

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES VERHALTEN EINIGER BENZOPHENOXAZINFARBSTOFFE

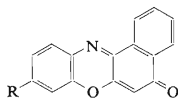
M. KOTOUČEK und J. ZAVADILOVÁ

Institut für analytische Chemie, Palacký-Universität, Olomouc

Eingegangen am 26. August 1971

Benzo[*a*]phenoxazone und Benzo[*a*]phenoxazoniumsalze können auch in ihren gegenseitigen Gemischen in 1M-KSCN, 1M-LiCl, 1M-CH₃COONa, 0,5M-NaHCO₃ sowie in neutralen bis mittelalkalischen Puffern oszillopolarographisch nachgewiesen werden. Mittels der Methode der Eichkurve können die einzelnen Farbstoffe mit einer Genauigkeit eines unter 4% liegenden Relativfehlers für die einzelnen Bestimmungen ermittelt werden. Neben einem reversiblen Kurveneinschnitt mit *Q* 0,2 bis 0,4 ist auch ein negativerer Kurveneinschnitt bemerkbar. Die Hydrolysegeschwindigkeit einiger Benzo[*a*]phenoxazone im starkalkalischen Medium wurde oszillopolarographisch und spektrophotometrisch untersucht und beim 9-Diäthylaminobenzo[*a*]phenoxaz-5-on wurde die Frage des Hydrolysemechanismus gelöst.

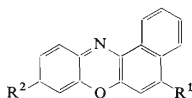
Die Untersuchung der Reduktion der Farbstoffe vom Phenoxazintyp mit Hilfe einer Tropf-
elektrode wurde bisher überwiegend vom physikalischen Gesichtspunkt aus durchgeführt, und zwar lediglich mittels der klassischen Polarographie bei einigen leichtherstellbaren Phenoxazin¹⁻⁶- und Benzophenoxazin^{2,7,8}-Farbstoffen. Die Analyse von Gemischen der angeführten Farbstoffe, die zufolge deren ziemlich ähnlicher Eigenschaften stets beschwerlich war, ist bei geeigneter Wahl der Elektrolyten oszillopolarographisch durchführbar. Unter dieser Zielsetzung wurden einige einfache Amino- und Hydroxyphenoxazone untersucht^{9,10}. Im alkalischen Medium unterliegen zahlreiche Phenoxazinfarbstoffe der Hydrolyse unter Öffnung des Skeletts an der Stelle der C—O-Bindung, wobei es fallweise bis zur Spaltung unter Entstehen des entsprechenden *o*-Aminophenols und Dihydroxychinons kommen kann⁹. Mit Hilfe der oszillopolarographischen Polarographie und auf Grund der Spektren im sichtbaren Spektralbereich wird die hydrolytische Spaltung der C—O-Bindung bei den Benzo[*a*]phenoxazinfarbstoffen untersucht.



