoxids **13** in 30 ml Acetonitril werden unter Rühren 15.0 g (147 mmol) Natriumbromid eingetragen. Unter Einleiten eines kräftigen Stroms Ethylen werden sodann 15.9 g (18.5 ml; 146 mmol) Chlortrimethylsilan im Verlauf von ca. 20 min eingetropfelt. Schon nach Zugabe weniger ml **2** färbt sich die Reaktionsmischung deutlich gelb. Durch Kühlen mit einem Eisbad wird die Innentemp. auf 26 – 28 °C gehalten. Nach beendetem Zutropfen von **2** läßt man noch 30 min unter Hindurchleiten von Ethylen nachreagieren. Aufarbeitung:

Diphenylsulfoxid (14d): Man entfernt im Wasserstrahlvak. flüchtige Anteile, versetzt mit 60 ml Cyclohexan, rührt gut durch und filtriert ab. Der Filtrückstand wird mit Cyclohexan nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer (Badtemp. 45 °C) eingeeengt. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das in 60 ml Cyclohexan aufgenommen wird. Die Lösung wird sorgfältig mit Wasser (dreimal 40 ml) ausgewaschen, um saure Anteile zu entfernen, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wird destilliert. Sdp. 104 – 106 °C/0.02 Torr, Ausb. 10.1 g (91%).

Dibenzylsulfid (14e): Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Dichlormethan versetzt, gut durchgerührt, filtriert und der Filtrückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt, das in 25 ml Methanol aufgenommen wird. Die Lösung wird auf 40 °C erhitzt und mit einigen Kristallen von **14e** angeimpft. Beim Abkühlen kristallisiert **14e** aus. Vorsichtiges Umkristallisieren des Rohproduktes (die erneute Verwendung von Impfkristallen ist angebracht) liefert schön kristallisiertes **14e**, Schmp. 49 – 50 °C, Ausb. 10.1 g (79%).

Di-p-tolylsulfid (14f): Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Dichlormethan versetzt, gut durchgerührt, abfiltriert und der Filtrückstand mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer eingeeengt. Das zurückbleibende rote Öl wird mit 30 ml Methanol versetzt, wobei die rote Farbe sofort verschwindet. Man erwärmt die Lösung sodann auf 50 °C, versetzt mit einigen Impfkristallen von **14f** und läßt abkühlen. Nadeln, Schmp. 58 °C (Methanol), Ausb. 10.9 g (86%).

Einwirkung von Chlortrimethylsilan/Natriumbromid auf γ -Butyrolacton (18)

Variante A: Zu 6.0 g (70 mmol) **18** und 7.5 g (73 mmol) Natriumbromid werden unter Rühren 8.0 g (74 mmol) Chlortrimethylsilan getropft und noch 8 h bei 40 °C gehalten. Sodann läßt man abkühlen, fügt 20 ml Diethylether hinzu, rührt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Anteilen befreit und das zurückbleibende Öl ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Anteile an 4-Brombuttersäure-trimethylsilylester (**19**) ca. 13%.

Variante B: Analog zu Variante A, jedoch wird 10 h bei 64 °C gehalten. Anteil an **19** ca. 21%.

Ameisensäure-ethylester (21): In 20.0 g (0.135 mol) Orthoameisensäure-triethylester (**20**) werden 16.0 g (0.155 mol) Natriumbromid suspendiert. Unter Rühren fügt man 16.6 g (0.155 mol) Chlortrimethylsilan hinzu. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich im Verlauf von 8 min auf 30 °C. Man erhitzt sodann 2 h zum Rückfluß und destilliert fraktioniert über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Die im Temperaturbereich 51 – 64 °C übergehende Fraktion wird der Feindestillation unterworfen. **21:** Sdp. 53 – 56 °C (Lit.²⁰ 54.5 °C), Ausb. 9.2 g (92%).

