

Methylthiomethylierung von Anilinen und Phenolen, 3. Mitt.^{1, 2}:

Darstellung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden

Von

P. Claus und W. Vycudilik

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 24. Oktober 1969)

Aus Anilinen, die im aromatischen Ring mit CH_3 , CH_3SCH_2 , CH_3O , Cl , Br oder NO_2 substituiert sind, und Sulfoxiden wird in Anwesenheit von P_4O_{10} und Triäthylamin eine Reihe von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden erhalten. Diese Reihe umfaßt Verbindungen mit CH_3 -, C_2H_5 - und $-(\text{CH}_2)_4$ -Gruppen am Schwefelatom. Das Sulfimid aus Mesidin lagert sich — formal analog zu einer *Sommelet*—*Hauser*-Umlagerung — zum 2,4,6-Trimethyl-2-methylthiomethylcyclohexa-3,5-dien-1-imin um.

Methylthiomethylation of Anilines and Phenols, III: Preparation of N-Aryl-S,S-dialkylsulfimides

The synthesis of a number of N-aryl-S,S-dialkylsulfimides by reaction of anilines with sulfoxides in presence of P_4O_{10} and triethylamine is given. This series includes compounds with CH_3 -, CH_3SCH_2 -, CH_3O -, Cl -, Br - and nitro-groups attached to the aromatic nucleus, resp., and with CH_3 -, C_2H_5 - or $-(\text{CH}_2)_4$ -groups on the sulfur atom. The sulfimide obtained from mesidine is rearranged in formal analogy to a *Sommelet*—*Hauser* rearrangement to 2,4,6-trimethyl-2-methylthio-methylcyclohexa-3,5-dien-1-imine.

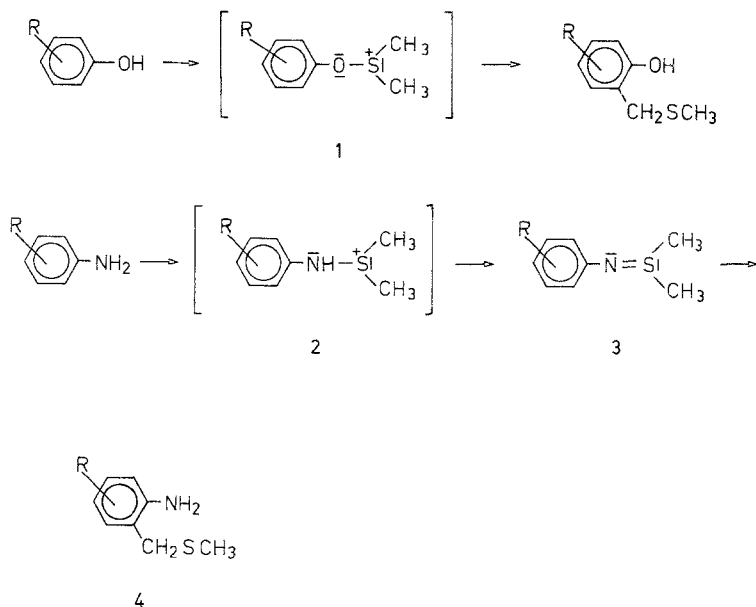
Kürzlich beschrieben wir erstmals o-Methylthiomethylierungen von Anilinen (Einführung von CH_3SCH_2 -Gruppen in freie o-Stellungen zur Aminogruppe eines Anilins) durch Umsetzung mit Dimethylsulfoxid (*DMSO*) in Gegenwart von P_4O_{10} und Triäthylamin². Die verwandten Umsetzungen mit Phenolen^{3, 1} (s. auch weitere Literaturangaben in¹) werden als Einstufenreaktionen durchgeführt, wobei angenommen wird, daß als Zwischenstufen Phenoxysulfoniumionen (**1**) gebildet werden³, die aber direkt bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Bei der Umsetzung mit Anilinen kann sich die zu **1** isoelektronische Zwischenstufe **2**

¹ Als 1. Mitt. soll gelten: P. Claus, Mh. Chem. **99**, 1034 (1968).