I, R = H

II, R = OH

III, R = N(C₂H₅)₂



IV, R¹ = H, R² = O

V, R¹ = NH₂, R² = O

VI, R¹ = NH₂, R² = N⁽⁺⁾(C₂H₅)₂

VII, R¹ = NHC₆H₅, R² = N⁽⁺⁾(CH₃)₂

VIII, R¹ = NHC₆H₅CH₃(*m*), R² = N⁽⁺⁾(CH₃)₂

In dieser Arbeit werden drei Gruppen der Benzo[*a*]phenoxazinfarbstoffe, die Derivate des Benzo[*a*]phenoxaz-5-ons (*I–III*), des Benzo[*a*]phenoxaz-9-ons (*IV, V*) und des Benzo[*a*]phenoxaz-9-ims (*VI–VIII*) untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Die spektralreinen Farbstoffproben wurden laboratoriumsmäßig hergestellt. Die Lösungen mit einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ wurden durch Lösen in Methanol in der Wärme bereitet. Für die Depolarisationsuntersuchung in 10%igem Methanol wurden 10^{-3} M Lösungen herangezogen. In diesem Fall mußte bei den Farbstoffen *III, VII* und *VIII* vor dem Lösen eine gewogene Substanzmenge mit einem Tropfen konz. HCl auf ein Volumen von 50 ml Lösung betropft werden. Die Farbstoffe wurden im Medium von 50%igem Methanol untersucht. Die Substanz *VII* fiel jedoch nach fünf Minuten aus der Lösung aus; die Substanz *VIII* konnte nur in 70%igem Methanol und auch da nur in LiCl, KCl und KSCN untersucht werden. Die Untersuchung der Farbstoffe *I* und *IV* konnte auch in 30%igem, *II* und *VI* sogar in 10%igem Methanol durchgeführt werden. Als Elektrolyten gelangten einerseits Britton–Robinsonsche Puffer, andererseits anorganische 1M Salzlösungen zur Anwendung (0,5M-NaF, -NaHCO₃ und -LiOH). Zur Hydrolysenuntersuchung wurde neben den angeführten alkalischen Puffern auch 0,01–5M-NaOH herangezogen. Zur oszillographischen Untersuchung diente das Polarskop LP 600 (Laboratní přístroje, Prag). Es wurde gegen Bodenquecksilber in Spälenka-Gefäßen gemessen. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Apparats „Spektromom 201“ (Magyar Optikai Művek, Budapest), die pH-Messungen mittels Beckman-pH-Meters „Model G“ und mittels des Präzisions-pH-Meters „Radelkis“ Typ OP-205 (Ungarn) durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

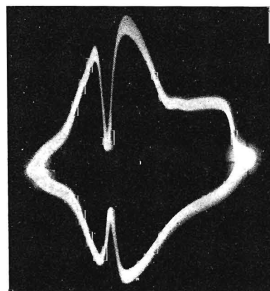
*Nachweis und Bestimmung von Benzo[*a*]phenoxazinfarbstoffen*

Bei der oszillographischen Depolarisation der Quecksilberelektrode mit den Farbstoffen *I–VIII* bildet sich im pH-Gesamtbereich ein reversibler kathodischer und anodischer Kurveneinschnitt. In sauren Lösungen (H₂SO₄, CH₃COOH) erfolgt Reduktion bei starkpositiven Potentialen, mit wachsendem pH-Wert verschieben sich die Kurveneinschnitte zu den negativeren Werten hin. Zur Untersuchung der Benzophenoxazinfarbstoffe erweist sich der neutrale bis mittelalkalische pH-Bereich, namentlich KSCN-, LiCl- (Abb. 1A*), CH₃COONa- und 0,5M-NaHCO₃-Lösungen (Abb. 1B*), als geeignet. Es können mit Vorteil auch alkalische Elektrolyten, LiOH, NaOH, herangezogen werden, wobei jedoch mit der Möglichkeit von durch Einfluß dieses Mediums verursachten Strukturänderungen einiger Farbstoffe gerechnet werden muß.

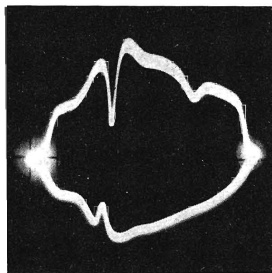
Die reduzierten Farbstoffformen werden von Sauerstoff reoxydiert und es erfolgt dann Verkleinerung des anodischen Kurveneinschnittes; dies kann verhindert werden, wenn man die zu analysierende Probe mit Inertgas durchperlt.

* Siehe Beilage nach Seite 3218.

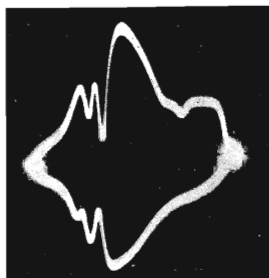
Oszillographisches Verhalten einiger Benzophenoxazinfarbstoffe



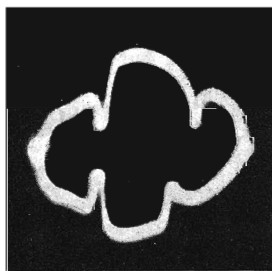
A



B



C



D

ABB. 1

Kurven $dE/dt = f(E)$ der $1 \cdot 10^{-4}$ M Farbstoffe

A III, 1M-LiCl, 50%iges Methanol. B II, 0,5M-NaHCO₃, 10%iges Methanol. C III + VII, 1M-KCl, 50%iges Methanol. D VI, 0,5M-NaF, 30%iges Methanol.

