

(*Q* mit Feinaufspaltung;  $J_1 = 7,5$  Hz,  $J_2 \approx 3$  Hz; H(19)); 4,95 und 4,55 (*AB-Q*;  $J = 13$  Hz; 2 H an C(22)); 4,94 (triplettartiges *M*; H(13)); 2,93 (S;  $\overset{\text{R}}{\text{Ar}}\text{>N-CH}_3$ ); 2,52 (S;  $\overset{\text{R}}{\text{R}}\text{>N-CH}_3$ ); 2,07 (Zentrum eines *M* mit dem *D* der C(19)- $\text{CH}_3$ ), das *M* bei 2,07 entspricht 7-8 H. Entkopplung des *Q* bei 6,18 unter Verwendung von  $\Delta\nu = -410$  Hz führt zu einer Vereinfachung des *M* bei 2,07; Entkopplung des *M* bei 4,94 mit  $\Delta\nu = -298$  Hz gibt ebenfalls eine Vereinfachung des *M* bei 2,07; die bei ca. 4,94 absorbierenden Protonen koppeln nicht mit solchen, die bei kleinerer Feldstärke absorbieren. Massenspektrum: 380 (*M*<sup>+</sup>, 24), 323 (17), 309 (8), 199 (21), 186 (100), 185 (31), 171 (7), 144 (9). CR.: violett, langsam über gelb nach blau verblassend.

*Hochaufgelöste Pike im Massenspektrum*

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
380,1733 ± 0,0019	380,1736	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	199,1225 ± 0,0010	199,1235	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>
323,1761 ± 0,0016	323,1759	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	186,1159 ± 0,0009	186,1157	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
309,1607 ± 0,0015	309,1603	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			

6.2. 10 mg Erinin (I) wurden wie unter 6.1. beschrieben bei 280° im Hochvakuum pyrolysiert. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie erhielt man 7 mg Erinin und 2 mg Isoerinin (VII). Das Isoerinin wurde mit dem unter 6.1. hergestellten Präparat durch Misch-Smp., IR-Spektrum und Rf-Wert identifiziert.

6.3. Eine Probe Isoerinin (VII) wurde wie Erinin erhitzt, wobei wiederum ein Erinin/Isoerinin-Gemisch im Verhältnis von ca. 3-4/1 resultierte.

6.4. Eripinsäure (IV) gab beim Erhitzen auf 250° ebenfalls Erinin und Isoerinin (dünnschichtchromatographischer Nachweis).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 127. Mitteilung: W. KLYNE, R. J. SWAN, A. A. GORMAN, A. GUGGISBERG & H. SCHMID, *Helv.* 51, 1168 (1968).
- [2] CH. KUMP, M. B. PATEL, J. M. ROWSON, M. HESSE & H. SCHMID, *Pharm. Acta Helv.* 40, 586 (1965).
- [3] B. W. BYCROFT, M. HESSE & H. SCHMID, *Helv.* 48, 1598 (1965).
- [4] C. W. L. BEVAN, M. B. PATEL, A. H. REES, D. R. HARRIS, M. L. MARSHAK & H. H. MILLS, *Chemistry & Ind.* 1965, 603.
- [5] C. W. L. BEVAN, M. B. PATEL, A. H. REES & A. G. LOUDON, *Tetrahedron* 23, 3809 (1967).
- [6] Y. MORITA, M. HESSE & H. SCHMID, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [7] P. KARRER & H. SCHMID, *Helv.* 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950).

**160. Structure de la benzo [c]-naphto [2,1-f] dithiazépine et obtention d'un dimère**

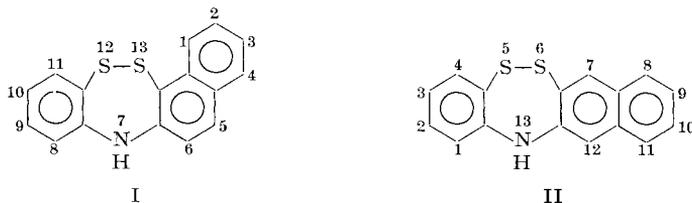
par **Ch. Gansser** et **P. Rumpf**

Centre d'Etudes et de Recherches de Chimie Organique Appliquée,  
C.N.R.S., 94 - Thiais, France

(11 VI 68)

*Summary.* Description of the synthesis of benzo[c]-naphto[f]dithiazepine starting from N-phenyl β-naphthylamine and S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Studies on its structure by infrared spectroscopy favour an angular shape of the molecule in contrast to earlier formulas in the literature. Comparison with spectra of similar compounds. Discussion of the spectra and tentative assignment of a mechanism to the formation of the compound. Isolation of a dimer and its identification by mass spectroscopy.