² 2. Mitt.: P. Claus und W. Vycudilik, Tetrahedron Letters **1968**, 3607.

³ M. G. Burdon und J. G. Moffatt, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4656 (1965); **88**, 5855 (1966); **89**, 4725 (1967).

durch Protonabspaltung zu einem elektroneutralen N-Aryl-S,S-dialkylsulfimid (**3**)⁴ stabilisieren. Diese Sulfimide **3** können als in reinem Zustand gut kristallisierende, bei Abwesenheit von hydrolysierenden Lösungsmitteln und unterhalb Zimmertemperatur beständige Verbindungen isoliert werden. In dieser Arbeit soll ihre Darstellung näher beschrieben werden.



N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide (**3**) wurden bisher noch nicht beschrieben. Darüber hinaus ist über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Sulfimiden der allgemeinen Formel $R-N=SR_2'$ noch relativ wenig bekannt⁵. Bis vor wenigen Jahren waren die schon lange bekannten N-Arylsulfonylsulfimide⁶ und einige wenige N-Acylsulfimide⁷, also durchwegs Derivate mit stark elektronenanziehenden Gruppen am Stickstoff, die einzigen bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse. Inzwischen wurde eine Reihe von N-Aryl- bzw. N-Alkyl-S,S-dihalogensulfimiden^{8, 9} beschrieben; an N-Arylsulfimiden waren bisher außer den erwähnten S,S-Di-

⁴ „Nomenclature of Org. Chemistry“, Regel C-633, Butterworths (London) 1965.

⁵ A. W. Johnson, „Ylid Chemistry“, S. 358, Academic Press, 1966.

⁶ F. G. Mann und W. J. Pope, J. Chem. Soc. [London] **121**, 1052 (1922).

⁷ D. S. Tarbell und C. Weaver, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2939 (1941).

⁸ W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 551 (1959); B. Cohen und A. G. McDiarmid, Angew. Chem. **75**, 207 (1963).

⁹ E. S. Levchenko und L. N. Markovskii, J. Org. Chim. [russ.] **2**, 1524 (1966).

halogensulfimiden nur ein S,S-Dimethoxyderivat und das nur im Gemisch mit anderen Produkten erhaltene N-Phenyl-S,S-diphenylsulfimid bekannt⁸. Über die Darstellung von N-unsubstituierten S,S-Dialkylsulfimiden wurde vor wenigen Jahren von Appel und Mitarb.¹⁰ berichtet. Formal mit den hier beschriebenen Sulfimiden verwandt sind die in den letzten Jahren insbesondere von Kresze und Mitarb.¹¹ untersuchten N-Sulfinylaniline, welche ebenfalls ein Aryl—N—S-Bindungssystem enthalten.

Der Verbindungstyp 3 verdient aus verschiedenen Gründen erhöhtes Interesse. Die verwandten P-analogen Alkyl- bzw. Arylphosphinphenylimine (Phenyliminophosphorane) bildeten bereits den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen¹². Wenig ist bekannt über die exakte Natur der SN-Bindung in Sulfimiden, über die Stärke der in Analogie zur SO-Bindung in Sulfoxiden angenommenen und auch teilweise experimentell bestätigten¹³ $\pi\pi$ - $d\pi$ -Bindung sowie über die Konjugationsfähigkeit der SN-Doppelbindung. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Fähigkeit der N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide, sich in hohen Ausbeuten zu o-Methylthiomethylanilinen (4) umzulagern; diese Umlagerung entspricht formal und auch in ihrem Charakter als basenkatalysierte Umlagerung der *Sommelet—Hauser*-Umlagerung¹⁴ von quartären Benzylammonium- bzw. Benzoldimethylsulfoniumionen und bietet damit auch eine experimentell gesicherte Parallele zu der von Burdon und Moffatt³ angenommenen Umlagerung von Phenoxysulfoniumionen (1) zu o-Methylthiomethylphenolen.

