

200. Bemerkungen zur Synthese von 5-Amino-*m*-xylol-2-sulfonsäure und 5-Amino-*m*-xylol-4-sulfonsäure

von Alfred Courtin und Hans-Rudolf von Tobel

Farbenforschung der Sandoz AG, Basel

(2. VIII. 77)

Some comments on the syntheses of 5-amino-*m*-xylene-2-sulfonic acid and 5-amino-*m*-xylene-4-sulfonic acid

Summary

Treatment of 5-amino-*m*-xylene (**1**) with oleum led to a 55:45 mixture of 5-amino-*m*-xylene-2-sulfonic acid (**2**) and 5-amino-*m*-xylene-4-sulfonic acid (**3**). The structure of both isomers was proven by reaction of sulfur dioxide with the diazonium chlorides derived from 2-amino-5-nitro-*m*-xylene (**5**) and 4-amino-5-nitro-*m*-xylene (**8**) giving 5-nitro-*m*-xylene-2-sulfonyl chloride (**6**) and 5-nitro-*m*-xylene-4-sulfonyl chloride (**9**) respectively, followed by hydrolyses to the corresponding sulfonic acids **7** and **10**, and final *Béchamp* reductions. The sulfonic acid **2** was also prepared by sulfonation of 5-acetylamino-*m*-xylene (**4**) to 5-acetylamino-*m*-xylene-2-sulfonic acid (**11**) and subsequent hydrolysis. A further procedure for the synthesis of **3** was sulfonation of 5-amino-2-chloro-*m*-xylene (**12**) - prepared by *Béchamp* reduction of 2-chloro-5-nitro-*m*-xylene (**13**) - or of 5-amino-2-bromo-*m*-xylene (**15**) - prepared by bromination of **4** and subsequent hydrolysis - to 5-amino-2-chloro-*m*-xylene-4-sulfonic acid (**16**) and 5-amino-2-bromo-*m*-xylene-4-sulfonic acid (**17**) respectively, followed by hydrogenolysis.

Synthesen der beiden von 5-Amino-*m*-xylol (**1**) herleitbaren Sulfonsäuren, 5-Amino-*m*-xylol-2-sulfonsäure (**2**) und 5-Amino-*m*-xylol-4-sulfonsäure (**3**), sind nicht bekannt. Einzig für 5-Acetylamino-*m*-xylol (**4**) ist die Reaktion mit Chlorsulfonsäure zu 5-Acetylamino-*m*-xylol-2-sulfonylchlorid beschrieben [1].

Bei der Reaktion von **1** mit Oleum wurde gemäss Dünnschichtchromatogramm vollständige Umsetzung unter Bildung zweier sulfonierter Produkte beobachtet. Das NMR.-Spektrum¹⁾ des isolierten Gemisches in einer Lösung von deuteriertem Natriumhydroxid in Deuteriumoxid zeigte bei 6,61 ppm ein einziges Signal für aromatische Protonen, sowie ein Signal bei 4,78 ppm für austauschbare Protonen und zwei Signale für Methylprotonen bei 2,57 ppm und 2,20 ppm. Unter der sich später bestätigenden Annahme, dass ein Gemisch der Säuren **2** und **3** vorlag, musste das Signal bei 2,57 ppm den Protonen der in *o*-Stellung zu einer Sulfonsäuregruppierung stehenden Methylgruppen und das Signal bei 2,20 ppm den Protonen der sich in