Dans une publication russe récente [1] les auteurs mentionnent, entre autres dérivés de la phénothiazine, la «benzo- $\beta$ -dithiodiphénylamine», appelée aussi «dithio-phényl- $\beta$ -naphtylamine» et «dithionéozone D». Le traducteur anglais ([2], p. 1102) de cette communication appelle ce composé «benzo[c]naphto[f]dithiazépine». Aucune de ces désignations n'indique s'il s'agit de la benzo[c]-naphto[2,1-f]dithiazépine (I), de structure angulaire, ou de la benzo[c]-naphto[2,3-f]dithiazépine (II), son isomère linéaire, comme l'entendent le rédacteur des Chemical Abstracts [3] et les auteurs d'un brevet anglais [4].



Après avoir comparé les spectres ultraviolets de la benzo[b]phénothiazine (cf. [5]) et de la benzo[c]-naphto[f]dithiazépine [1], les auteurs russes semblent croire que cette dernière est le composé II<sup>1)</sup>. Les auteurs anglais [4] ont préparé leur dithiazépine par action du monochlorure de soufre sur la N-phényl- $\beta$ -naphtylamine en solution benzénique. En suivant leurs indications, nous avons obtenu une substance solide, de couleur ocre, fondant vers 143°. Après chauffage prolongé de ce produit principal dans le benzène bouillant, ou aussi en le chromatographiant sur alumine neutre, nous avons constaté une transformation partielle en prismes oranges F. 260–261°. Par analogie avec la réaction du monochlorure de soufre sur la  $\beta,\beta$ -dinaphtylamine, qui paraît donner deux dithio- $\beta$ -dinaphtylamines isomères en quantités inégales [6], on pouvait penser que, dans notre cas aussi, il s'agissait de deux isomères: I et II; mais tandis que la masse moléculaire du composé fondant à 143° correspond bien à la benzo-naphto-dithiazépine, le spectre de masse du composé fondant à 260–261° indique qu'il s'agit d'un dimère du premier (cf. p. ex. aussi [7]).

Pour pouvoir mieux choisir entre les structures I et II pour le monomère, nous avons comparé son spectre infrarouge avec ceux de composés de structures analogues. A 811  $\text{cm}^{-1}$  apparaît une forte bande que l'on peut attribuer à deux hydrogènes voisins situés sur le cycle du noyau naphthalénique qui est condensé avec le noyau thiazinique selon la formule I. Cette bande se trouve également dans les spectres d'autres composés angulaires comme le phénanthrène, le benzo[a]anthracène, le dibenzo-1,2,5,6-anthracène ..., mais manque dans le cas d'isomères linéaires correspondants, l'antracène et le naphtacène [8]. Elle paraît donc associée à une condensation angulaire. Nous avons rassemblé dans le tableau les caractéristiques IR. de composés encore plus proches de notre cas. On remarquera l'absence, dans le cas de la benzo[b]phénothiazine, de la bande dans la région de 810  $\text{cm}^{-1}$ .

Après chauffage à reflux dans l'aniline pendant 2 h [6] ou dans le cumène pendant 7 h, nous avons pu constater par chromatographie sur couche mince une tache dont

<sup>1)</sup> Ils ne mentionnent pas le mode de préparation de leur produit et indiquent une seule constante physique ( $\lambda_{max}$ ) sans préciser le solvant utilisé.

le Rf correspond aux Rf, très voisins, des benzo[c]- ou [b]phénothiazines à côté de quelques autres taches non identifiées. Si KYM [6] avait vraiment obtenu deux isomères de la «dithio- $\beta$ -naphtylamine», ses deux produits, après traitement thermique dans l'aniline ou le cumène, lui ayant donné la 7*H*-dibenzo[c, h]phénothiazine (forme bis-angulaire) [11], il aurait dû y avoir transposition dans le cas d'un des isomères durant l'enlèvement d'un atome de soufre. Dans ces conditions, la dégradation en phénothiazine correspondante ne peut apporter une preuve de la structure initiale.