Zur Darstellung von N-Aryl-S,S-dialkylsulfimiden

Die Synthese der N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide folgt einer für die Darstellung der stabileren Arylsulfonylsulfimide benützten Methode; die Kondensation von Arylsulfonamiden mit Sulfoxiden unter der Einwirkung von P_4O_{10} zu Arylsulfonylsulfimiden ist seit langem bekannt⁶, und auch ihre Modifikation durch Zugabe von Triäthylamin wurde bei der Synthese von Arylsulfonylsulfimiden schon angewandt¹⁵. Die exo-

¹⁰ R. Appel, W. Büchner und E. Guth, Ann. Chem. **618**, 53 (1958); R. Appel und W. Büchner, Angew. Chem. **71**, 701 (1959); Chem. Ber. **95**, 849, 855 (1962).

¹¹ G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, Angew. Chem. **74**, 135 (1962).

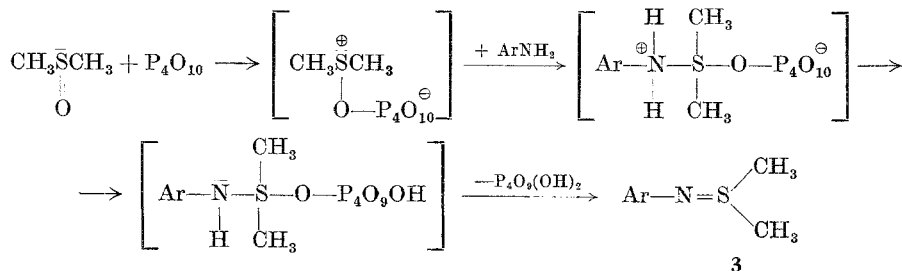
¹² H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta **2**, 635 (1919); L. Horner und H. Oediger, Ann. Chem. **627**, 142 (1959); A. W. Johnson, „Ylid Chemistry“, S. 217, Academic Press, 1966.

¹³ A. Kucsman, I. Kapovits und F. Ruff, Tetrahedron **22**, 1575 (1966); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **50**, 325 (1966); A. Kucsman, A. Kalman und I. Kapovits, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **53**, 97 (1967).

¹⁴ C. R. Hauser, S. W. Kantor und P. H. Weinheimer, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4122 (1951).

¹⁵ J. Day und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4398 (1965).

therme Reaktion zwischen *DMSO* und P_4O_{10} ist im Detail noch nicht geklärt. Es ist bekannt, daß Gemische von *DMSO* und P_4O_{10} ein sehr ähnliches reaktives Verhalten zeigen wie einige andere, in den letzten Jahren bekanntgewordene Reaktionsgemische von *DMSO* und „aktivierenden“ Agentien, wie Dicyclohexylcarbodiimid³, Essigsäureanhydrid^{1, 16, 17}, SO_3 ¹⁸ oder Arylcyanate¹⁹. Wie mit diesen Reaktionsgemischen wurden auch mit Gemischen von *DMSO* und P_4O_{10} Oxydationen von Alkoholen (Kohlehydraten)²⁰ und Methylthiomethylierungen von Phenolen¹⁷ beobachtet. Diese Parallelen berechtigen zur Annahme, daß bei der Reaktion zwischen *DMSO* und P_4O_{10} ähnliche Dimethylsulfonium-Zwischenstufen durchlaufen werden, wie dies für die anderen Reaktionen zwischen *DMSO* und „aktivierenden“ Agentien sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.



