

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

89. Jahrg. Nr. 5

S. 1081 - 1352

159. Heinrich Hauptmann und Augusto Cid de Mello Périssé^{1, 2)}:
Über Formazane und Tetrazene II³⁾

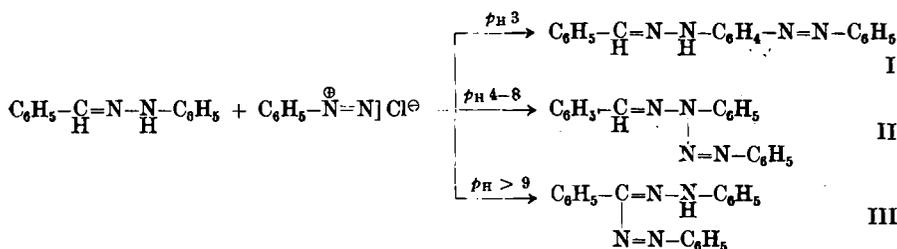
[Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo, Brasilien]
(Eingegangen am 8. Oktober 1955)

Benzaldehyd-phenylhydrazone und Benzoldiazoniumsalze reagieren je nach dem p_H des Reaktionsmediums unter Bildung von Formazanen, Tetrazenen oder Benzaldehyd-[*p*-benzolazo-phenylhydrazonen]. Die Tetrazene werden mit alkoholischer Salzsäure in die Kuppelungskomponenten gespalten. Sie lagern sich mehr oder weniger rasch in Formazane um, je nach der Natur der Substituenten in *para*-Stellung der Benzolringe des Benzaldehyd-phenylhydrazons. Substitution in *ortho*-Stellung im Phenylhydrazinkern verhindert die Bildung von Tetrazenen, jedoch nicht die von Formazanen und *p*-Benzolazo-Derivaten.

Während eine große Zahl von Formazanen bekannt ist⁴⁾, ist unsere Kenntnis des Einflusses von Reaktionsbedingungen und Substitution auf den Verlauf ihrer Bildung recht unvollständig. Im folgenden seien einige Beobachtungen mitgeteilt, die zur Ausfüllung dieser Lücken beitragen sollen.

Einfluß des p_H - Wertes

Die Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzaldehyd-phenylhydrazon führt, wie z. T. schon kurz mitgeteilt wurde³⁾, je nach der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu verschiedenen Verbindungen. Oberhalb von p_H 9 wird nur die Bildung von Triphenyl-formazan beobachtet (III).



Bei p_H 3 bildet sich Benzaldehyd-[*p*-benzolazo-phenylhydrazon] (I). Arbeitet man jedoch bei p_H 4-8, so gelingt es, das bereits von Busch⁵⁾ beschriebene

1) Auf Urlaub vom „Instituto Oswaldo Cruz“, Manguinhos, Rio de Janeiro, Brasilien.

2) Teil der Inaugural-Dissertation von A. C. de M. Périssé.

3) I. Mittel.: H. Hauptmann u. A. C. de M. Périssé, *Experientia* [Basel] 10, 60 [1954].

4) Siehe die Zusammenstellung von A. W. Nineham, *Chem. Reviews* 55, 355 [1955].

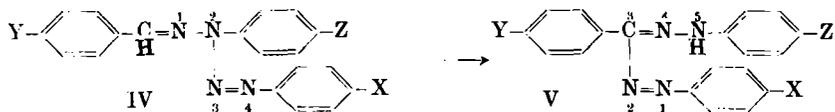
5) M. Busch u. R. Schmidt, *J. prakt. Chem.* 181, 182 [1931].

1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen (II) zu isolieren, wobei die höchsten Ausbeuten (bis zu 70%)⁶⁾ bei p_H 6–8 erhalten werden.

Wie schon Busch gefunden hat, geht das 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen im festen Zustand in Triphenyl-formazan über. Diese Umlagerung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden, beim Schmelzpunkt (90°) augenblicklich. Im Eisschrank ist die Verbindung jedoch etwa einen Tag haltbar.

Einfluß *para*-ständiger Substituenten im Diazobenzol- und im Benzaldehydest

Es lag nahe, den Einfluß von Substituenten in den verschiedenen Benzolkernen auf die Beständigkeit der Tetrazene zu untersuchen, wobei zunächst in *para*-Stellung substituierte Benzoldiazoniumacetate¹⁾ verwendet wurden. Dabei stellte sich heraus, daß *p*-Äthoxy- und *p*-Methyl-benzoldiazoniumacetat mit Benzaldehyd-phenylhydrazon gelbe Tetrazene (IV: X=OC₂H₅, CH₃; Y=Z=H) bilden, die sich, wie die unsubstituierte Stammsubstanz, in wenigen Stunden in die entsprechenden Formazane umlagern. Im Gegensatz zu *p*-Hydroxy-⁷⁾ und *p*-Dimethylamino-benzoldiazoniumchlorid⁴⁾ sowie zu einigen von komplizierteren Aminen abgeleiteten Diazoniumsalzen⁸⁾ kuppeln diese Diazoniumacetate ohne Schwierigkeit mit Benzaldehyd-phenylhydrazon.



Über die Einwirkung anderer *para*-ständig substituerter Benzoldiazoniumacetate, die komplizierter verläuft, soll gesondert berichtet werden.

Was das Verhalten von Phenylhydrazonen *para*-substituierter Benzaldehyde anlangt, so sollen *p*-Hydroxy-⁹⁾ und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon⁸⁾ zur Formazanbildung nicht befähigt sein, während eine *para*-ständige quartäre Ammoniumgruppe die Reaktion nur in einigen Fällen verhindert oder erschwert⁴⁾. Andererseits bilden, wie einige orientierende Versuche gezeigt haben, *p*-Methoxy-, *p*-Methyl- und *p*-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon ohne besondere Schwierigkeit die entsprechenden gelben Tetrazene (IV: Y=OCH₃, CH₃, Cl; X=Z=H). Lediglich bei der Darstellung des ersteren muß das p_H höher als 5 sein, wenn Nebenreaktionen hintangehalten werden sollen. Das 1-[*p*-Nitro-benzal]-2.4-diphenyl-tetrazen (IV: Y=NO₂; X=Z=H) bildet sich zwar, wie aus dem Auftreten eines gelben Niederschlags

⁶⁾ Da das Tetrazen nicht umkristallisiert werden kann, sind die angegebenen Ausbeuten mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

⁷⁾ a) E. Wedekind, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 444 [1897]; b) E. Wedekind u. L. Stauwe, ebenda **31**, 1746 [1898].