Tris(trimethylsilyl)phosphit (**25**): 7.0 g (56 mmol) Phosphorigsäure-trimethylester (**24a**), 20.0 g (194 mmol) Natriumbromid und 12 ml Acetonitril werden unter gutem Rühren in ca. 20 min mit 25 ml (21.5 g; 198 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Die ersten Tropfen des Silans bewirken einen Temperaturanstieg auf ca. 35 °C. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 1.5 h bei Raumtemp. und erhitzt sodann unter Rühren weitere 2.5 h auf 40 °C. Nach Abkühlen versetzt man mit 50 ml Ether, filtriert über ein Faltenfilter und zieht leichtflüchtige Anteile im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 40 °C). Das zurückbleibende gelbe Öl wird destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf geht **25** über. Sdp. 77 – 80 °C/8 Torr (Lit.²⁹) 86.5 °C/18 Torr), Ausb. 11.2 g (67%).

Die Überführung von Phosphorigsäure-triethylester (**24b**) in **25** erfolgte analog. Ausb. 72%.

- 1) VI. Mittel.: *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, Chem.-Ztg. **103**, 285 (1979); VII. Mittel. siehe Lit.¹⁹); VIII. – X. Mittel. zur Publikation eingereicht.
- 2) Übersichtsarbeit: *A. H. Schmidt*, Chem.-Ztg. **104**, 253 – 268 (1980).
- 3) *M. Russ*, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden 1976.
- 4) *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, Chem.-Ztg. **102**, 26 (1978).
- 5) *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, Chem.-Ztg. **102**, 65 (1978).
- 6) Deutlich nach Erscheinen unserer beiden grundlegenden Arbeiten^{4,5}) wurde das System Chlortrimethylsilan/Natriumiodid noch von mehreren anderen Arbeitskreisen als neuartig beansprucht: ^{6a}) *T. Morita*, *Y. Okamoto* und *H. Sakurai*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 874. – ^{6b}) *T. Morita*, *Y. Okamoto* und *H. Sakurai*, Tetrahedron Lett. **1978**, 2523. – ^{6c}) *G. A. Olah*, *S. C. Narang*, *B. G. B. Gupta* und *R. Malhotra*, Synthesis **1979**, 61. – ^{6d}) *G. A. Olah*, *S. C. Narang*, *B. G. B. Gupta* und *R. Malhotra*, J. Org. Chem. **44**, 1247 (1979); siehe dort auch unter Zitat¹⁷). – Gleiches gilt auch für das System Chlortrimethylsilan/Lithiumiodid. – ^{6e}) *Y. Machida*, *S. Nomoto* und *I. Saito*, Synth. Commun. **9**, 97 (1979).
- 7) Während der Abfassung des vorliegenden Manuskriptes erschien eine Arbeit, in der die Umsetzung von β -Propiolacton und γ -Butyrolacton mit Chlortrimethylsilan/Natriumbromid untersucht wird: *S. Scheibye*, *I. Thomsen* und *S. O. Lawesson*, Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 1043 (1979). In einer weiteren Arbeit wird die in-situ-Erzeugung von Bromtrimethylsilan und dessen Verwendung zur Überführung von Alkoholen in Alkylbromide beschrieben: *G. A. Olah*, *B. G. B. Gupta*, *R. Malhotra* und *S. C. Narang*, J. Org. Chem. **45**, 1638 (1980). Bevor erstgenannte Arbeit für uns zugänglich wurde und vor Erscheinen der letzteren hatten wir bereits in Lit.²) über eigene Untersuchungen zur in-situ-Erzeugung von Bromtrimethylsilan und dessen Verwendung in der organischen Synthese referiert (Lit.²), Zitate 30, 34, 115).
- 8) *H. Rupe* und *S. Kessler*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4715 (1909).
- 9) *H. Kunze*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2085 (1926).
- 10) Lit.³). Dort wurden keine Referenzen für 4-Brom-4-methyl-2-pentanon (**3a**) sowie für 4-Iod-4-methyl-2-pentanon angegeben. Dies sei hiermit nachgetragen: **3a**⁸): Sdp. 52 – 53 °C/11 Torr; 4-Iod-4-methyl-2-pentanon: *D. Pawlow*, Liebigs Ann. Chem. **188**, 138 (1877); ohne Angabe physikalischer Daten.
- 11) *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12) *A. Sartorius*, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden 1977.
- 13) *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, Chem.-Ztg. **103**, 285 (1979).
- 14) ^{14a}) *H. O. House*, Modern Synthetic Reactions, 2nd Edition, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1972. – ^{14b}) *M. E. Jung*, Tetrahedron **32**, 3 (1976). – ^{14c}) *R. E. Gawley*, Synthesis **1976**, 777. – ^{14d}) *Y. Sato*, Steroids **5**, 279 (1965). – ^{14e}) *J. K. Mogto*, C. R. Acad. Sci. Ser. C **267**, 779 (1968).
- 15) *B. V. Unkovskii*, *L. A. Ignatova* und *M. G. Zaitseva*, Khim. Geterosikl. Soedin. **5**, 889 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 111407 u (1970)].
- 16) *J. Burkhardt*, Chem. Ber. **103**, 1589 (1970).
- 17) *R. A. Mathes*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1747 (1953).
- 18) ^{18a}) Zusammenfassung: *J. Drabowicz*, *T. Numata* und *S. Oae*, Org. Prep. Proc. Int. **9**, 63 (1977). – ^{18b}) Neueste Arbeiten, dort auch weitere Zitate: *G. A. Olah*, *A. P. Fung*, *B. G. B. Gupta* und *S. C. Narang*, Synthesis **1980**, 221; *M. Wakisaka*, *M. Hatanaka*, *H. Nitta*, *M. Hatamura* und *T. Ishimaru*, ebenda **1980**, 67.
- 19) *A. H. Schmidt* und *M. Russ*, Chem. Ber. **114**, 822 (1981). Dort weitere Zitate.
- 20) Handbook of Chemistry and Physics, 53 rd Edition, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1972 – 1973.
- 21) *C. W. N. Cumper*, *J. F. Read* und *A. I. Vogel*, J. Chem. Soc. **1965**, 5861.