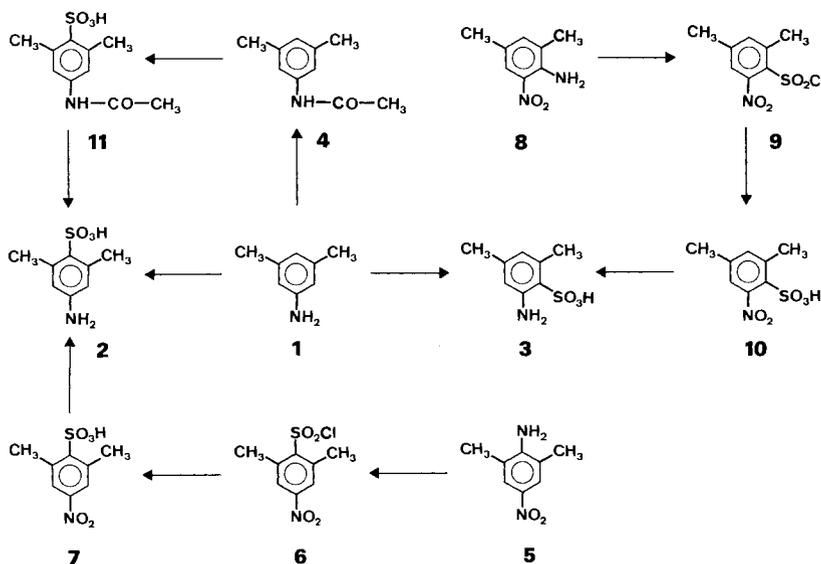
¹⁾ Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben; vgl. exper. Teil.

1-Stellung befindlichen Methylgruppe von **3** zugeordnet werden. Aus den Integrationen über den Signalen der Methylprotonen war eine Verteilung von **2** und **3** im Verhältnis 55:45 errechenbar.

Für die Auftrennung wurde die bekannte Beobachtung genutzt, dass sich aus alkalischen Lösungen von Gemischen sulfonierter Anilinderivate die Isomeren mit dem Sulfonsäure-Substituenten in *o*-Stellung zur Aminogruppe oft als Alkalisalze abtrennen lassen (vgl. z.B. [2]). Tatsächlich kristallisierte aus einer schwach alkalischen Lösung des Gemisches beim Einengen ein Präparat, das nach Umkristallisation in Wasser gemäss Dünnschichtchromatogramm einheitlich war und bezüglich Elementaranalyse und NMR.-Spektrum den Erwartungen für das Natriumsalz von **3** entsprach. Sobald im Dünnschichtchromatogramm der Mutterlauge dieses Natriumsalz nicht mehr festgestellt wurde, ergab Ansäuern eine einheitliche Verbindung, deren NMR.-Spektrum und Elementaranalyse gemäss den Vorstellungen für die Säure **2** waren.

Zwecks eines chemischen Beweises der Strukturen von **2** und **3** wurde auf die bereits früher [3] [4] erfolgreich angewandte *Sandmeyer*-artige Sulfonsäurechlorid-Synthese nach *Meerwein* [5] zurückgegriffen. Für die Synthese von **2** wurde das aus 2-Amino-5-nitro-*m*-xylole (**5**) [6] erhaltene Diazoniumchlorid mit Schwefeldioxid in Eisessig zum unbekanntem 5-Nitro-*m*-xylole-2-sulfonylchlorid (**6**) umgewandelt. Das daraus mittels alkalischer Hydrolyse herstellbare Kaliumsalz der 5-Nitro-*m*-xylole-2-sulfonsäure (**7**) ergab durch *Béchamp*-Reduktion ein mit der oben erwähnten Verbindung **2** identisches Produkt. Auch das zur Synthese von **3** benötigte 4-Amino-5-nitro-*m*-xylole (**8**) [7] [8] erbrachte in gleicher Weise 5-Nitro-*m*-xylole-4-sulfonylchlorid (**9**), das aber entgegen dem in der Literatur angegebenen Wert von 97° [9] einen Schmelzpunkt von 81–82° aufwies. Hydrolyse zum Natriumsalz

Schema 1



Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle beschriebenen Verbindungen ergaben stimmende Elementaranalysen. Die Smp. sind unkorrigiert. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien *Polygram* SIL G/UV₂₅₄; Identifizierung mit UV.-Licht von 254 nm; Fließmittel (v/v) für Verbindungen mit Sulfonsäuregruppen Benzol/Methanol/Pentan-1-ol/Toluol/Wasser 100:175:88:40:62 und für Verbindungen ohne Sulfonsäuregruppen Toluol/Aceton 4:1; Proben aus Sulfonierungsreaktionen müssen vor dem Auftragen neutralisiert werden. Die ¹H-NMR.-Spektren (Lösungsmittel in Klammern angegeben) sind mit *Varian* 60 MHz und *Varian* EM-360/60 MHz aufgenommen; δ -Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0 ppm).