⁸⁾ J. N. Ashley, B. M. Davis, A. W. Nineham u. R. Slack, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3881.

⁹⁾ D. D. Libman, A. W. Nineham u. R. Slack, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1565.

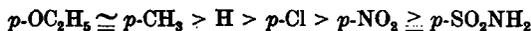
hervorgeht, geht aber so schnell in das entsprechende rote Formazan ($V:Y=NO_2$; $X=Z=H$) über, daß es nicht isoliert werden kann¹⁰).

Die in *para*-Stellung des Benzylidenrestes substituierten Tetrazene lagern sich innerhalb weniger Stunden in die Formazane ($V:Y=OCH_3, CH_3, Cl$; $X=Z=H$) um, sind also hinsichtlich ihrer Haltbarkeit dem unsubstituierten Stammkörper vergleichbar. Bei diesen relativ wenig beständigen Verbindungen ist es nicht möglich, Unterschiede in den Umlagerungsgeschwindigkeiten festzustellen, zumal sich die diesbezüglichen Angaben lediglich auf Veränderung der Farbe und des Schmelzpunktes stützen.

Einfluß *para*-ständiger Substituenten im Phenylhydrazinrest

Den größten Einfluß auf die Beständigkeit der Tetrazene hat die Substitution im Phenylhydrazinkern. Verwendet man in *para*-Stellung zum Stickstoff substituierte Phenylhydrazone des Benzaldehyds, so wird je nach der Natur des Substituenten die Beständigkeit des Tetrazens erhöht oder vermindert. Das *p*-Äthoxy-phenylhydrazon und das *p*-Tolylhydrazon geben mit Benzoldiazoniumacetat in neutraler Lösung gelbe Tetrazene ($IV:Z=OC_2H_5, CH_3$; $X=Y=H$), die erheblich beständiger als das unsubstituierte Produkt und im Eisschrank tagelang haltbar sind. Beim Schmelzpunkt lagern sie sich, wie alle Tetrazene, augenblicklich in die entsprechenden Formazane um, wobei die Schmelze erstarrt, die Farbe nach Rot umschlägt und erst in der Nähe des Schmelzpunktes des Formazans erneutes Schmelzen eintritt. Benzaldehyd-[*p*-chlor-phenylhydrazon] bildet, wie aus dem Auftreten eines gelben Niederschlags geschlossen werden kann, zunächst ein Tetrazen, das jedoch zu unbeständig ist, um isoliert werden zu können, und sich während der Aufarbeitung unter Rotfärbung in das entsprechende Formazan ($V:Z=Cl$; $X=Y=H$) umlagert. Auch Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon] bildet mit Benzoldiazoniumacetat zunächst einen gelben Niederschlag, der jedoch, ehe alle Diazoniumsalzlösung zugefügt ist, in das rote 1.3-Diphenyl-5-[*p*-nitro-phenyl]-formazan¹¹) ($V:Z=NO_2$; $X=Y=H$) übergeht, während bei Verwendung von Benzaldehyd-[*p*-sulfamino-phenylhydrazon] nur eine flüchtige Gelbfärbung zu beobachten ist, ehe sich das rote 1.3-Diphenyl-5-[*p*-sulfamino-phenyl]-formazan ($V:Z=SO_2NH_2$; $X=Y=H$) abscheidet.

Die Beständigkeit der im Hydrazin-Benzolkern substituierten Tetrazene nimmt also in folgender Reihenfolge ab:



so daß, verglichen mit der unsubstituierten Verbindung, Elektronen abstoßende (electron releasing) Substituenten in *para*-Stellung zum Stickstoff die Beständigkeit der Tetrazene erhöhen, Elektronen anziehende (electron attracting) sie vermindern.

¹⁰) Ein ähnlich unbeständiges gelbes Zwischenprodukt, das sich zu rasch in das Formazan umlagerte, um isoliert werden zu können, hat Busch⁵) bei der Reaktion von *p*-Brombenzol-diazoniumacetat mit Benzaldehyd-phenylhydrazon beobachtet.

¹¹) Zur Nomenklatur der Formazane wird auf die Ausführungen A. W. Ninehams⁴) verwiesen.

Spaltung der Tetrazene und Verdrängungsreaktionen

Die Bildung von Tetrazenen kann nicht nur durch ihr charakteristisches Verhalten beim Schmelzpunkt, sondern vor allem durch ihre Reaktion mit kalter alkoholischer Salzsäure nachgewiesen werden. Alle hier beschriebenen Tetrazene werden von diesem Reagens in Arylhydrazon und Diazoniumsalz gespalten. Diese Reaktion hat zuerst H. v. Pechmann¹²⁾ beobachtet, als er das Kaliumsalz der [Benzoldiazo-phenylhydrazono]-methan-disulfonsäure mit kalter wäßriger Säure behandelte, und hat sie in Parallele zur analogen Spaltung des Diazoamino-benzols gesetzt. Sie ist in der hier angegebenen Form an allen in dieser Arbeit beschriebenen Tetrazenen geprüft worden, kann als für diese Verbindungen charakteristisch gelten und zu ihrer Unterscheidung von Formazanen und anderen isomeren Azoverbindungen dienen.

3-Methyl-1.5-diphenyl-formazan soll, wenn es mit konz. Salzsäure erhitzt wird, Phenylhydrazon liefern, mit verdünnter unter Bildung von Benzoldiazoniumchlorid gespalten werden¹³⁾. Diese Beobachtung, die anscheinend an einem Rohprodukt gemacht worden ist und sich in keiner der früheren Beschreibungen des Formazans erwähnt findet, bedarf der Nachprüfung. Wir haben uns davon überzeugt, daß mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte 3-Methyl-1.5-diphenyl-formazan eine blauviolette Lösung bildet und zu 70% zurückgewonnen wird.

