

RUDOLF HÜTTEL, WALTER SCHWARZ¹⁾, JOHANNES MILLER²⁾
und FRITZ WUNSCH³⁾

Über Dimethylaminophenyl-pyrazolyl-
und -1.2.3-triazolyl-carbinole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Juli 1961)

p-Dimethylaminophenyl-pyrazolyl-(4)- und -(5)-carbinole sind im Gegensatz zu den entsprechenden Pyrrolderivaten nicht zur Bildung farbiger Methenverbindungen oder Kationen befähigt. Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazolyl-carbinole und Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1.2.3-triazolyl]-carbinole bilden Farbsalze vom Malachitgrüntyp. Die Lage ihrer α -Banden erlaubt eine Abschätzung des Elektronendrucks, den die heterocyclischen Liganden an verschiedenen Stellen ihrer Ringsysteme aufweisen.

Die „Ehrlich-Farbstoffe“, die beim Nachweis von Pyrrolderivaten mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd entstehen, sind *p*-Dimethylaminophenyl-pyrrolyl-methene⁴⁾. Nach A. TREIBS und E. HERRMANN⁵⁾ können die bei der sauren Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd und Pyrrolen zu erwartenden Carbinole nicht gefaßt werden, sondern gehen sofort unter Abspaltung von Wasser in die Methenfarbstoffe über. Auch Pyrrolyl-bis-*p*-dimethylaminophenyl]-methyl-Farbstoffe sind bekannt⁵⁾, z. B. ist das Kation des Bis-*p*-dimethylaminophenyl]-[3.5-dimethyl-pyrrolyl-(2)]-methens rotviolett und besitzt zwei Absorptionsmaxima bei 567 und 515 μ .

Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften einer Anzahl von entsprechenden Verbindungen, die statt des Pyrrol- einen Pyrazol- oder 1.2.3-Triazolring enthalten; es sind dies die folgenden:

- I *p*-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol
- II *p*-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol
- III Phenyl-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol
- IV Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol
- V Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol
- VI Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[pyrazolyl-(4)]-carbinol
- VII Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[3-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol
- VIII Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-carbinol
- IX Bis-*p*-dimethylamino-phenyl]-[1.2.3-triazolyl-(4)]-carbinol

Die Verbindungen I und II sind durch Umsetzung von Dimethylaminobenzaldehyd mit den entsprechenden Pyrazolyl-lithium-Verbindungen⁶⁾ erhältlich, wenn auch nur in mäßigen Ausbeuten. Im Falle von I entstand, auch bei wiederholtem Versuch, aus uns nicht ersichtlichen Gründen in weitaus größerer Menge eine Substanz, für

1) Dissertat. Universität München 1961.

2) Dissertat. Universität München 1957.

3) Diplomarbeit, Universität München 1958.

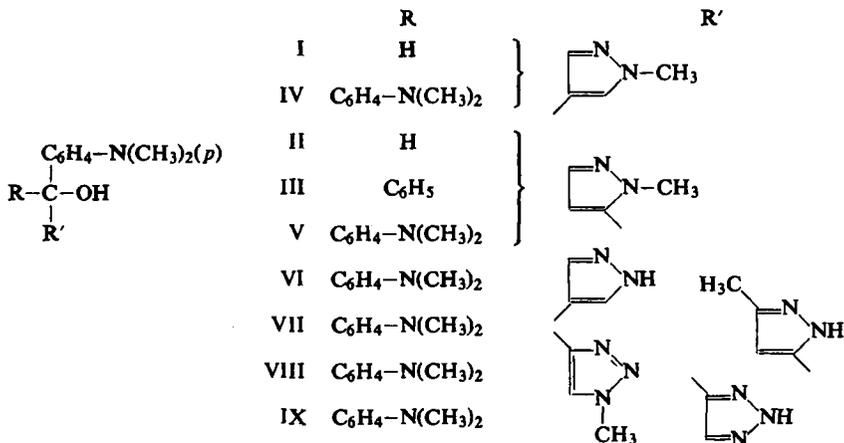
4) H. FISCHER und M. HERMANN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **122**, 1 [1923]; H. FISCHER und C. NENITZESCU, ebenda **145**, 294 [1925].

5) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 168 [1955].

6) R. HÜTTEL und M. E. SCHÖN, Liebigs Ann. Chem. **625**, 55 [1959].

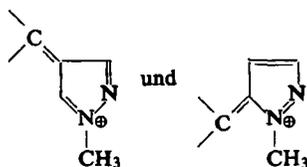
die wir die Konstitution des *p*-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-ketons für wahrscheinlich halten (siehe Versuchsteil!).

Die Verbindungen III bis VI wurden durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Pyrazolyl-lithium-Verbindungen gewonnen. Bei VI mußte ein Pyrazol mit Schutzgruppe am N eingesetzt werden, weil sich die Pyrazol-dilithium-Verbindungen nur mit sehr schlechten Ausbeuten bilden. 1-Trityl-4-brom-pyrazol wurde mit *n*-Butyllithium zu 1-Trityl-pyrazolyl-lithium-(4) umgesetzt, das aber mit Michlers Keton nur sehr schlecht reagierte; nach beendeter Reaktion wurden 90% d. Th. Tritylpyrazol isoliert und nur eine sehr kleine Menge des gewünschten Carbinols VI.



Für die Untersuchung der Carbinole VII bis IX wurden durch Kondensation der entsprechenden Pyrazol- und 1.2.3-Triazolaldehyde mit Dimethylanilin die kristallisierten trisubstituierten Methanderivate hergestellt. Diese haben wir dann zu den Farbsalzen oxydiert und daraus die nicht kristallisierenden Carbinole gewonnen, deren Spektren in Eisessig gemessen wurden.

Ergebnisse: Die Carbinole I–III, die nur je eine Dimethylaminophenylgruppe enthalten, bilden keine farbigen Salze und besitzen, wie Tab. 1 zeigt, in Äthanol und Eisessig die gleichen Absorptionsbanden. Der Vergleich mit den Spektren der ebenfalls in die Tabelle aufgenommenen Farbstoffe Michlers Hydroblau und *p*-Dimethylaminophenyl-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-methen-perchlorat zeigt, daß der 1-Methylpyrazolyl-Ring weder in 4- noch in 5-Stellung mesomeriefähig mit dem Dimethylaminophenylrest ist, d. h. keine Neigung zeigt, die positive Ladung des Kations zu übernehmen, wozu er formal auf Grund der Grenzformeln



in der Lage wäre. Im *p*-Dimethylaminophenyl-diphenyl-carbinol geht — da ein zweiter basischer Ligand fehlt — die in saurer Lösung beobachtete Farbe des Kations

fast ausschließlich auf die Ammoniumstruktur $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}^{\oplus}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zurück. In der analogen Verbindung III ist, wie das Spektrum ausweist, selbst die Ausbildung einer solchen Struktur verhindert, d. h. der 1-Methylpyrazolyl-Ligand übt in seiner 5-Stellung einen solch starken Elektronensog aus, daß die Abspaltung des OH^{\ominus} vom zentralen Kohlenstoffatom unmöglich ist ⁷⁾.