La désulfuration en carbazole correspondant par le cuivre est seulement décrite pour la benzo[a]phénothiazine [12] (p. 2465); avec la benzo[c]phénothiazine qui nous concerne spécialement il y avait eu peu de désulfuration, peut-être pour des raisons stériques, et le carbazole correspondant n'avait pu être isolé (*l.c.* p. 2467–2468). Nos

*Caractéristiques IR. de la benzo[c]-naphto[2,1-f]dithiazépine et de composés proches<sup>a)</sup>*

	Noyau benzénique substitué en		Ces bandes correspondent dans le cas des hydrocarbures aromatiques mentionnés ci-dessus [8] <sup>c)</sup> à des liaisons C–H approximativement perpendiculaires à l'axe le plus long de la molécule
	1 et 2	1, 2, 3, 4	
Benzo[c]-naphto[2,1-f]-dithiazépine	<i>i</i> 745	<i>i</i> 811	<i>f</i> 860
Dimère	<i>m</i> 747 <i>f</i> 762	<i>i</i> 808	<i>f</i> 865
Benzo[a]phénothiazine	<i>i</i> 737	<i>i</i> 798 <sup>b)</sup>	<i>f</i> 899; <i>m</i> (large) 850
Benzo[c]phénothiazine	<i>m</i> 768 <i>i</i> 751; 740 (doublet)	<i>i</i> 810	<i>m</i> 871 <i>m</i> 851
Benzo[b]phénothiazine	<i>i</i> 737	rien	<i>i</i> 866 <i>f</i> 889

<sup>a)</sup> Pour les abréviations, voir la partie expérimentale.

<sup>b)</sup> Valeur identique à celle communiquée par TALUKDAR & SHIRLEY [9]. Pour des benzo[a]-phénothiazines substituées en *para* ou en *ortho* (par rapport au soufre), ces auteurs trouvent des bandes respectivement à 820 et 787 cm<sup>-1</sup>. Ils les attribuent, dans le premier cas, à un noyau benzénique asymétriquement trisubstitué, et dans l'autre cas, à une substitution tri-vicinale. Sur la base de nos résultats, on peut se demander, comme les auteurs cités [9] l'ont d'ailleurs déjà fait, si ces bandes n'indiquent pas autant les vibrations en dehors du plan des deux hydrogènes voisins situés sur le cycle du noyau naphthalénique qui est condensé avec le noyau thiazinique, confirmant également la forme angulaire de ces molécules.

<sup>c)</sup> NAKANISHI [10] attribue dans le cas de l'isopropyl-2-phénanthrène la bande à 877 cm<sup>-1</sup> à l'hydrogène isolé en position 3. Elle se trouve cependant aussi dans le phénanthrène non substitué (869 cm<sup>-1</sup>) [8].

expériences confirment ce résultat (cf. aussi [13])<sup>2)</sup>. La désulfuration par du nickel de RANEY, sans solvant, en vue de transformer la phénothiazine en carbazole [15] nous a redonné avec la benzo[c]phénothiazine, la matière initiale, la N-phényl- $\beta$ -naphtylamine.

Les réactions de cyclisation entre composé aromatique et soufre, ou chlorure de soufre, avec ou sans catalyseur tel que le chlorure d'aluminium ou l'iode, sont des réactions du type de FRIEDEL & CRAFTS [16] et il y a tout lieu de penser qu'elles font intervenir une attaque nucléophile par le composé aromatique. Les positions les plus activées par un substituant donneur d'électron sont donc situées en *ortho*, par rapport à ce substituant, c'est-à-dire pour le naphthalène aminé en position 2 ( $\beta$ ), soit en 1 (position  $\alpha$ ), soit en 3 (position  $\beta$ ); or, on sait qu'en l'absence de substituant, toute position  $\alpha$  est plus réactive qu'une position  $\beta$ . On pouvait donc prévoir que, dans le cas envisagé ici, les deux effets, agissant simultanément, orienteraient l'attaque du noyau naphthalénique en 1, [17] ce qui correspond à la formation du composé angulaire I. On sait d'ailleurs que l'action directe du soufre sur la N-phényl- $\beta$ -naphtylamine donne uniquement de la benzo[c]phénothiazine [18] (analogue à I), tandis que l'isomère linéaire, la benzo[b]phénothiazine (analogue à II), est obtenu à partir du dihydroxy-2,3-naphthalène et de l'amino-2-thiophénol [5].