Der Spaltung folgt in manchen Fällen eine Verdrängung des ursprünglich anwesenden Arylhydrazinrestes durch die Diazoverbindung, wie sie bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Aldehyd- und Keton-arylhydrazone beobachtet worden ist^{5, 12, 14)}.

Tafel 1. Spaltung von Tetrazenen mit kalter alkoholischer Salzsäure

Eingesetztes Tetrazen $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{N}=\underset{\text{N}=\text{R}'}{\text{N}}-\text{R}''$		Isoliertes Arylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}=\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{N}=\text{R}$
R'	R''	R
C_6H_5	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5$	C_6H_5
C_6H_5	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	C_6H_5
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	C_6H_5	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	CH_3	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5$	C_6H_5	C_6H_5
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	C_6H_5	C_6H_5

Aus diesen Beobachtungen und den in Tafel 1 aufgeführten Ergebnissen ersieht man, daß dabei derjenige Rest, der im Benzolkern den Elektronen stärker anziehenden Substituenten trägt, der also das energischer kuppelnde Diazoniumion bildet, im isolierten Arylhydrazon erscheint.

Der Übergang von *N,N*-Disulfomethylen-hydrazin-*N'*-sulfonsaurem Kalium in Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure¹²⁾, der dieser Regel zu widersprechen scheint, geht unter Stickstoffentwicklung vor sich. Er erklärt sich dadurch, daß die Zersetzung der

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 2161 [1896].

¹³⁾ E. Bamberger u. O. Billeter, Helv. chim. Acta 14, 219 [1931].

¹⁴⁾ M. Busch u. K. Schmidt, J. prakt. Chem. 129, 151 [1931].

freien *N,N*-Disulfomethylen-hydrazin-*N'*-sulfonsäure bzw. des aus ihr durch das Benzoldiazoniumchlorid abgespaltenen Bruchstücks das Gleichgewicht stört und damit die Bildung der Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure begünstigt.

Bildung der Formazane

In organischen Lösungsmitteln gehen die substituierten Tetrazene in Formazane über, wie das auch von Busch am unsubstituierten Stammkörper⁶⁾ beobachtet worden ist. Diese Umlagerung, die im Übergang der Nitroso-aldehydazone in Azo-aldoxime ihr Analogon findet¹⁵⁾, vollzieht sich besonders rasch und glatt in Pyridin oder in alkoholischer Kalilauge. Ihr Verlauf scheint weder durch Anwesenheit eines zweiten Phenylhydrazons, noch durch Gegenwart eines kupplungsfähigen Naphthols beeinflusst zu werden. Bei der Umlagerung von 1-Benzal-2,4-diphenyl-tetrazen in Gegenwart von *p*-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon wurde ausschließlich Triphenyl-formazan in 70-proz. Ausbeute isoliert, in Gegenwart von R-Salz oder β -Naphthol konnte keine Kupplung beobachtet werden. Ob es sich hier um eine intramolekulare Umlagerung handelt, oder ob eine solche nur durch große Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten vorgetäuscht wird, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, bei denen besonders das Verhalten der beständigeren Tetrazene zu studieren sein wird. Immerhin sei bereits hier darauf hingewiesen, daß die Kupplung von Diazoniumsalzen mit β -Naphthol erheblich schneller als die Formazanbildung zu verlaufen scheint⁴⁾.

Die Einwirkung des Diazoniumsalzes auf die substituierten Benzaldehyd-phenylhydrazone in alkalischer oder Pyridinlösung¹⁶⁾ führt in allen Fällen zu den entsprechenden Formazanen, ohne daß eine intermediäre Tetrazenbildung beobachtet werden kann. Die Ausbeuten schwanken stark, je nachdem welches Arylhydrazon verwendet wird. Ninehams Feststellung⁴⁾, daß aus Phenylhydrazonen mit einer Elektronen anziehenden Gruppe in *para*-Stellung im Phenylhydrazinkern die Formazane in geringen Ausbeuten erhalten werden, wird durch die hier mitgeteilten Ergebnisse bestätigt. In saurer Lösung findet keine Reaktion statt; die eingesetzten Phenylhydrazone werden zurückgewonnen.

Einfluß *ortho*-ständiger Substituenten im Phenylhydrazinrest

Bei den in *ortho*-Stellung zum Stickstoff substituierten Benzaldehyd-phenylhydrazonen ergibt sich folgendes Bild: In Gegenwart von Natriumacetat tritt keine Reaktion ein, die Phenylhydrazone werden zurückgewonnen. Das gilt nicht nur für das *o*-Äthoxy- (VI:Z=OC₂H₅; X=H) und das *o*-Methyl-Derivat (VI:Z=CH₃; X=H), sondern auch für die *o*-Chlor- (VI:Z=Cl; X=H) und *o*-Nitroverbindung (VI:Z=NO₂; X=H). Es werden weder Tetrazene noch Formazane gebildet.

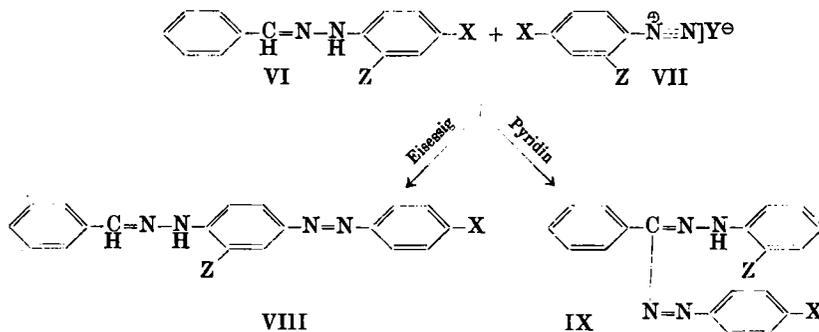
In Pyridinlösung oder in methanolischer Kalilauge bilden auch die *o*-substituierten Phenylhydrazone Formazane (IX), mit Ausnahme des Benz-

¹⁵⁾ a) E. Bamberger u. W. Pemsel, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 57, 347, 359 [1903];

b) M. Busch u. H. Kunder, ebenda **49**, 317 [1916].