Tab. 1. Absorptionsmaxima verschiedener *p*-Dimethylaminophenylcarbinole im Bereich > 220 m μ

	Äthanol	Eisessig
I	300; 260	300; 262
II	301; 262	301; 267
III	295; 261	297
Michlers Hydroblau ⁸⁾		600; 300
<i>p</i> -Dimethylaminophenyl-[3.5-dimethylpyrryl-(2)]-methen-perchlorat ⁵⁾		552*)
<i>p</i> -Dimethylaminophenyl-diphenyl-carbinol ⁹⁾	304; 261	460; 345; 263**)

*) in Äthanol

***) in salzsäurehaltigem Äthanol

Die Spektren der Verbindungen IV bis IX und einiger Vergleichssubstanzen zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Absorptionsmaxima von Malachitgründerivaten *) in Eisessig

	m μ
IV	602; 449
V	645; 440
VI	605; 441
VII	633; 438
VIII	630; 433
IX	630; 430
3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)-MG ⁵⁾	567; 515**)
Kristallviolett-carbinol ¹¹⁾	584
<i>p</i> -Methoxy-phenyl-MG ¹⁰⁾	603; 467**)
Thienyl-(3)-MG-carbinol ¹²⁾	617; 444
Malachitgrün-carbinol ¹¹⁾	625; 424
<i>p</i> -Nitrophenyl-MG ¹³⁾	637

*) Die abgekürzte Bezeichnung der Vergleichssubstanzen gibt an, durch welche Liganden der Phenylkern des Malachitgrüns (MG) ersetzt ist. **) Chlorid in Äthanol.

Nach G. N. LEWIS und M. CALVIN¹⁰⁾ ist die langwelligste oder α -Bande von Triphenylmethanfarbstoffen der Wechselwirkung zwischen den beiden basischen Substituenten, die kurzwelligere γ -Bande dem Zusammenwirken jedes der basischen Substituenten mit dem dritten Liganden zuzuschreiben. Für die Lage der α -Bande ist neben anderen Faktoren der Elektronendruck, den der dritte Ligand auf das

7) R. HÜTTEL, W. SCHWARZ und F. WUNSCH, Chem. Ber. 94, 2993 [1961].

8) G. N. LEWIS und J. BIGELEISEN, J. Amer. chem. Soc. 65, 2107 [1943].

9) H. GILMAN und G. E. DUNN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2178 [1956].

10) Chem. Reviews 25, 273 [1939]; G. N. LEWIS und J. BIGELEISEN, l. c.⁸⁾ S. 2102.

11) W. THEILACKER und W. BERGER, Chem. Ber. 89, 965 [1956].

12) V. V. GHASIAS, B. J. KANE und F. F. NORD, J. org. Chemistry 23, 560 [1958].

13) M. J. S. DEWAR, Electronic Theory in Organic Chemistry, 1. Aufl., Oxford University Press, London 1949, S. 306.

zentrale C-Atom ausübt, maßgebend. Je größer dieser ist, bei desto kürzeren Wellen liegt die α -Bande. Nimmt man das Malachitgrün als Bezugssubstanz, so sieht man, daß die starken Elektronen-Donatoren *p*-Dimethylaminophenyl und Pyrrol-(2) stark hypsochrom wirken und daß 1-Methyl-pyrazolyl-(4) und Pyrazolyl-(4) etwa den gleichen Einfluß ausüben wie *p*-Methoxyphenyl, also mittlere Elektronendonatoren darstellen. Ähnlich, wenn auch schwächer, wirkt Thienyl-(3). Als schwache Elektronen-Acceptoren mit bathochromem Effekt erscheinen 1.2.3-Triazolyl-(4) und 1-Methyl-1.2.3-triazolyl-(4), während Pyrazolyl-(5), *p*-Nitrophenyl und vor allem 1-Methyl-pyrazolyl-(5) einen zunehmenden Elektronensog aufweisen.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol (I): Man setzt 8.05 g 1-Methyl-4-brom-pyrazol (50 mMol) in 75 ccm absol. Äther bei -10° im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. mit 32.3 ccm 1.55 *m* äther. *n*-Butyllithium um. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. werden bei 0° im Laufe von 1 Stde. 5.97 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 50 ccm absol. Äther unter kräftigem Rühren zugesetzt.