Les *spectres de masse* de la benzo[c]-naphto[2,1-f]dithiazépine et de son dimère indiquent qu'à la température d'ionisation (280–290°) il n'y a pas eu de fragmentation notable. Dans le spectre du monomère, un pic correspondant à la masse 560 pourrait être celui de l'hydrazine résultant d'une condensation (avec départ de 2 H) de deux molécules de benzo[c]-naphto[2,1-f]dithiazépine [19] au cours de l'opération. Dans le spectre de masse du dimère, deux pics (*m/e* 249 et 281) pourraient correspondre à la formation de benzo-phénothiazine et du monomère, absents tous les deux dans le chromatogramme sur couche mince du dimère de départ; pic moléculaire à *m/e* 562.

Le *spectre IR.* du dimère ressemble à celui du monomère. Il convient de remarquer l'absence presque totale de la bande vers 3330  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise les amines secondaires. Cela semble indiquer que ce groupement participe à la formation du dimère.

Le *spectre de RMN.* du monomère est difficile à interpréter. Les signaux aromatiques dans la région de 6–9 ppm sont larges, partiellement superposés et n'ont pu, jusqu'à présent, être attribués avec certitude à des protons déterminés. L'intégration du spectre a confirmé la présence des 11 protons de la benzo-naphto-dithiazépine. Nous espérons que la résonance de spin électronique (E.S.R.) pourra donner plus d'éclaircissement et nous en rendrons compte dans une publication ultérieure.

L'insolubilité du dimère nécessite une accumulation répétée de spectres.

Nous remercions M. Z. WELVART d'intéressantes discussions.

**Partie expérimentale.** – Les F. ont été déterminés à l'aide du bloc de KOFLER et sont corrigés.

Les contrôles analytiques ont été effectués dans le Service de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais, après séchage des produits sur anhydride phosphorique à 80–110°, dans un vide poussé.

Les spectres UV. ont été enregistrés avec un appareil CARY 15, les spectres IR., avec un appareil BECKMAN IR 5 A, et les spectres de RMN.<sup>3)</sup> au moyen d'appareils JNM-C-60 H à 60 még-

<sup>2)</sup> Dans le cas de la dithio-diphénylamine, le traitement par le cuivre a conduit à la diphénylamine [14].

<sup>3)</sup> Nous sommes reconnaissants à la compagnie JEOL et particulièrement à MM. M. TAKEUCHI et S. MURAKAMI qui ont bien voulu prendre une série de spectres.

cycles ou JNM-4 H-100 à 100 mégacycles et, comme accumulateur de spectre, un appareil JRA-1. Les spectres de masse<sup>4)</sup> ont été mesurés sur un appareil MS<sub>9</sub> (AEI).

*Benzo[c]-naphtho[f]dithiazépine (I)*. A une solution de 13,2 g (0,06 mole) de N-phényl-β-naphtylamine dissous dans 75 ml de benzène on a ajouté lentement, entre 0 et 5°, et en agitant, 4,82 ml (0,06 mole) de S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dissous dans 10 ml de benzène. On constate aussitôt une élévation de la température du mélange, ainsi que la formation d'un précipité vert foncé et un dégagement de gaz chlorhydrique. Après 1 h on essore la masse visqueuse sur verre fritté et on la lave avec de l'hexane. On extrait ensuite le précipité au benzène chaud et chauffe la solution benzénique avec du charbon végétal. Après filtration, on lave la solution avec HCl 2N (3 fois), puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur KOH, on élimine le solvant sous pression réduite. Vers -10° on triture l'huile obtenue avec de l'hexane et sèche sous vide les cristaux ocre, isolés et lavés à l'hexane: 8,62 g (51%), F. 143°<sup>5)</sup>. Une recrystallisation du produit s'est révélée très difficile. Un lavage avec du benzène froid [4] transforme le produit en sirop. Des essais de sublimation sous vide poussé sont restés infructueux. Concernent le comportement du produit lors de chromatographies, voir ci-dessous paragraphe c). Spectroscopie de masse: pic moléculaire *m/e* 281, pics principaux *m/e* 281; *m/e* 560 (hydrazine, cf. partie théorique). – UV.  $\lambda_{max}$  (cyclohexane): 282 nm. – IR.  $\nu$  (KBr)<sup>6)</sup>: *m*, 3300 (NH); *f*, 3000; *f*, 2890; *m*, 2310. *f*, 1610; *i*, 1580; *f*, 1560, triplet; *i*, 1465; *f*, 1420; *f*, 1395; *m*, 1345; *m*, 1305; *f*, 1251; *f*, 1149; *f*, 860; *i*, 812; *m*, 745; *f*, 694 cm<sup>-1</sup>.