Die optimale Führung der exothermen Umsetzung von Anilinen mit *DMSO*— P_4O_{10} erfordert eine entsprechende Regelung der Reaktionstemperatur, was durch tropfenweise Zugabe des *DMSO* bzw. anschließend des Triäthylamins zur Suspension von P_4O_{10} in der CHCl_3 -Lösung des betreffenden Anilins erreicht werden kann. Eine Beschränkung der Ansatzgröße scheint dadurch jedoch nicht gegeben zu sein: Ansätze mit Ausbeuten von 50—100 g Sulfimid konnten in günstig gelegenen Fällen, die experimentell entsprechend ausgearbeitet waren, ohne größere Schwierigkeiten bewältigt werden. Eine Beschränkung der Darstellung von Sulfimiden (3) mittels der hier beschriebenen Methode liegt weit mehr in der erhöhten Reaktivität mancher Derivate. In günstigen Fällen (z. B. bei der Umsetzung von p-Chloranilin) liegt die chromatographisch feststellbare Ausbeute an S,S-Dimethylsulfimid bei nahezu 100% d. Th. Die Reaktivität und das Löslichkeitsverhalten der Sulfimide ermöglichen es aber nur in optimalen Fällen, sie in ähnlichen Ausbeuten auch zu isolieren; meist gelingt es schon nicht, sie bereits im Reaktionsgemisch frei von Ausgangsmaterial bzw. umgelagertem Produkt (o-Methylthiomethylanilin, 4) zu erhalten. Andere

¹⁶ J. D. Albright und L. Goldman, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4214 (1965).

¹⁷ Y. Hayashi und R. Oda, J. Org. Chem. **32**, 457 (1967).

¹⁸ J. R. Parikh und W. E. v. Doering, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4651 (1967).

¹⁹ D. Martin und H. J. Niclas, Chem. Ber. **102**, 31 (1969).

²⁰ K. Onodera, S. Hirano und N. Kashimura, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4651 (1967).

„aktivierende“ Agentien erwiesen sich als weitgehend ungeeignet. Die Bedingungen der Umsetzungen mit *DMSO*—Dicyclohexylcarbodiimid— H_3PO_4 dürften zu heftig und unkontrollierbar sein; Essigsäureanhydrid führt rasch zur Acetylierung des Anilins, und auch bei der Umsetzung mit *DMSO*— SO_3 dürfte das Anilin mit *DMSO* um das SO_3 konkurrieren.

Ein Problem bei der Darstellung der Sulfimide **3** bildet ihre schonende Isolierung aus dem Reaktionsgemisch. Obwohl die reinen Sulfimide thermisch relativ stabil sind (sie sind im Eiskasten monatelang haltbar und können in manchen Fällen sogar bei Betriebstemperaturen von 200° fast unzersetzt gaschromatographiert werden), führt jegliches Erhitzen (Abdampfen) der nach der Umsetzung erhaltenen Lösungen zu Komplikationen; hydrolytische Einflüsse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren müssen sorgfältig vermieden werden. Das den Sulfoxiden ähnliche Löslichkeitsverhalten (relativ hohe Löslichkeit in wäßrigen Medien) erschwert vor allem die Abtrennung von nicht umgesetztem *DMSO*. Dennoch ermöglicht in vielen Fällen die gute Kristallisationstendenz und die geringe Löslichkeit in Äther bei tiefen Temperaturen Ausbeuten an genügend reinem Produkt, die zwischen 50 und 85% d. Th. liegen. In jedem Fall dürfte die Isolierung einzelner Sulfimide eine gewisse Variation der Aufarbeitungsbedingungen, abhängig von der Substitution am Ring, erfordern.

Versuche, bei der Darstellung der Umlagerungsprodukte, der o-Methylthiomethylaniline **4**, die Isolierung von **3** zu umgehen, dieses also gleich im Reaktionsgemisch umzulagern, verliefen trotz weitgehender Variation der Bedingungen unbefriedigend. Die Ausbeute an **4** war immer niedriger als bei zweistufiger Vorgangsweise (nach Isolierung von **3**). Über die Umlagerung der Sulfimide **3** soll später ausführlicher berichtet werden.