Der blaßgelbe Niederschlag (a) wird abgesaugt und mit Eiswasser zersetzt. Das harzige Produkt löst man in Methylenchlorid, filtriert die Lösung und zieht die beim Eindampfen erhaltene dunkelrotbraune Substanz mehrmals mit heißem Petroläther aus. Den Rückstand löst man in absol. Benzol, behandelt mit Aktivkohle und bringt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Petroläther zur Kristallisation. Die in kurzen dicken Nadeln kristallisierende Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei $139-141^\circ$. Ausb. 2.07 g (22% d. Th.).

$C_{13}H_{15}N_3O$ (229.3) Ber. C 68.09 H 6.59 N 18.33

Gef. C 68.21 H 6.60 N 18.13 Mol.-Gew. 240.5 (nach RAST)

Diese Verbindung stellt nicht das gewünschte Carbinol I dar, sondern wahrscheinlich *p*-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-keton. Dafür sprechen die Summenformel und das IR-Spektrum, in dem die OH-Bande fehlt, aber eine Carbonylbande an der gleichen Stelle wie bei Michlers Keton (6.23 μ , 1605/cm) auftritt.

Das gewünschte Carbinol I erhält man aus dem Filtrat des Niederschlags a, indem man dieses mit Wasser versetzt, worauf eine schmierige gelbe Substanz ausfällt, die in Benzol gelöst und mit Aktivkohle gereinigt wird. Aus Benzol/Petroläther erhält man durch Umkristallisieren farblose Spieße vom Schmp. $112-114^\circ$. Ausb. 509 mg (6% d. Th.).

$C_{13}H_{17}N_3O$ (231.3) Ber. C 67.50 H 7.41 N 18.17 Gef. C 67.71 H 7.45 N 18.00

Im Gegensatz zur Substanz vom Schmp. $139-141^\circ$ zeigt das IR-Spektrum dieser Verbindung eine OH-Bande bei 3.12 μ (3205/cm).

p-Dimethylaminophenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol (II): Eine Lösung von 8.21 g 1-Methyl-pyrazol (100 mMol) in 150 ccm absol. Äther versetzt man bei -30° im Verlaufe von 1 Stde. mit 64.4 ccm einer 1.55 *m* *n*-Butyllithium-Lösung. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. gibt man bei 0° im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. 9.70 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (65 mMol) in 80 ccm absol. Äther zu.

Nach einigen Stdn. wird der Niederschlag abgesaugt und mit Eiswasser versetzt, das ausgeschiedene Harz in Methylenchlorid gelöst und filtriert. Den beim Verdampfen des Lösungs-

mittels erhaltenen Rückstand kocht man mehrmals mit Petroläther aus, worauf er im Kühlschrank kristallin erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man ein gelbliches, glänzendes feinkristallines Produkt vom Schmp. 141–142°. Es ist gut löslich in Äthanol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Ausb. 4.32 g (29% d. Th.).

$C_{13}H_{17}N_3O$ (231.3) Ber. C 67.50 H 7.41 N 18.17 Gef. C 67.61 H 7.45 N 18.06

Phenyl-[p-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol (III): Aus 50 mMol *1-Methyl-pyrazol* und *n*-Butyllithium stellt man wie angegeben *1-Methyl-pyrazolyl-lithium-(5)* her und trägt unter Rühren und Eiskühlung langsam 11.5 g *p-Dimethylamino-benzophenon*¹⁴⁾ ein. Nach dem Abklingen der Reaktion hält man noch 8 Stdn. bei 50° und zersetzt dann mit kalter verd. Salzsäure. Nach Zugabe von Ammoniak bis zur basischen Reaktion wird mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Einengen des Benzolextraktes entstehen farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 155° schmelzen. Ausb. 3.3 g (11% d. Th.).