5-Nitro-m-xylo-2-sulfonylchlorid (6). Zu einer Suspension von 41,5 g (0,25 mol) 2-Amino-5-nitro-*m*-xylo-1 (5) [6] in 150 ml 36proz. Salzsäure wird innert 30 Min. bei 0–5° eine Lösung von 18,75 g Natriumnitrit in 25 ml Wasser unter Rühren getropft. Nach weiterem Rühren während 60 Min. und Zusetzen einiger Tropfen Entschäumer wird die Diazoniumchlorid-Lösung durch eine vorgekühlte Nutsche filtriert. 200 ml mit Schwefeldioxid gesättigter Eisessig werden mit einer Lösung von 9 g Kupfer(II)-chlorid in 10 ml Wasser versetzt und dann wird die Diazoniumchlorid-Lösung unter gutem Rühren zugetropft (starke Stickstoffentwicklung). Nach 2 Std. Rühren bei RT. wird das ausgefallene Material abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und bei 45° i.V. getrocknet: 42,1 g (67,5%) Rohprodukt, Smp. 79–83°. Umkristallisation einer Probe in Tetrachlorkohlenstoff bringt analysenreines Material, Smp. 86–87°. - NMR. (CDCl₃): 8,10 (s, 2 H); 2,92 (s, 6 H).

5-Nitro-m-xylo-2-sulfonsäure (7, Kaliumsalz). 62,4 g (0,25 mol) 5-Nitro-*m*-xylo-2-sulfonylchlorid (6) werden zu einer Lösung von 45 g Kaliumhydroxid in 400 ml Wasser gegeben. Nach 5 Min. Sieden wird das Gemisch mit 10 g Entfärbungskohle versetzt, heiss filtriert, mit 30proz. Salzsäure auf pH 4,5 gebracht, im RV. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und auf 0° gekühlt. Das ausgefallene Material wird isoliert und bei 100° i.V. getrocknet: 59,2 g (88%) Rohprodukt. Analysenreines Produkt wird durch Umkristallisation in Wasser erhalten. - NMR. (D₂O): 7,65 (s, 2 H); 2,59 (s, 6 H).

5-Nitro-m-xylo-4-sulfonylchlorid (9). Beim Vorgehen analog der Synthese von 6 werden aus 41,5 g (0,25 mol) 4-Amino-5-nitro-*m*-xylo-1 (8) [7] [8] 48,8 g (78,2%) rohes 9 erhalten, Smp. 78–79°. Umkristallisation einer Probe in viel Tetrachlorkohlenstoff erbringt analysenreines Material, Smp. 81–82°. - NMR. (CDCl₃): 7,43 (1 H); 7,27 (1 H); 2,79 (s, 3 H); 2,48 (s, 3 H).

5-Nitro-m-xylo-4-sulfonsäure (10). Kaliumsalz: Beim Vorgehen analog der Herstellung von 7 liefern 62,4 g (0,25 mol) 5-Nitro-*m*-xylo-4-sulfonylchlorid (9) 42 g (62,4%) rohes Kaliumsalz von 10. Zweimalige Umkristallisation in Wasser erbringt analysenreines Material. - NMR. (D₂O): 7,19 (1 H); 7,10 (1 H); 2,58 (s, 3 H); 2,23 (s, 3 H). - Natriumsalz: 124,8 g (0,5 mol) 9 mit einer Lösung von 60 g Natriumhydroxid in 800 ml Wasser wie oben hydrolysiert ergeben 111,5 g (88,1%) rohes Natriumsalz von 10. Umkristallisation von 4 g in 6 ml Wasser bringt analysenreines Material. - NMR. (D₂O): 7,33 (1 H); 7,25 (1 H); 2,67 (s, 3 H); 2,30 (s, 3 H).