Einso wie bei den einfachen Phenoxazonen^{9,10} weist auch der reduzierbare Teil der Benzophenoxazinfarbstoffe chinoide Skelettstruktur auf. Da diese die gleiche ist wie bei allen untersuchten Farbstoffen, sind die Werte der Quotienten einander verhältnismäßig nahe. Die Unterschiede in den Q -Werten werden durch die Art und Lage der Substituenten am Benzophenoxazin-Skelett hervorgerufen, die namentlich durch ihren Mesomerie-Effekt eine Elektronenverschiebung im Molekül und damit auch eine Verschiebung des Reduktionspotentials verursachen. Die Unterschiede bei den Q -Werten sind jedoch für den Nachweis der einzelnen Farbstoffe in den gegenseitigen Gemischen, namentlich neben ihren zugrunde liegenden Verbindungen, vollkommen ausreichend. So kann beispielsweise im Britton-Robinsonschen Puffer mit einem pH-Wert von ~ 8 das zugrunde liegende Benzophenoxazon *I* neben seinem Hydroxyderivat *II* oder dem Diäthylaminoderivat *III*, desweiteren *IV* und *V*, aber auch *II* und *III*, *I* und *IV*, im Gemisch von NH_4OH und NH_4Cl die Farbstoffe *I* und *II*, *I* und *III*, *III* und *IV*, in 1M-KCl *I* und *IV*, *VI* und *VII*, *III* und *VII* (Abb. 1C*), in $1\text{M-CH}_3\text{COONa}$ *IV* und *V*, in $0,5\text{M-NaF}$ *I* und *IV*, *IV* und *V*, *IV* und *VI*, in 1M-KSCN *I*, *II* und *IV* qualitativ nachgewiesen werden. Durch die Wahl des Mediums können weitere Kombinationen für den Nachweis der einzelnen Farbstoffe in Gemischen gefunden werden. Die Quotientenwerte der kathodischen (Q_K) und anodischen (Q_A) Kurvenanschnitte für geeignete Elektrolyten sind in Tabelle I angeführt. Die Nachweisempfindlichkeit der einzelnen Farbstoffe erreicht die Werte mittelempfindlicher analytischer Reaktionen: $\text{pD } 5,10$ bis $5,85$.

TABELLE I

Durch die Quotienten Q angegebene Lage der reversiblen Kurvenanschnitte der Farbstoffe *I*–*VIII* in 50%igem Methanol

Die Werte der Quotienten Q für den kathodischen und anodischen Kurvenanschnitt unterscheiden sich um weniger als 0,02.

Verbindung	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i> ^a
pH 7,96	0,28	0,35	0,33	0,15	0,25	0,24	—	—
pH 11,20	0,30	0,37	0,38	0,23	0,26	0,28	—	—
1M-LiCl	0,28	0,36	0,36	0,21	0,28	0,28	0,27	0,33
1M-KCl	0,30	0,38	0,35	0,21	0,30	0,28	0,28	0,33
1M-KSCN	0,22	0,33	0,33	0,15	0,23	0,20	0,25	0,35
0,5M-NaF	0,30	0,38	0,38	0,22	0,33	0,31	—	—
1M-CH ₃ COONa	0,35	0,39	0,38	0,25	0,30	0,28	—	—
0,5M-NaHCO ₃	0,28	0,35	0,35	0,22	0,28	0,25	—	—
0,5M-LiOH	0,30	0,36	0,36	0,25	0,30	0,28	—	—
1M-NH ₄ OH + NH ₄ Cl	0,22	0,25	0,27	0,18	0,20	0,20	0,23	—

^a Gemessen in 70%igem Methanol.

* Siehe Beilage nach Seite 3218.

Bei allen untersuchten Farbstoffen und in fast allen Elektrolyten bildet sich neben den beschriebenen reversiblen kathodischen und anodischen Kurveinschnitten ein zweiter kathodischer Einschnitt bei den negativeren Potentialen ($Q_{K_2} = 0,60-0,80$). Dieser auch bei anderen Phenoxazinfarbstoffen^{5,9,10} festgestellte Einschnitt kann einer katalytischen Wasserstoffausscheidung zugeschrieben werden. Er wird jedoch vom Kapazitätseinschnitt des Methanols beeinflusst und in der Mehrzahl der Fälle fließen beide in einen einzigen stumpfen Einschnitt zusammen. In alkalischen Elektrolyten bilden sich bei einigen Farbstoffen beide Kurveinschnitte mit unterschiedlichen Q -Werten. Besonders deutlich ist der kathodische, aber auch der anodische irreversible Einschnitt bei den Substanzen *VI*–*VIII* entwickelt (Abb. 1D*) und er kann zur Unterscheidung der Benzo[*a*]phenoxazoniumsalze von den Benzo[*a*]phenoxazonen dienen.