C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>	Calc.	C 68,29	H 3,94	N 4,98	S 22,79%
(281,40)	Tr.	„ 68,15	„ 4,39	„ 5,05	„ 22,24%

*Dimère de la benzo[c]-naphtho[f]dithiazépine*. – a) *Obtention durant la synthèse du monomère*. Dans une préparation décimolaire du monomère décrit ci-dessus, la masse réactionnelle brute a été épuisée au benzène pendant toute une journée dans un «KUMAGAWA». Des prismes courts de couleur ocre (un peu plus clairs que le monomère) apparaissent rapidement dans le ballon; on les isole à la température ambiante et les lave au benzène. Ce composé est très difficilement soluble, même dans le toluène ou le xylène bouillants. 1,07 g (3,8%), F. 260–261°. IR.  $\nu$  (KBr): *f*, 3330 (large); *f*, 2890; *m*, 2319; *i*, 1580; *i*, 1485; *m*, 1414; *m*, 1340; *m*, 1310; *i*, 808; *f*, 762; *m*, 747 cm<sup>-1</sup>. – Spectrométrie de masse: pic moléculaire *m/e* 562; pics principaux à *m/e* 281 (monomère); *m/e* 249 (benzophénothiazine).

C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Calc.	C 68,29	H 3,94	N 4,98	S 22,79%
(562,81)	Tr.	„ 68,98	„ 4,00	„ 4,83	„ 22,13%

Une recrystallisation dans la *tétraline* donne un produit plus clair, mais influe défavorablement sur les résultats analytiques. Un chauffage prolongé dans ce solvant fournit une huile qui ne cristallise pas [2].

b) *Obtention à partir du monomère*. 0,50 g du produit I ont été dissous dans quelques ml de benzène et chauffés à reflux pendant une journée. Après refroidissement on a isolé 27 mg (5,4%) de cristaux, F. 260–261°.

*Spectres*. – 12H-benzo[a]phénothiazine: Préparée d'après TALUKDAR & SHIRLEY [9] puis sublimée à 135–175°/0,05 Torr: cristaux jaune de soufre. IR.  $\nu$  (KBr): *f*, 3270 (NH); *m*, 2290; *f*, 1514; *f*, 1491; *i*, 1455; *m*, 1412; *f*, 1400; *i*, 1372; *m*, 1314; *m*, 1285; *f*, 1239; *m*, 1119; *f*, 1157; *f*, 1123; *f*, 945; *m*, 920; *f*, 899; *m*, 850; *i*, 798 [9]; *i*, 736; *m*, 642; *f*, 1282; *f*, 1220; *m*, 950; *m*, 850; *f*, 889; *i*, 866; *f*, 841; *i*, 737 cm<sup>-1</sup>.

12H-benzo[b]phénothiazine: Préparée d'après VAN ALLAN et coll. [5], recrystallisée dans du toluène et lavée à l'éther (cf. [20]): cristaux jaunâtres. IR.  $\nu$  (KBr): *f*, 3360 (NH); *f*, 3150; *i*, 1580; *i*, 1482; *f*, 1466 doublet; *f*, 1415; *f*, 1380; *m*, 1310; *f*, 1281; *f*, 1221; *m*, 950; *f*, 860; *f*, 889; *i*, 866; *f*, 841; *i*, 737 cm<sup>-1</sup>. – UV.  $\lambda_{max}$  (cyclohexane): 286, 248 nm.