5-Acetylamino-m-xylo-2-sulfonsäure (11). Kaliumsalz: 200 g (1,22 mol) 5-Acetylamino-*m*-xylo-1 (4) [8] werden unter gutem Rühren innert 30 Min. bei max. 40° zu 375 ml 25proz. Oleum gegeben. Nach weiteren 30 Min. Rühren (Edukt nicht mehr nachweisbar) wird die Lösung auf ein Gemisch von 2000 g Eis und 250 g KCl gegossen. Das ausgefallene Material wird abgenutscht, mit 200 ml 10proz. Salzsäure gewaschen und in 2000 ml 20proz. Kaliumcarbonat-Lösung angerührt. Nach 60 Min. wird erneut abgenutscht und bei 60° i.V. getrocknet: 453,4 g salzhaltiges Rohprodukt. Dreimalige Umkristallisation einer Probe in Wasser führt zu analysenreinem Material. - NMR. ((CD₃)₂SO): 9,73 (1 H); 7,19 (s, 2 H); 2,53 (s, 6 H); 2,00 (s, 3 H). - Natriumsalz: Analoge Sulfonierung mit Fällung in 2000 g Eis und 500 g Natriumchlorid sowie Neutralisation durch Anrühren in 20proz. Natriumcarbonat-Lösung: 384,8 g salzhaltiges Rohprodukt. Zweimalige Umkristallisation einer Probe in Wasser führt zu analysenreinem Material. - NMR. ((CD₃)₂SO): 9,85 (1 H); 7,22 (s, 2 H); 2,52 (s, 6 H); 2,00 (s, 3 H).

5-Amino-2-chlor-m-xylo-1 (12). Hydrochlorid: 222,6 g (1,2 mol) 2-Chlor-5-nitro-*m*-xylo-1 (13) [11] [12] werden portionenweise in eine mit 300 g Eisenpulver, 1200 ml 95proz. Äthanol, 250 ml Wasser und 60 ml 30proz. Salzsäure durch Erhitzen während 30 Min. auf 80° vorbereitete *Béchamp*-Suspension eingetragen. Nach 3 Std. Rühren unter Rückfluss wird mit 80–100 g Na₂CO₃ brillantgelbalkalisch gestellt, das Gemisch heiss filtriert und der Rückstand mit 300 ml siedendem 95proz. Äthanol nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 250 ml 36proz. Salzsäure versetzt und auf 0–5° gekühlt. Das ausfallende Hydrochlorid wird isoliert und bei 80° i.V. getrocknet: 200 g (86,8%). Zur Analyse werden 5 g in einem Gemisch von 40 ml 95proz. Äthanol und 7,5 ml Wasser umkristallisiert. - NMR. (D₂O): 7,00 (s, 2 H); 4,64 (3 H); 2,22 (s, 6 H). - Freies Amin: Eine Suspension von 200 g rohem Hydrochlorid in 500 ml Wasser

und 250 ml 95proz. Äthanol wird durch Zutropfen von 100-120 ml 30proz. NaOH-Lösung auf pH 8,2 gestellt. Nach Kühlen auf 0-5° wird das ausgefallene Amin isoliert und über Phosphorpentoxid i.V. getrocknet: 159 g (85,2%), Smp. 58-59°. Umkristallisation von 10 g in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 25 ml Wasser führt zu analysenreinem Material, Smp. 59-60°. - NMR. (CDCl₃): 6,42 (s, 2 H); 3,52 (2 H); 2,27 (s, 6 H).