$C_{19}H_{21}N_3O$ (307.4) Ber. N 13.67 Gef. N 13.75

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol (IV): Einer Suspension von 50 mMol *1-Methyl-pyrazolyl-lithium-(4)* in Äther läßt man bei –10° 10.7 g Michlers Keton (40 mMol), gelöst in Benzol, im Verlauf von 1 Stde. zutropfen. Dann wird 8 Stdn. bei 50° gehalten und am anderen Morgen die über dem ockergelben Niederschlag stehende Flüssigkeit unter Stickstoff abgehebert. Diese Operation wird mit absol. Äther zweimal wiederholt. Der wieder in Äther aufgeschlämmte Niederschlag wird mit Eiswasser unter Kühlung vorsichtig zerlegt, der Äther abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal ausgeäthert. Der Ätherextrakt wird zweimal aus Benzol/Petroläther (2:1) umkristallisiert: Fast farblose feine Nadeln vom Schmp. 134–135°, die an der Luft rasch hellgrün, bei längerem Liegen intensiv schwarzgrün werden. Ausb. 9.50 g (68% d. Th.).

$C_{21}H_{26}N_4O$ (350.4) Ber. N 15.99 Gef. N 15.86

Die Substanz ist löslich in Äthanol, Aceton und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe.

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol (V) wird entspr. III und IV in farblosen Plättchen vom Schmp. 175° erhalten.

$C_{21}H_{26}N_4O$ (350.4) Ber. N 15.99 Gef. N 15.15

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[pyrazolyl-(4)]-carbinol (VI)

*1-Trityl-4-brom-pyrazol*¹⁵⁾: Man fällt 8.09 g *4-Brom-pyrazol* (55 mMol) in 200 ccm 50-proz. Äthanol mit einer Lösung aus 9.5 g Silbernitrat in 10 ccm konz. Ammoniak und 100 ccm Wasser. Das abfiltrierte *4-Brom-pyrazol-silber* wird mit Wasser und Äthanol gewaschen. Ausb. 11.4 g. Diese Substanz (45 mMol) wird mit 12.5 g *Tritylchlorid* (im Hochvak. destilliert) in 200 ccm absol. Benzol 5 Stdn. unter heftigem Rühren bei Lichtausschluß gekocht. Man saugt noch heiß vom AgCl ab, behandelt das tiefgelbe Filtrat mit Aktivkohle und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Die Substanz bildet farblose verwachsene Nadeln vom Schmp. 192–193°. Ausb. 84% d. Th., bezogen auf das Ag-Salz.

$C_{22}H_{17}BrN_2$ (389.3) Ber. N 7.20 Gef. N 7.03

Der Tritylrest wird wieder abgespalten, wenn man die Benzollösung der Substanz 7 Stdn. mit 30-proz. Essigsäure auf der Schüttelmaschine erhitzt.

Verbindung VI: Man setzt 9.73 g *1-Trityl-4-brom-pyrazol* (25 mMol) in 150 ccm absol. Benzol bei 0° mit 25 mMol äther. *n*-Butyllithium um und gibt zu der entstehenden hellgelben Suspension nach 2 Stdn. 5.37 g *Michlers Keton* (20 mMol), gelöst in 150 ccm absol. Benzol,

¹⁴⁾ CH. D. HURD und C. N. WEBB, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 2. Aufl. 1956, S. 217.

¹⁵⁾ Vgl. H. GIESEMANN und G. HÄLSCHKE, Chem. Ber. 92, 92 [1959].

bei Raumtemperatur zu. Man rührt noch $1\frac{1}{2}$ Stdn., dekantiert am anderen Tag den Niederschlag (a) ab, wäscht ihn mit Benzol und dann mit Äther und zerlegt ihn mit Eiswasser. Die organische Substanz, in Methylenchlorid aufgenommen, ergibt 6.07 g 1-Trityl-pyrazol vom Schmp. 202—202.5°, das auch durch Tritylierung von Pyrazol, analog der obigen Vorschrift, zugänglich ist.