¹⁶⁾ D. Jerchel u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **568**, 200 [1949]; C. A. **44**, 1102b [1950].

aldehyd-[*o*-nitro-phenylhydrazons] (VI: Z=NO₂; X=H), das auch unter diesen Bedingungen nicht reagiert, sondern unverändert zurückgewonnen wird. Erst wenn man die Kupplung in Acetonlösung in Gegenwart von methanolischer Kalilauge¹⁷⁾ vor sich gehen läßt, bildet sich 1.3-Diphenyl-5-[*o*-nitrophenyl]-formazan (IX: Z=NO₂; X=H) in geringer Ausbeute, das mit der



aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (VI: Z=H; X=H) und *o*-Nitro-benzoldiazoniumfluoroborat (VII: Z=NO₂; X=H; Y=BF₄) erhaltenen Verbindung identisch ist.

Läßt man die Diazoniumsalze in Alkohol oder Eisessig auf die in *ortho*-Stellung zum Stickstoff substituierten Benzaldehyd-phenylhydrazone einwirken, so tritt Kupplung zu Benzaldehyd-[*p*-benzolazo-phenylhydrazonen] (VIII) ein, wie sie auch schon von Busch bei Phenylhydrazonen von Aldehyden⁶⁾ und Ketonen¹⁶⁾ beobachtet worden ist. Das *o*-Nitroderivat (VI: Z=NO₂; X=H) nimmt auch hier eine Sonderstellung ein, indem es kein *p*-Benzolazo-Derivat bildet, was wohl auf die bekannte, desaktivierende Wirkung der Nitrogruppe zurückzuführen ist. Diese Reaktionen wurden sowohl mit Benzoldiazoniumchlorid (VII: Z=H; X=H; Y=Cl) ausgeführt, als auch mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluoroborat¹⁸⁾ (VII: Z=H; X=NO₂; Y=BF₄), da die auf diese Weise erhaltenen *p*-[*p*-Nitro-benzolazo]-phenylhydrazone besser kristallisierten und leichter waren. Als konkurrierende Nebenreaktion läuft auch hier wieder die oben erwähnte Verdrängungsreaktion ab, so daß z. B. aus Benzaldehyd-[*o*-äthoxy-phenylhydrazon] und *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluoroborat neben dem Benzaldehyd-[*p*-(*p*-nitro-benzolazo)-*o*-äthoxy-phenylhydrazon] (VIII: X=NO₂; Z=OC₂H₅) auch Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon] und *o*-Äthoxy-benzoldiazoniumfluoroborat gebildet werden.

Mechanismus der Formazanbildung

Nach den klassischen Untersuchungen von M. Busch¹⁹⁾ geht die Formazanbildung über eine unbeständige Zwischenstufe, das Tetrazen, vor sich,

¹⁷⁾ M. Ragno, Gazz. chim. ital. 75, 175 [1945].

¹⁸⁾ a) G. Balz u. G. Schiemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1186 [1927]; b) S. Hünig u. O. Boes, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 [1953].

¹⁹⁾ a) M. Busch u. H. Pfeiffer, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1162 [1926]; b) M. Busch u. R. Schmidt, ebenda 63, 1950 [1930].

das durch Kupplung am Iminstickstoff des Hydrazons entsteht und sich rasch in das Formazan umlagert. Die für diese Annahme sprechenden Beobachtungen sind erst kürzlich ^{4, 20)} wieder zusammengestellt worden. Neuerdings ist jedoch auch die direkte Kupplung am Carbonylkohlenstoff für die Formazanbildung in Betracht gezogen worden ^{18b, 21)}.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß bei der Kupplung von Benzaldehyd-arylhydrazonen in Lösungen von p_H 4–8 die Tetrazene Zwischenprodukte der Formazanbildung sind ²²⁾.

Auf die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration hat bereits Busch ¹⁴⁾ hingewiesen. Er hat ihren Einfluß in Veränderungen der Form gesucht, in der die Diazoverbindung vorliegt, ob als Diazoniumsalz, ob als Diazohydrat oder Diazotat. Es kann jedoch auf Grund neuerer Untersuchungen angenommen werden, daß die kuppelnde Form der Diazoverbindung in wäßrigen Lösungen vom p_H 2–9 das Diazoniumion ist ²³⁾. Die hier beschriebenen Reaktionen laufen in wäßrig alkoholischer Lösung ab oder können wenigstens in ihr ausgeführt werden, so daß man wohl kaum fehlgeht, wenn man die Bildung von Tetrazen, Benzaldehyd-[*p*-benzolazo-phenylhydrazonen] und auch die Formazanbildung bei p_H -Werten um 9 als Reaktionen des Diazoniumions ansieht ²⁴⁾. Das Auftreten verschiedener Reaktionsprodukte bei verschiedenem p_H muß also damit erklärt werden, daß die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration sich entweder auf die Form, in der das Phenylhydrazon vorliegt, oder auf seine Reaktionsweise oder auf beide zugleich auswirkt.

Die Reaktionen bei p_H 3–8 sind den bei der Kupplung von Anilin beobachteten analog. Im Bereich der Tetrazenbildung sollte das freie Phenylhydrazon die vorherrschende Form sein, die Tetrazene dürften sich demnach durch eine elektrophile Substitution am Iminstickstoff des freien Hydrazons bilden, analog der Entstehung der Diazoaminverbindungen. Die Bildung von *p*-Benzolazo-phenylhydrazonen ist der direkten Kupplung von Anilin zu *p*-Aminoazobenzol in ameisensaurer Lösung ²⁵⁾ vergleichbar.

Über die Vorgänge in alkalischer Lösung wird man sich erst ein klareres Bild machen können, wenn man weiß, in welcher Weise die Base in die Reaktion eingreift. Daß in alkalischer Lösung Tetrazenbildung möglich ist, zeigt

²⁰⁾ W. Ried, *Angew. Chem.* **64**, 391 [1952].

²¹⁾ F. L. Scott, D. A. O'Sullivan u. J. Reilly, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5309 [1953].

²²⁾ Bei Verwendung von substituierten Benzaldehyd-phenylhydrazonen kann der p_H -Bereich, in dem das Auftreten der Tetrazene beobachtet wird, enger sein, wie z. B. das Verhalten des *p*-Methoxy-benzaldehyd-phenylhydrazons zeigt.