5-Amino-2-chlor-m-xylo-4-sulfonsäure (**16**, Natriumsalz). 38,9 g (0,25 mol) 5-Amino-2-chlor-m-xylo (**12**) werden zu 100 ml 25proz. Oleum gegeben. Das Gemisch wird 1 Std. auf 60° erwärmt (kein Edukt mehr nachweisbar), dann auf 600 g Eis gegossen und mit 140 g NaCl versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wird isoliert und mit 200 ml Wasser erneut angerührt. Diese Suspension wird mittels 280-320 ml 20proz. Na₂CO₃-Lösung auf pH 8,5 gestellt und mit 160 g NaCl versetzt. Das ausgefallene Material wird isoliert und bei 80° i.V. getrocknet: 66,1 g, Titer (Spektrophotometer) 93,1% (Ausbeute 95,6%). Umkristallisation von 1 g in 10 ml Wasser bringt analysenreines Material. - NMR. (D₂O): 6,63 (s, 1 H); 4,78 (2 H); 2,79 (s, 3 H); 2,20 (s, 3 H).

5-Acetylamino-2-brom-m-xylo (**14**). Eine Suspension von 163 g (1 mol) 5-Acetylamino-m-xylo (**4**) in 750 ml Eisessig wird unter gutem Rühren innert 90 Min. mit einer Lösung von 160 g Brom in 150 ml Eisessig versetzt. Das mit der Zeit dickflüssig werdende Gemisch wird über Nacht gerührt und dann auf 1500 g Eis gegossen. Das ausgefallene Material wird abgenutscht, 2mal mit je 300 ml Eiswasser gewaschen und bei 60° i.V. getrocknet: 227,2 g (93,9%), Smp. 170-174°. Zweimalige Umkristallisation in 95proz. Äthanol bringt analysenreines Produkt, Smp. 179-180°. - NMR. ((CD₃)₂SO): 10,18 (1 H); 7,37 (s, 2 H); 2,31 (s, 6 H); 2,03 (s, 3 H).

5-Amino-2-brom-m-xylo (**15**). 242 g (1 mol) 5-Acetylamino-2-brom-m-xylo (**14**) werden in einem Gemisch von 500 ml 95proz. Äthanol, 750 ml Wasser und 250 ml 36proz. Salzsäure 4 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Erkalten wird durch Zutropfen von 350-375 ml 30proz. NaOH-Lösung auf pH 7,5 gestellt, dann das ausgefallene Material isoliert und bei 20° i.V. über Phosphorpentoxid getrocknet: 197,6 g (98,8%), Smp. 71-74°. Umkristallisation von 10 g in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 25 ml Wasser führt zu analysenreinem Material, Smp. 73-74°. - NMR. (CDCl₃): 6,47 (s, 2 H); 3,53 (2 H); 2,36 (s, 6 H).

5-Amino-2-brom-m-xylo-4-sulfonsäure (**17**, Natriumsalz). Analog der Synthese von **16** werden aus 50 g (0,25 mol) 5-Amino-2-brom-m-xylo (**15**) 72,4 g Produkt mit einem Titer von 94% (Spektrophotometer) erhalten (Ausbeute 97,2%). Umkristallisation von 1 g in 15 ml Wasser ergibt analysenreines Material. - NMR. ((CD₃)₂SO): 6,35 (s, 1 H); 6,03 (2 H); 2,58 (s, 3 H); 2,15 (s, 3 H).

5-Amino-m-xylo-2-sulfonsäure (**2**) und *5-Amino-m-xylo-4-sulfonsäure* (**3**) durch Sulfonierung von *5-Amino-m-xylo* (**1**). 121 g (1 mol) **1** werden innert 30 Min. zu 400 ml 25proz. Oleum getropft, wobei die Temperatur auf 100-110° ansteigt. Nach 60 Min. Rühren (kein Edukt mehr nachweisbar) wird auf 1200 g Eis gegossen, 340 g NaCl zugefügt und noch 45 Min. bei 5-10° gerührt. Das ausgefallene Material wird abgenutscht, mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und bei 80° i.V. getrocknet: 336 g rohes Gemisch von **2** und **3** mit einem Nitrittiter von 49,8% (Ausbeute 83,2%).