- 22) *F. Krafft*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 1164 (1874).
23) *J. A. Smythe*, J. Chem. Soc. **95**, 349 (1909).
24) *H. C. Parker*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1844 (1890).
25) *G. A. Olah, B. G. B. Gupta* und *S. C. Narang*, Synthesis **1977**, 583, sowie Lit.^{6c)}.
26) *J. March*, Advanced Organic Chemistry, 2nd Edition, Mc. Graw Hill Book Company, New York 1977.
27) *M. G. Voronkov, V. G. Komarov, A. I. Albanov, E. I. Kositsina* und *E. I. Dubinskaya*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1978**, 1692 [Chem. Abstr. **89**, 146971b (1978)].
28) *H. R. Kricheldorf*, Angew. Chem. **91**, 749 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 681 (1979).
29) *T. Hata* und *M. Sekine*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7363 (1974).
30) *U. Krüerke*, Chem. Ber. **95**, 174 (1962).
31) *M. Hauser*, Chem. Rev. **63**, 311 (1963).
32) *E. Wenkert, S. K. Bhattachary* und *E. M. Wilson*, J. Chem. Soc. **1964**, 5617.
33) *W. Huckel, O. Neunhoeffer, A. Gercke* und *E. Frank*, Liebigs Ann. Chem. **477**, 99 (1930).
34) *R. A. Mathes, F. D. Stewart* und *F. Swedish*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1452 (1948).
35) *Röhm & Haas Co.* (Erf. *H. A. Bruson*), US-Pat. 2395453 (26. Febr. 1946) [Chem. Abstr. **40**, 3467 (4), (1946)].
36) *J. H. Boyer*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5248 (1951).

[244/80]