²³⁾ R. Wistar u. P. D. Bartlett, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 413 [1941]; C. R. Hauser u. D. S. Breslow, ebenda **63**, 418 [1941]; R. Wizinger u. B. Cyriax, *Helv. chim. Acta* **28**, 1018 [1945]; R. Pütter, *Angew. Chem.* **63**, 188 [1951]; A. E. Porai-Koshits u. A. A. Kharkharov, *Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.* **1944**, 79; *C. A.* **39**, 1631 [1943]; I. V. Grachev, *Zhur. Obschchei Khim.* **18**, 838 [1948]; *C. A.* **43**, 595 [1949]; H. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **33**, 530 [1950]; **36**, 1723 [1953].

²⁴⁾ Die oben erwähnten Untersuchungen erlauben keine Aussage darüber, ob auch bei der Formazanbildung in Gegenwart von Pyridin bzw. Kalilauge die Diazoverbindung in Form des Diazoniumions reagiert.

²⁵⁾ K. H. Meyer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 2265 [1921].

sich an der Entstehung des [Benzoldiazo-phenylhydrazono]-methan-disulfonsauren Kaliums aus phenylhydrazono-methan-disulfonsaurem Kalium und Benzoldiazoniumchlorid in wäßriger Kalilauge¹²⁾. Daß sie in alkalischer Lösung der Formazanbildung aus Benzaldehyd-phenylhydrazonen vorangeht, kann jedoch daraus nicht ohne weiteres gefolgert werden.

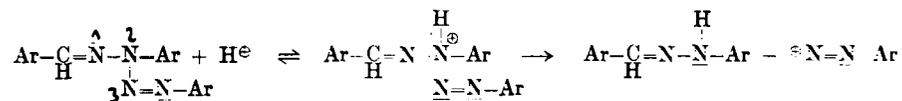
Das bei den *ortho*-substituierten Phenylhydrazonen beobachtete Ausbleiben jedweder Reaktion in neutraler Lösung zeigt wiederum, daß unter diesen Bedingungen der erste Angriff des Diazoniumions am Stickstoff erfolgt. Ist diese erste Reaktion infolge sterischer Hinderung nicht möglich, so reagieren selbst diejenigen Phenylhydrazone nicht, deren Elektronen anziehende Substituenten die Formazanbildung begünstigen sollten. Eine analoge reaktionsverhindernde Wirkung von Substituenten in *ortho*-Stellung hat Busch^{15b, 26)} bei der Nitrosierung des *o*-Brom-, *o*-Jod- und *o*-Nitro-phenylhydrazons des Benzaldehyds beobachtet und sie als Beweis dafür betrachtet, daß die Angriffsstelle der Salpetrigen Säure die Iminogruppe ist.

Die glatte Formazanbildung der *ortho*-substituierten Phenylhydrazone im alkalischen Medium zeigt, vielleicht deutlicher als alle anderen Beobachtungen, daß diese Reaktionen gesondert studiert werden müssen, ehe man über ihren Ablauf etwas aussagen kann.

Die Reaktionsträgheit der *o*-Nitroverbindung dürfte durch Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen dem Iminstickstoff und dem Sauerstoff der Nitrogruppe²⁷⁾ bedingt sein, die erst in stark basischem Medium gesprengt wird*).

Die Beständigkeit der Tetrazene

Einer der Faktoren, von denen die Beständigkeit der Tetrazene abhängt, scheint die Elektronendichte am Stickstoff 2 zu sein. Ihre Verminderung hat eine Schwächung der Bindung zum Stickstoff 3 zur Folge, was aus der Spaltung der Tetrazene ersehen werden kann, bei der, in Analogie zur Diazoaminospaltung²⁸⁾, die Addition eines Protons zum Auftreten einer positiven Ladung am Stickstoff 2 und damit zur Spaltung der Bindung führt.



²⁵⁾ M. Busch u. E. Meussdorffer, J. prakt. Chem. [2] 75, 121 [1907]; C. 1907 I, 1035.

²⁷⁾ H. H. Szmant u. H. J. Planinsek, J. Amer. chem. Soc. 72, 4042 [1950].

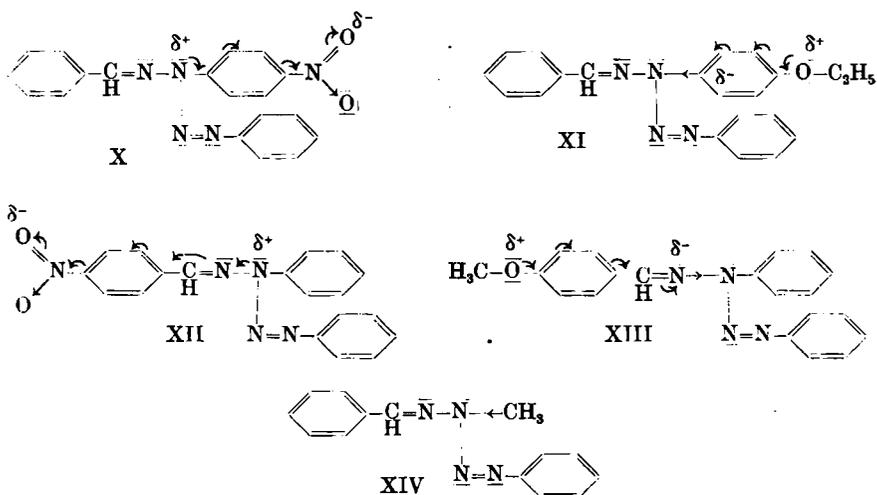
*) Anm. b. d. Korr.: Wie wir erst nach Absendung des Manuskriptes dieser Arbeit erfuhren, haben G. Zemplén, L. Mester, A. Messmer u. A. Major, Acta chim. Acad. Sci. hung. im Druck, am Benzaldehyd-[*o*-nitro-phenylhydrazon] das gleiche Verhalten beobachtet und dafür die gleiche Erklärung gegeben. Außerdem berichtet L. Mester, J. Amer. chem. Soc. 77, 4301 [1955], der dieses Resultat zitiert, daß [2-Formyl-chinolin]-phenylhydrazon und D-Glucose-phenylosazon mit Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin kein Formazan bilden, während in alkoholischer Kalilauge diese Reaktion glatt verläuft. Auch er macht für dieses Verhalten die Bildung von Wasserstoffbrücken verantwortlich.