323 g dieses Materials, entsprechend 160,8 g (0,8 mol) salzfreiem Gemisch, werden in 1200 ml Wasser angerührt und durch Zutropfen von 30proz. NaOH-Lösung bis pH 8,7 gelöst. Nach Einengen im RV. auf 600-650 ml und Kühlen auf 0° wird das auskristallisierte Produkt abgenutscht, mit 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und bei 80° i.V. getrocknet: 82,2 g Natriumsalz von **3**, Nitrittiter 88,5% (Ausbeute 40,9%). Analysenreines Material wird durch Umkristallisation von 2 g in 5 ml Wasser erhalten. - NMR. (D₂O): 6,61 (2 H); 4,78 (2 H); 2,57 (s, 3 H); 2,20 (s, 3 H). NMR. ((CD₃)₂SO): 6,28 (1 H); 6,13 (1 H); 5,98 (2 H); 2,43 (s, 3 H); 2,07 (s, 3 H).

Falls im obigen Filtrat dünnschichtchromatographisch **3** noch nachweisbar ist, muss durch erneutes Einengen eine zweite Fraktion isoliert werden, usw. Sobald kein **3** mehr feststellbar ist, wird **2** durch Zutropfen von 25-30 ml 30proz. Salzsäure auf pH 1,5-2,0 und Kühlen auf 5° gefällt, abgenutscht und bei 100° i.V. getrocknet: 93,5 g **2**, Nitrittiter 85,5% (Ausbeute 49,7%). Analysenreines Material wird durch Lösen in wässriger Na₂CO₃-Lösung und Wiederausfällen mittels Salzsäure erhalten. - NMR. (D₂O + NaOD): 6,61 (s, 2 H); 4,78 (3 H); 2,58 (s, 6 H).

5-Amino-m-xylo-2-sulfonsäure (**2**) durch Reduktion von *5-Nitro-m-xylo-2-sulfonsäure* (**7**). 67,3 g (0,25 mol) Kaliumsalz von **7** werden bei 90-95° portionenweise zu einer aus 100 g Eisenpulver, 500 ml Wasser und 50 ml 30proz. Salzsäure bestehenden und durch Erhitzen während 30 Min auf 90° bereiteten *Béchamp*-Suspension gegeben (exotherme Reaktion). Nach 3 Std. Rühren unter Rückfluss wird durch Zutropfen von 125-135 ml 20proz. Na₂CO₃-Lösung brillantgelblich gestellt, heiss filtriert und das Filtrat unter Kühlen auf 0-5° mit 15-20 ml 30proz. Salzsäure auf pH 2 angesäuert. Das

ausgefallene Produkt wird isoliert und bei 100° i.V. getrocknet. 35,5 g mit einem Nitrittiter von 94% (Ausbeute 66,4%).

5-Amino-m-xylol-2-sulfonsäure (2) durch Hydrolyse von 5-Acetylamino-m-xylol-2-sulfonsäure (11). Ein Gemisch von 1000 ml Wasser, 500 ml 36proz. Salzsäure und 631 g rohem Natriumsalz von **11** (aus 326 g (2 mol) 5-Acetylamino-m-xylol (**4**) erhalten) wird 15 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf 5-10° wird das ausgefallene Material isoliert und bei 100° i.V. getrocknet: 299,5 g, Nitrittiter 89% (Ausbeute 66,3% bezogen auf eingesetztes **4**).

5-Amino-m-xylol-4-sulfonsäure (3, Natriumsalz) durch Reduktion von 5-Nitro-m-xylol-4-sulfonsäure (10). Analog der Reduktion von 5-Nitro-m-xylol-2-sulfonsäure (**7**) zu **2** werden 63,3 g (0,25 mol) Natriumsalz von **10** nach *Béchamp* reduziert. Nach der Klärfiltration wird der Rückstand mit 100 ml siedender 2proz. Na₂CO₃-Lösung nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im RV. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Kühlen auf 0° wird das ausgefallene Material isoliert und bei 100° i.V. getrocknet: 38,2 g Natriumsalz von **3**, Nitrittiter 98% (Ausbeute 67,1%).