Die Variation der Substituenten am aromatischen Ring unterliegt infolge der Reaktivität der Sulfimide einigen Beschränkungen. Die Umsetzung mit o-Nitro- bzw. 2,4-Dinitroanilin lieferte nicht die entsprechenden Sulfimide; Schwierigkeiten gab es auch bei der Darstellung von N-2,4,6-Tribromphenyl-S,S-dimethylsulfimid, welches nur bei Umsetzung ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels (CHCl_3) isoliert werden konnte.

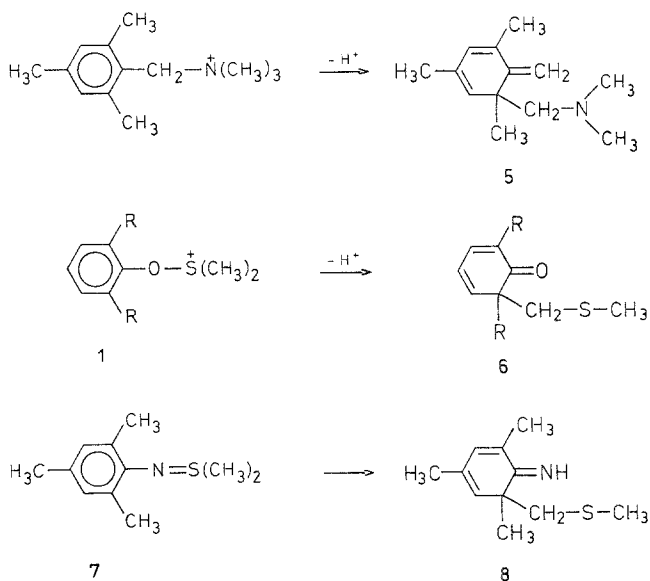
Nähere Angaben über die von uns dargestellten Sulfimide findet man in der Tabelle; in einigen Fällen konnte wohl die Bildung des Sulfimids dünnschichtchromatographisch festgestellt werden, doch ergaben sich Schwierigkeiten bei der Isolierung.

An Stelle von Dimethylsulfoxid haben wir auch andere aliphatische Sulfoxide eingesetzt, und zwar Diäthylsulfoxid bzw. das cyclische Tetramethylsulfoxid (Tab.).

Versuche, auf dem geschilderten Weg auch S,S-Diarylsulfimide darzustellen, sind im Gange.

Sulfimide mit besetzten o-Stellungen waren für die Untersuchung des Mechanismus der Umlagerung zu o-Methylthiomethylanilinen von besonderem Interesse. Bei der *Sommelet*—*Hauser*-Umlagerung von

2,4,6-Trimethylbenzyl-trimethylammoniumsalzen konnte 1-*exo*-Methylen-2,4,6-trimethyl-2-dimethylaminomethyl-cyclohexa-3,5-dien (5) isoliert werden¹⁴; bei Umsetzungen von o,o'-disubstituierten Phenolen mit *DMSO* wurden methylthiomethyl-substituierte Cyclohexa-3,5-dien-1-one (6) isoliert^{3, 21}, wobei allerdings die angenommene Zwischenstufe 1 nicht bewiesen ist. Formuliert man die Umlagerung von Sulfimiden (3) zu o-Methylthiomethylanilinen (4) analog, so hat bei besetzten o-Stellungen das entstehende Cyclohexadienimin ebenfalls nicht mehr die Möglichkeit, sich durch Protonabspaltung und Rearomatisierung zu stabilisieren. Es gelang nun auch, bei der Umlagerung von N-2,4,6-Trimethylphenyl-S,S-dimethylsulfimid (7) das erwartete, außerordentlich hydrolyse-empfindliche 2,4,6-Trimethyl-2-methylthiomethyl-cyclohexa-3,5-dien-1-imin (8) zu isolieren und durch Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums zu identifizieren. Auch darüber soll in einer späteren Arbeit ausführlicher berichtet werden.



Kürzlich wurden uns Versuche über Umsetzungen von Tosylaniliden mit *DMSO* und Dicyclohexylcarbodiimid bekannt²², welche ohne Isolierung oder Nachweis von 1-analogen Zwischenstufen o-methylthiomethylierte Tosylanilide ergaben.