²⁸⁾ E. D. Hughes u. C. K. Ingold, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 34 [1952]; E. R. Alexander, Ionic Organic Reactions, New York, 1951, pg. 272; E. Rosenhauer u. H. Unger, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 392 [1928]; E. Rosenhauer, ebenda 64, 1438 [1931]; H. V. Kidd, J. org. Chemistry 2, 198 [1937].

Elektronen anziehende Substituenten in *para*-Stellung im Phenylhydrazinkern (X) bewirken eine Verminderung der Elektronendichte am Stickstoff 2, wodurch die Bindung zum Stickstoff 3 polarisiert und die Umlagerung begünstigt wird.

Elektronen abstoßende Substituenten in derselben Stellung (XI) verändern die Elektronenverteilung am Stickstoff 2 primär nicht, sondern üben auf sie nur eine sekundäre Wirkung (relayed effect) aus, die eine induktive Erhöhung der Elektronendichte zur Folge hat. Diese, im Verein mit der Kompensation oder zum mindesten Abschwächung der Elektronen anziehenden Wirkung des Phenylkerns, bewirkt eine deutliche Steigerung der Stabilität der Tetrazene. In gleicher Weise wirkt sich die Substitution in *para*-Stellung im Benzyliden-Radikal aus (XII und XIII)²⁹.

Von Alkylhydrazonen abgeleitete Tetrazene sind stabil³⁰, da bei ihnen nicht nur die Elektronen anziehende Wirkung des Phenylkerns wegfällt, sondern auch, z. B. beim 1-Benzal-2-methyl-4-phenyl-tetrazen (XIV), der +I-Effekt der Alkylgruppe die Elektronendichte am Stickstoff 2 erhöht.



Weitere Untersuchungen, mit denen wir beschäftigt sind, sollen zeigen, wie weit sich diese Anschauungen an einem größeren Versuchsmaterial bewähren und in welcher Hinsicht sie einer Korrektur oder Ergänzung bedürfen.

Wir danken der Rockefeller Foundation, New York, für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (A.C.de M.P.) dankt dem Conselho Nacional de Pesquisas und der Campanha de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, Rio de Janeiro, für Stipendien. Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir Frl. M. L. de Miranda Vale und Frl. A. Lopes Faria.

²⁹ Das 1-[*p*-Chlor-benzal]-2.4-diphenyl-tetrazen (IV: Y = Cl; X = Z = H) ist beständiger als sein im Phenylhydrazinkern substituiertes Isomeres (IV: Z = Cl; X = Y = H), was vielleicht darauf beruht, daß in ihm der +M-Effekt des Chlors stärker zur Wirkung kommt.

³⁰ A. Wohl u. H. Schiff, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2741 [1900].

Tafel 2. Durch Kupplung in Pyridin oder Kalilauge dargestellte Formazane

Eingesetzt $C_6H_3-\overset{H}{\underset{H}{C}}=N-N-\overset{H}{\underset{H}{C}}_6H_4Z$	Isoliert $(^6H_3-C \begin{matrix} N-N-C_6H_4Z \\ \\ H \\ N=N-C_6H_4X \end{matrix})$				Umkrist. aus.	Ausb. % d. Th.	Z	X	Bemerkungen
$p-Cl$	164-165° ³¹⁾	Alkohol	25	H				164-165° ³¹⁾	
$p-NO_2$	172-175°	Methanol + Aceton	46	H	$p-NO_2$			165-170° ^{31, 7b)} , 195° ³¹⁾	
$p-SO_2NH_2$	214-215°	Alkohol + Aceton	37	H	$p-SO_2NH_2$			$C_{19}H_{17}O_2N_5S$ (379.2) Ber. N 18.45 Gef. N 18.66	
$o-OC_2H_5$	111-111.5°	Alkohol	91	H	$o-OC_2H_5$			$C_{21}H_{20}ON_4$ (302.2) Ber. N 16.32 Gef. N 16.81	
$o-CH_3$	155-158°	Alkohol	84.5	H	$o-CH_3$			164-165° ³²⁾	
$o-Cl$	157-159°	Alkohol	25.5	H	$o-Cl$			$C_{19}H_{15}N_4Cl$ Ber. N 16.75 Gef. N 16.80	
$o-OC_2H_5$	175-176.5°	Essigester	51.4	$p-NO_2^*$	$o-OC_2H_5$			$C_{21}H_{19}O_3N_6$ (389.2) Ber. N 17.98 Gef. N 17.78	
$o-CH_3$	193-196°	Aceton + Di-oxan 1:2, dann Benzol	36.6	$p-NO_2^*$	$o-CH_3$			$C_{20}H_{17}O_2N_5$ (359.2) Ber. N 19.50 Gef. N 19.32	
$o-NO_2$	143-145°	Aceton + Wasser, Benzol + Methanol	10	H**	$o-NO_2$			Misch-Schmp. mit dem folgenden Präparat ohne Erniedrigung	
H	143-146°	Methanol, Aceton + Benzol	58	$o-NO_2^{***}$	H			150° ^{7b)}	

*) Durch Kupplung mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluorborat²⁸⁾.

**) Durch Kupplung mit Benzoldiazoniumfluorborat in Aceton in Gegenwart von 40 cem 10-proz. methanol. Kalilauge.

***) Durch Kupplung mit *o*-Nitro-benzoldiazoniumfluorborat in 90 cem 2-proz. methanol. Kalilauge.

31) I. Hausser, D. Jerschel u. R. Kuhn, Chem. Ber. 82, 615 [1949].

32) H. v. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1679 [1894].

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztisch bestimmt, der, wenn es sich um Tetrazene handelte, auf 5° unter die erwartete Schmelztemperatur angeheizt wurde, ehe die Substanz aufgebracht wurde.

Kupplungen in Gegenwart von Pyridin oder Kalilauge

Die zu diesen Kupplungen verwendete Benzoldiazoniumchlorid-Lösung wurde aus Anilin, konz. Salzsäure und Natriumnitrit im Mol.-Verhältnis 1:3:1.1 hergestellt.