5-Amino-m-xylol-4-sulfonsäure (3, Natriumsalz) durch Enthalogenerung von 5-Amino-2-chlor-m-xylol-4-sulfonsäure (16). Die 60 g (0,233 mol) reinem Natriumsalz von **16** entsprechende Menge Rohprodukt wird zusammen mit 10 g 10proz. Pd/C in einer Lösung von 48 g wasserfreiem Na₂CO₃ in 800 ml Wasser suspendiert und erschöpfend hydriert (Verbrauch von 6,2 l Wasserstoff bei leicht exothermer Reaktion innert 3 Std.). Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Einengen im RV. bis zur beginnenden Kristallisation wird das Filtrat auf 0-5° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird isoliert und bei 100° i.V. getrocknet: 39,7 g Natriumsalz von **3**, Nitrittiter 86,5% (Ausbeute 66,1%).

5-Amino-m-xylol-4-sulfonsäure (3, Natriumsalz) durch Enthalogenerung von 5-Amino-2-brom-m-xylol-4-sulfonsäure (17). Analog der Enthalogenerung von **16** werden unter Aufnahme von 9,8 l Wasserstoff aus der 123,5 g (0,41 mol) reinem Natriumsalz von **17** entsprechenden Menge Rohmaterial 66,6 g Natriumsalz von **3**, Nitrittiter 84% (Ausbeute 61,2%), erhalten.

Dank gebührt Herrn *Peter Bolliger* für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche sowie den Herren Drs. *James Runyon* und *Gilbert Fahrni* für Unterstützung bei der Abfassung des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. Bolssens, J. A. C. T. Browsers, J. H. Choufoer, A. Kats, P. E. Verkade & B. M. Webster*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 819 (1954).
- [2] DRP. 629653 (1934).
- [3] *A. Courtin & H. R. von Tobel*, Helv. 60, 19 (1977).
- [4] *A. Courtin*, Helv. 59, 379 (1976).
- [5] *H. Meerwein, G. Dittmar, R. Göllner, K. Hafner, F. Mensch & O. Steinfort*, Chem. Ber. 90, 841 (1957).
- [6] *B. M. Webster*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 809 (1954).
- [7] *A. W. Hofmann*, Ber. deutsch. chem. Ges. 9, 1292 (1876); *E. Wroblewsky*, Liebigs Ann. Chem. 207, 91 (1881); *E. Noelting & S. Forel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 2668 (1885); *A. Thöl*, ibid. 18, 359 (1885); *S. Gabriel & R. Stelzner*, ibid. 29, 303 (1896); *C. Willgerodt & F. Schmierer*, ibid. 38, 1472 (1905); *J. J. Blanksma*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 165 (1906); *P. Jakobson*, Liebigs Ann. Chem. 427, 142 (1922); *H. Brückner*, Angew. Chem. 41, 955 (1928); *P. Karrer & F. M. Strong*, Helv. 18, 1343 (1935); *G. van Kleef*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 765 (1936); *W. E. Parham & R. W. Strassburg*, J. org. Chemistry 26, 4749 (1961).
- [8] *A. van Loon, P. E. Verkade & B. M. Webster*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 977 (1960); *H. L. Haller, E. Q. Adams & T. Wherry*, J. Amer. chem. Soc. 42, 1840 (1920).
- [9] *A. Claus & E. Schmidt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1418 (1886).
- [10] USP. 1930752 (1932). *B. Staskun*, J. org. Chemistry 39, 3494 (1974).
- [11] DOS. 2336407 (1972).
- [12] DOS. 2149645 (1970).
- [13] *G. Tomaszewski*, J. prakt. Chem. 305, 168 (1966).