4) Les spectres de masse ont été déterminés à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, à Gif-sur-Yvette (91), par M. B. DAS que nous remercions également de l'aide apportée lors de leur interprétation.

5) «GOODYEAR» [4] indique une décomposition vers 140°.

6) Abréviations: *f* = faible; *m* = moyen; *i* = intense.

7H-benzo[c]phénothiazine: Préparée d'après SHIRLEY & TATUM [18] puis sublimée à 180°/0,05 Torr: cristaux jaune serin. IR.  $\nu$  (KBr): *m*, 3190 (NH); *f*, 2960; *f*, 2610; *m*, 1700; *f*, 1620; *m*, 1495; *f*, 1480; *m*, 1460; *i*, 1440; *m*, 1420; *m*, 1350 (large); *m*, 1286; *m*, 1240; *f*, 1160; *f*, 1124; *f*, 952; *f*, 935; *f*, 925; *m*, 871; *m*, 851; *i*, 810; *f*, 785; *m*, 777; *m*, 768; *i*, 751, 740 (doublet)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV.  $\lambda_{\text{max}}$  (cyclohexane): 269 nm.

c) *Chromatographie*. Le monomère a été chromatographié sur couche mince d'oxyde d'aluminium G (MERCK) ou gel de silice G (selon STAHL, MERCK). Sur colonne d'alumine neutre (MERCK), on observe rapidement une coloration verte, probablement par oxydation (nous avons observé également cet effet avec des phénothiazines, et dans ce cas, aussi sur des colonnes de gel de silice). De la colonne d'alumine neutre on a pu isoler une petite quantité de produit F. 260–261°: c'est le dimère.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. KHODZHAeva, S. KAVUN, M. SAPOZHNIKOVA & I. EITINGON, Zh. Fiz. Khim. 40, (9), 2041 (1966).
  - [2] Russian J. physic. Chemistry 40 (9), 1101 (1966).
  - [3] Chem. Abstr. 66, 10302 Y (composé V) (1966).
  - [4] GOODYEAR C°, brevet anglais 356933 (1929); Chem. Abstr. 26 P, 5788<sup>4</sup> (1932); Chem. Zbl., 1932 I, 300.
  - [5] J. VAN ALLAN, G. REYNOLDS & R. ADEL, J. org. Chemistry 27, 1659 (1962).
  - [6] O. KYM, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2807 (1888).
  - [7] H. GURIEN, D. MALAREK & A. RACHLIN, J. heterocycl. Chemistry 3, 527 (1966); H. YALE & F. SOWINSKI, J. med. Chemistry 10, 1022 (1967).
  - [8] C. CANNON & G. SUTHERLAND, Spectrochim. Acta 4, 379 (1951).
  - [9] P. TALUKDAR & D. SHIRLEY, J. Amer. chem. Soc. 80, 3462 (1958).
  - [10] K. NAKANISHI, Infrared Adsorption Spectroscopy, p. 130, Holden-Day, Nankodo, San Francisco, Tokyo 1964.
  - [11] F. KEHRMANN & T. CHRISTOPOULOS, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 649 (1921).
  - [12] O. KYM, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2458 (1890).
  - [13] R. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, vol. 6, p. 722, John Wiley, Chapman-Hall, New York, London 1957.
  - [14] E. HOLZMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2056 (1888).
  - [15] J. HEBKY, J. KEJHA & M. KARÁSEK, Coll. czech. chem. Commun. 26, 1566 (1961).
  - [16] G. OLAH, Friedel-Crafts and Related Reactions vol. 1, p. 74, Interscience, J. Wiley, New York, London 1964.
  - [17] P. DE LA MARE, Aromatic Substitution, p. 179, Butterworths, London 1959; W. PRYOR, Mechanisms of Sulfur Reactions, pp. 124–125, McGraw Hill, Maidenhead, Berkshire, England 1962.
  - [18] O. KYM, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2466 (1890); F. KEHRMANN & J. DARDEL, *ibid.* 55, 2346 (1922); D. SHIRLEY & W. TATUM, J. Amer. chem. Soc. 81, 496 (1959).
  - [19] L. PESCI, Gazz. chim. ital. 46 I, 106 (1916), Chem. Zbl. 1916 I, 936.
  - [20] K. FRIES & F. KERKOW, Liebigs Ann. Chem. 427, 281 (1922).
-