1.3-Diphenyl-5-[*p*-äthoxy-phenyl]-formazan: Zu 2.4 g (10 mMol) Benzaldehyd-[*p*-äthoxy-phenylhydrazon] in 50 ccm Pyridin wurde unterhalb von 0° eine Lösung von 10 mMol Benzoldiazoniumchlorid tropfenweise zugegeben. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann rot und schied einen roten Niederschlag ab, der nach Aufbewahren im Eisschrank über Nacht abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 2.45 g (74% d.Th.). Rote Nadeln mit grünem Reflex. Schmp. 132.5–133° (aus Alkohol).

C₂₁H₂₀ON₄ (302.2) Ber. N 16.32 Gef. N 16.35

Tafel 2 enthält die experimentellen Daten weiterer in gleicher Weise ausgeführter Kupplungen.

Kupplungen in Gegenwart von Natriumacetat

Die Benzoldiazoniumacetat-Lösung wurde in üblicher Weise aus Anilin, Salzsäure, Natriumnitrit und wasserfreiem Natriumacetat im Mol.-Verhältnis 1:3:1.1:2 in möglichst wenig Wasser hergestellt. Die Lösungen der substituierten Benzoldiazoniumacetate wurden unter Verwendung der substituierten Aniline in gleicher Weise bereitet.

Reaktion von Benzoldiazoniumacetat mit Benzaldehyd-phenylhydrazon bei bestimmtem p_H

Bei diesen Versuchen wurden die Lösungen des Phenylhydrazons in Alkohol mit Natriumacetat und Salzsäure oder Natronlauge auf das gewünschte p_H gebracht. Für den Versuch bei p_H 8 wurde ein Borsäure-Natronlauge-Puffer verwendet. Während und nach der Zugabe der Diazoniumacetat-Lösung, die unter Rühren bei < 0° erfolgte, wurde das p_H kontrolliert und, wenn nötig, mit Säure oder Lauge korrigiert. Nach beendeter Zugabe der Diazoniumsalz-Lösung rührte man noch 3 Stdn. bei < 0° vor Abfiltrieren des Niederschlages. Die p_H -Messungen wurden mit einem Beckman- p_H -Meter, Modell G, ausgeführt. Tafel 3 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tafel 3. Reaktion von Benzoldiazoniumacetat mit Benzaldehyd-phenylhydrazon

p_H	Gebildete Verbindung	Schmp.	Ausb. % d.Th.
3	Benzaldehyd-[<i>p</i> -benzolazo-phenylhydrazon]	167–169° ^{a)}	36.6
3.85	1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen	90° ^{b)}	30
6.3	„ „ „ „ „	90°	63.3
6.9	„ „ „ „ „	90°	66
7.9	„ „ „ „ „	90°	56.6
9.5	Triphenyl-formazan	173–175° ^{c)}	40

^{a)} Lit.-Schmp. des Benzaldehyd-[*p*-benzolazo-phenylhydrazons] 168.5–169°.

^{b)} Über den Schmp. des 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazens siehe unten.

^{c)} Lit.-Schmp. des Triphenyl-formazans 173.5°³²⁾, 174–175°⁴⁰⁾.

1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen: Zu 1.96 g (10 mMol) Benzaldehyd-phenylhydrazon in 200 ccm Alkohol wurde bei 0° unter Rühren eine Lösung von 10 mMol Benzoldiazoniumacetat zugegeben. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung

violett, ohne daß ein Hydrochlorid ausfiel. Die Hauptmenge der Lösung wurde i. Vak. zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende harzige Reaktionsprodukt ließ sich auf keine Weise kristallisieren. Es wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, der gebildete Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert und in Form des Phenylhydrazons vom Schmp. 155–156° identifiziert³⁵).

Benzaldehyd-[*p*-(*p*-nitro-benzolazo)-*o*-äthoxy-phenylhydrazon]: Zu 2.4 g (10 mMol) Benzaldehyd-[*o*-äthoxy-phenylhydrazon] in 70 ccm Eisessig wurden bei Zimmertemperatur 2.36 g (10 mMol) *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluoroborat in kleinen Portionen zugegeben. Der nach einiger Zeit ausfallende Niederschlag wurde am nächsten Tag abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Mikrokristalle mit grünem Reflex. 1.45 g (37% d.Th.), Schmp. 204–206°.

$C_{21}H_{19}ON_5$ (389.3) Ber. C 64.77 H 4.91 N 17.98 Gef. C 64.76 H 4.75 N 17.88

Aus dem Filtrat fällte man mit Wasser 0.65 g Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon] vom Schmp. 189–191°. Misch-Schmp. mit authent. Material 189–191°. Die vom Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon] abfiltrierte Lösung wurde alkalisch gemacht und mit β -Naphthol versetzt. Es bildete sich das rote α -[*o*-Äthoxy-benzolazo]- β -naphthol vom Schmp. 137–140° (aus Alkohol). Schmp. des α -[*o*-Äthoxy-benzolazo]- β -naphthols 138°³⁵).

Aus der äther. Lösung des Benzaldehyd-[*p*-(*p*-nitro-benzolazo)-*o*-äthoxy-phenylhydrazons] wurde mit Chlorwasserstoff das violette Hydrochlorid gefällt. Durch Zusatz von Wasser zur roten Lösung in konz. Schwefelsäure entstand Benzaldehyd, der mit Wasserdampf abdestilliert und als Phenylhydrazon vom Schmp. 154–156° identifiziert wurde.

Benzaldehyd-[*p*-(*p*-nitro-benzolazo)-*o*-tolylhydrazon]: Zu 2.1 g (10 mMol) Benzaldehyd-*o*-tolylhydrazon in 30 ccm Eisessig wurden bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren 2.36 g (10 mMol) *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluoroborat zugegeben. Der sich bildende Niederschlag wurde am nächsten Tag abfiltriert, 1.4 g (38.9% d.Th.), Schmp. 201–204° (aus Aceton + Dioxan 1:2, dann aus Benzol).