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.4) Ber. N 9.03 Gef. N 9.03

Die vom Niederschlag a abgetrennte Flüssigkeit wird mit Wasser behandelt. Aus der organ. Phase erhält man 4.51 g Michlers Keton. Die Mutterlauge hiervon wird dreimal mit je 25 ccm halbkonz. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der organ. Phase lassen sich noch 0.88 g 1-Trityl-pyrazol gewinnen. Die salzsaure Lösung macht man mit konz. Ammoniak alkalisch, den ausfallenden, schwach blaugrünen Niederschlag löst man in 50 ccm 30-proz. Essigsäure und kocht die intensiv blaugrüne Lösung 15 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert, engt i. Vak. ein, neutralisiert mit konz. Ammoniak und erhält einen schwach blaugrünen Niederschlag, der nach dem Trocknen in wenig absol. Äther aufgenommen wird. Nach einigen Tagen kristallisieren im Kühlschrank schwach gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 221—223°.

$C_{20}H_{24}N_4O$ (336.4) Ber. N 16.66 Gef. N 16.98

Die Menge des wiedergefundenen Michlers Keton beträgt 84% des Einsatzes, die des Tritylpyrazols 90% d. Th.

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[3-methyl-pyrazolyl-(5)]-methan: 4 g 3-Methyl-pyrazol-aldehyd-(5)¹⁶⁾, 12 g Dimethylanilin, 4 g konz. Schwefelsäure und 3.6 ccm Wasser werden 5 Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Dann wird mit 40-proz. Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand, aus Äthanol umkristallisiert, bildet zu Drusen angeordnete Stäbchen und schmilzt bei 187°. Ausb. 6.8 g.

$C_{21}H_{26}N_4$ (334.4) Ber. C 75.41 H 7.84 N 16.76 Gef. C 74.97 H 7.72 N 16.77

Zur Überführung ins Carbinol werden 1.34 g dieser Substanz in verd. Schwefelsäure durch portionsweise Zugabe der berechneten Menge PbO_2 oxydiert, das Blei mit Na_2SO_4 vollends entfernt und durch Zugabe von Natronlauge 1.2 g bläulich-weiße Carbinolbase gewonnen. Sie wird durch Umfällen aus schwach natronlaugehaltigem Äthanol gereinigt, kann aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[1-methyl-1.2.3-triazolyl-(4)]-methan: 2 g 1-Methyl-triazol-aldehyd-(4)¹⁶⁾, 6 g Dimethylanilin, 2 g konz. Schwefelsäure und 1.8 ccm Wasser werden 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Man erhält nach der eben beschriebenen Aufarbeitung 5.0 g (83% d. Th.) aus Benzol umkristallisierte Substanz vom Schmp. 195°.

$C_{20}H_{25}N_5$ (335.4) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.48 H 7.37 N 20.40

Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-[1.2.3-triazolyl-(4)]-methan, analog aus 1.2.3-Triazol-aldehyd-(4)¹⁷⁾ hergestellt, schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Butanol bei 189 bis 191°. Ausb. 98% d. Th.

$C_{19}H_{23}N_5$ (321.4) Ber. C 70.99 H 7.21 N 21.79 Gef. C 70.94 H 7.09 N 21.90

Die Leukoverbindung wird durch PbO_2 nur langsam und unvollständig oxydiert. Der Farbstoff wurde deshalb durch anodische Oxydation erzeugt: 2 g reine Leukoverbindung werden in der stöchiometrischen Menge 0.01 n H_2SO_4 gelöst und in einem Glasgefäß mit Diaphragma, Platinrührer und Platinnetzanode 20 Min. bei 6—10 Volt und 20—88 mA elektrolysiert. Beim Eindampfen der Lösung gewinnt man ein reines, aber nicht kristallisierendes Farbstoffsulfat, das für die Messung der Spektren in das Carbinol übergeführt wird.

¹⁶⁾ R. HÜTTEL und A. GEBHARDT, Liebigs Ann. Chem. 558, 34 [1945].

¹⁷⁾ R. HÜTTEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 1680 [1941].