²¹ P. Claus, in Vorbereitung.

²² J. G. Moffatt, in: Quart. Rep. on Sulfur Chem., **3**, Nr. 2 (1968), S. 95: Proceedings of the Intra-Science Symposium on Dimethyl Sulfoxide, December 1 (1967).

Die Charakterisierung der N-Aryl-S,S-dimethylsulfimide erfolgte durch IR-, UV- und ^1H -NMR-Spektren. Elementaranalysen sind kaum zielführend, da bei den meisten Sulfimiden Analysenreinheit nur mit fraglichem Erfolg und jeweils großen Substanzverlusten erreichbar ist. Die spektralen Daten lassen jedoch keinen Zweifel an der angenommenen Struktur offen. Eine ausführliche Diskussion der spektralen Daten wird in der anschließenden Arbeit gegeben²³.

Tabelle 1. Dargestellte N-Aryl-S,S-dialkylsulfimide
 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{SR}_2'$

Substituenten R	R'	Ausbeuten a^*	b^{**}	Schmp., °C	Reaktions- dauer***	Umkrist. aus
2-Cl	CH_3	80	60	58—60	6	Äther—Hexan
3-Cl	CH_3	83	67	50—52	10	Äther—Hexan
4-Cl	CH_3	85	53	64—66	12	Äther—Hexan
4-Cl	C_2H_5	41,5		<—20	24	Äther—Hexan
4-Cl†	$-\text{CH}_2\text{CH}_2$		20	88—95	8	Äther
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2$					
4-Br	CH_3	45	38	72—74	8	Äther—Hexan
2- CH_3	CH_3	95	67	Raumtemp.	6	Äther—Hexan
4- CH_3	CH_3	61	26	45	2	Äther—Hexan
3- NO_2	CH_3		37	96—98	24	Äther—Hexan
4- NO_2	CH_3		35	148—151	24	Benzol—Ligroin
2- CH_3 -4-Cl	CH_3	72	42	52—54	6	Äther
2- CH_3 -4-Br	CH_3		82	47—49	10	Äther
2,4,6-tri-Br	CH_3		27	78—80	24	Äther
2,4,6-tri- CH_3	CH_3	81	56	30—35	5	Hexan
2- CH_3 -4-Cl-						
6- CH_3SCH_2	CH_3	72		Öl	24	Äther—Hexan††
4- CH_3O †	CH_3		20	35—40	10	Äther— CHCl_3
(unsubstituiert)	CH_3	47		Öl	12	Äther—Hexan††
2,3-Benzo	CH_3	72	25	76—79	3	Äther—Hexan

* In % d. Th. (Rohausb.).

** Ausb. an Schmp.-reinem Produkt.

*** Stdn.; nach beendeter Zugabe von Triäthylamin.

† Dargestellt von W. Rieder.

†† Als Öl umgefällt; konnte auch bei tiefen Temperaturen nicht kristallisiert werden.

Experimenteller Teil

Reagentien

Dimethylsulfoxid wurde im Vak. destilliert (dabei wurde die erste Fraktion verworfen), über eine Molekularsieb-A 4 -Säule geschickt und über CaH_2 aufbewahrt. Chloroform wurde durch Rühren über P_4O_{10} getrocknet. P_4O_{10}

²³ P. Claus und W. Vycudilik, Mh. Chem. **101**, 405 (1970).