$C_{20}H_{17}O_2N_5$ (359.2) Ber. N 19.48 Gef. N 19.38

Spaltung des 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazens

3 g (10 mMol) 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen wurden in 100 ccm Äthanol aufgeschlämmt, auf < 0° abgekühlt und mit eisgekühlter gesättigter alkohol. Salzsäure versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde sofort mit eiskaltem dest. Wasser verdünnt, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrte. Das schwach gelbe Benzaldehyd-phenylhydrazon wurde abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert: 2.1 g (70% d.Th.). Schmp. 154–156°. Das Filtrat wurde in zwei Teile geteilt.

Zu einem wurde Natriumacetat und Anilin zugesetzt. Es schied sich Diazoaminobenzol ab. Schmp. 97° (aus Petroläther 30–50°).

Der andere wurde mit überschüss. Natronlauge alkalisch gemacht und eine R-Salz-Lösung zugegeben. Es bildete sich die rote 1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6).

Die folgenden Tetrazene wurden in gleicher Weise behandelt, wobei die Anwesenheit von Diazoniumsalz im Filtrat durch Kupplung mit R-Salz in alkalischer Lösung nachgewiesen wurde. Es wurden die folgenden Hydrazone isoliert und, soweit keine weitere Angabe gemacht ist, durch Misch-Schmp. mit authent. Material identifiziert:

Aus 1 g 1-Benzal-2-phenyl-4-[*p*-äthoxy-phenyl]-tetrazen in 50 ccm Alkohol 0.45 g (79.1%) Benzaldehyd-phenylhydrazon, Schmp. 154.5–156.5° (aus Alkohol).

Aus 0.6 g 1-Benzal-2-phenyl-4-*p*-tolyl-tetrazen in 50 ccm Alkohol 0.3 g (81% d.Th.) Benzaldehyd-phenylhydrazon, Schmp. 153–156° (aus verd. Alkohol).

³⁵) G. Charrier u. G. Ferreri, Gazz. chim. ital. 41, 717 [1911].

Aus 1.0 g 1-Benzal-2-*p*-tolyl-4-phenyl-tetrazen in 50 ccm Alkohol 0.6 g (80% d.Th.) Benzaldehyd-phenylhydrazon, Schmp. 154–156° (aus verd. Alkohol).

Aus 1.1 g 1-Benzal-2-phenyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-tetrazen in 50 ccm Alkohol 0.7 g (99% d.Th.) Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon], Schmp. 192° (aus verd. Alkohol).

Aus 0.2 g 1-Benzal-2-methyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-tetrazen³⁶⁾ in 20 ccm Alkohol 0.1 g (59% d.Th.) Benzaldehyd-[*p*-nitro-phenylhydrazon], Schmp. 192° (aus verd. Alkohol).

Aus 1.0 g 1-[*p*-Methoxy-benzal]-2.4-diphenyl-tetrazen in 30 ccm Alkohol 0.5 g (73.5% d.Th.) [*p*-Methoxy-benzaldehyd]-phenylhydrazon, Schmp. 120–121° (aus Alkohol). Lit.: Schmp. 120–121°³⁶⁾.

Aus 1.0 g 1-[*p*-Methyl-benzal]-2.4-diphenyl-tetrazen in 50 ccm Alkohol 0.3 g (70% d. Th.) *p*-Toluylaldehyd-phenylhydrazon, Schmp. 112–113° (aus Alkohol). Lit.: Schmp. 108°³⁷⁾.

Aus 2.65 g 1-[*p*-Chlor-benzal]-2.4-diphenyl-tetrazen in 100 ccm Alkohol 0.96 g (80% d.Th.) *p*-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon, Schmp. 132° (aus Alkohol). Lit.: Schmp. 127°³⁸⁾, 127–127.5°³⁹⁾, 132°⁴⁰⁾.

Umlagerung des 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazens

a) In Gegenwart von *p*-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon: Eine Lösung von 1.13 g (5 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon in 60 ccm Pyridin wurde auf < 0° gekühlt und 1.5 g (5 mMol) 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen in kleinen Portionen unter kräftigem Rühren zugegeben. Die tiefrote Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur belassen und dann mit dest. Wasser gewaschen, wobei 0.67 g (64.6% d.Th.) Triphenyl-formazan vom Schmp. 173–174° (aus Alkohol) erhalten wurden. Lit.: Schmp. 173.5°³⁸⁾, 174–175°⁴¹⁾.

Das Filtrat wurde zur Entfernung der Hauptmenge des Pyridins eingeengt und mit Wasser verdünnt. Das anfallende rotgelbe *p*-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Aus verd. Alkohol + Aceton umkristallisiert, Schmp. 154–155°. Wiedergewonnen 1.24 g (82.9% des eingesetzten Materials).

b) In Gegenwart von β -Naphthol: Zu einer auf < 0° gekühlten Lösung von 1.0 g (6.1 mMol) β -Naphthol in 150 ccm Alkohol wurden 20 ccm 5-proz. alkoholische Kalilauge zugegeben und dann unter kräftigem Rühren 2.15 g (7.2 mMol) 1-Benzal-2.4-diphenyl-tetrazen zugefügt. Von der tiefroten Lösung wurde nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur das rote Triphenyl-formazan abgenutscht, 1.70 g; durch Verdünnen der Mutterlauge wurden weitere 0.25 g erhalten, Ausb. 1.95 g (90.6% d.Th.). Schmp. 172–174° (aus Alkohol). Aus dem alkalischen Filtrat wurde zunächst der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert, dann mit 15 ccm konz. Salzsäure angesäuert und erneut mit Wasserdampf destilliert. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung kristallisierten 0.9 g (90% des eingesetzten Materials) β -Naphthol vom Schmp. 122–123°.

³⁶⁾ O. Rudolph, Liebigs Ann. Chem. 248, 103 [1888]; M. Padoa, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 18, 694 [1909]; C. 1909 II, 809.

³⁷⁾ V. Hanzlik u. A. Bianchi, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1286 [1899].

³⁸⁾ Fr. Fichter u. M. Adler, Helv. chim. Acta 9, 279 [1926].

³⁹⁾ J. van der Lee, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 278 [1926]; C. 1926 II, 1019.

⁴⁰⁾ G. Ruggeri, Gazz. chim. ital. 53, 691 [1923].

⁴¹⁾ E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 162 [1894]; s. a. A. W. Nineham, l. c.⁴⁾.