und *Triäthylamin* wurden als Merck-Reagentien eingesetzt. Die eingesetzten Aniline waren schmelzpunktsrein (Umkristallisation oder Vakuumdestillation).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine allgemeine Arbeitsweise kann für alle in der Tab. angeführten Sulfimide angegeben werden. Unterschiede ergeben sich in der Reaktionsdauer (s. Tab.) und in der Aufarbeitung bei der Kristallisation oder Fällung als Öl, die von Fall zu Fall etwas variiert werden muß. Die Reaktionsdauer wird im Einzelfall am besten durch chromatographische Kontrolle (Entnahme einer geringen Menge der Reaktionslösung, die, wie unten beschrieben, auf wäßr. NaOH gegossen und mit Äther extrahiert wird) bestimmt. Die in der Tab. angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf die nebenstehend angeführten Ausbeuten an chromatographisch und ^1H -NMR-reinem Produkt und stellen meist die höchsten beobachteten Schmelzpunkte dar; in Einzelfällen konnten bei weitergehender Reinigung auch höhere Schmelzpunkte beobachtet werden, andererseits konnten bei anderen Ansätzen die angeführten Schmelzpunkte nicht erreicht werden. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimal; die Reaktionsumsätze liegen in jedem Fall weitaus höher, wie durch Chromatographie und ^1H -NMR-Analyse von Rohprodukten festgestellt werden kann.

Im Schliffkolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wird das betreffende Anilin in trockenem (alkoholfreiem) CHCl_3 gelöst (0,1 Mol Anilin in etwa 100 ml CHCl_3), P_4O_{10} (25 g pro 0,1 Mol Anilin) unter Feuchtigkeitsausschluß rasch suspendiert und die Mischung mittels Magnetrührung intensiv gerührt. Die Zugabe von absol. *DMSO* und anschließend Triäthylamin kann so erfolgen, daß die beiden Reagentien in einem in den Tropftrichter gegeben werden; Triäthylamin, welches mit *DMSO* nur beschränkt mischbar ist, bildet die obere Phase (25 ml *DMSO* und 20 g Triäthylamin pro 0,1 Mol Anilin; die angegebenen Ausgangsmengen sind in gewissen Grenzen variabel). Durch Regelung der Zugabegeschwindigkeit hält man die Reaktionstemp. während der Zugabezeit auf etwa 35–40°, aber möglichst nicht höher. Nach der Zugabe von *DMSO* und Triäthylamin, während der sich die Viskosität der Mischung oft beträchtlich ändert, wird die Reaktionslösung bei Zimmertemp. weitergerührt (s. Tab.). Nach beendeter Reaktion wird die Mischung unter Rühren in eisgekühlte wäßr. NaOH (Überschuß gegenüber eingesetztem P_4O_{10}) gegossen, und zwar so, daß die Temp. nicht über 10° steigt. Die wäßr. Phase wird einige Male mit CHCl_3 extrahiert (die Volumina wäßr. Phasen sollen möglichst nicht zu groß werden, da Sulfimide in ihnen beträchtlich löslich sind). Allfällig auftretende Emulsionen oder Niederschläge können durch Zentrifugieren beseitigt werden. Die vereinigten CHCl_3 -Phasen werden 2- bis 3mal mit H_2O rückextrahiert (zur Entfernung von überschüss. *DMSO*), über MgSO_4 oder besser durch Ausfrieren getrocknet und im Vak. bei Zimmertemp. am Rotavapor möglichst weitgehend von CHCl_3 und Triäthylamin befreit. Der Rückstand, der in manchen Fällen bereits kristallisiert, wird in Äther aufgenommen und das Sulfimid bei tiefen Temperaturen (Aceton—Trockeneis) kristallisiert oder zumindest als Öl ausgefällt; in manchen Fällen ist Zugabe von Hexan oder Ligroin günstig (Abtrennung von nichtumgesetztem Anilin oder umgelagerten Produkten). Das Kristallisat wird in einer gekühlten Absaugnutsche gesammelt, mit kaltem Äther oder Äther—Hexan gewaschen und im Vak. vom Lösungsmittel befreit.

Dünnschichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ „Merck“, Schichtdicke etwa 0,2 mm, Laufmittel CHCl₃ + 1% Triäthylamin. Die entstehenden Sulfinide haben wesentlich niedrigere R_f -Werte (etwa 0,1—0,2) als die anwesenden Aniline oder andere Produkte.

Herrn Prof. Dr. K. Kratzl danken die Autoren für sein stetes Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (W. V.) dankt für die Unterstützung aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.