Quantitativ können die Benzophenoxazinfarbstoffe durch Heranziehung der kathodischen und anodischen Kurveinschnitte bestimmt werden. Am geeignetsten erweist sich bei der Mehrzahl der Farbstoffe der erste kathodische K_1 -Wert. Ein geeigneter Elektrolyt für die Bestimmung fast aller Farbstoffe ist im NaHCO_3 und im CH_3COONa zu erblicken. Mit Erfolg können auch andere Elektrolyten, beispielsweise LiCl für *III*, *V*, *VI*, KCl und NaF für *VI*–*VIII*, 2M-NaOH für *V* herangezogen werden.

Zur Bestimmung kam die Methode der konstanten Zugabe und die Methode der Eichkurve zur Anwendung. Durch den Einfluß der beschränkten Löslichkeit der Farbstoffe im wäßrig-methanolischen Medium ist die erstere Methode nur im engen Konzentrationsbereich geeignet, in dem die Abhängigkeit der Einschnitttiefe von der Farbstoffkonzentration linear ist. Bei der Mehrzahl der Substanzen bewegt sie sich in 50%igem Methanol in Grenzen von $6,5 \cdot 10^{-6}$ bis $5,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$, bei *VIII* wurde selbst in 70%igem Methanol überhaupt kein linearer Teil gefunden. Mit erhöhter Genauigkeit können Benzophenoxazinfarbstoffe mittels der Methode der Eichkurve bestimmt werden, bei welcher der Arbeitsbereich auch auf ihren nichtlinearen Teil ausgedehnt werden kann. Bei dieser Methode waren die Relativfehler bei den einzelnen Bestimmungen niedriger als $\pm 4\%$.

*Verhalten der Benzo[*a*]phenoxazinfarbstoffe in stark alkalischen Lösungen*

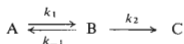
Bei einigen Phenoxazinfarbstoffen erfolgen durch Einfluß des alkalischen Mediums Strukturänderungen. Nach Holmes und Peterson¹¹ verläuft die Hydrolyse freier und substituierter Aminogruppen in den Aktivstellungen, wobei diese durch Hydroxygruppen ersetzt werden. Neben der Hydrolyse der Aminogruppe erfolgt Öffnen des Oxazinskeletts an der C–O-Bindung unter Entstehen des entsprechenden Chinonanils^{9,12}. Durch Ansäuern der Chinonanillösung schließt sich der Phenoxazinkreis wieder, so daß sich dieser Prozeß, wie dies auch bei den einfachen Phenoxazonen der Fall ist^{9,12}, als reversibel erweist. Strukturänderung hat Verteilung der Elektronen zur Folge, wobei das Entstehen des Chinonanils von einer Farbänderung begleitet wird. Die bathochrome, sich durch Blaufärbung der Lösung äußernde Verschiebung (um 45 nm) wurde bei den 9-substituierten Benzo[*a*]phenoxaz-5-on-derivaten (*II* und *III*) beobachtet. Die Lage des neu entstandenen Maximums bei *II* zeigt sich bei der gleichen Wellenlänge als Maximum des 4-Hydroxychinonanils^{12,13} bei der Hydrolyse des Resorufins⁹. Eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums erfolgt bei beiden grundlegenden Benzo[*a*]phenoxazonen *I* und *IV* (um 95 nm). Bei den Chinonanilen handelt es sich um braungelbe und braungrüne Verbindungen mit ziemlich verminderter Absorptionsintensität im sichtbaren Spektralbereich. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist der Konzentration der Hydroxyionen direkt proportional.

* Siehe Beilage nach Seite 3218.

Oszillogpolarographisch können die Hydrolysenprodukte bei der Konzentration von 0,01M-NaOH identifiziert werden, spektrophotometrisch ist das Absinken der Maxima bereits in 0,001M-NaOH bemerkbar. Sehr schwierig verläuft die Hydrolyse der Substanz *V*. Ihre Absorptionskurve zeigt bei verschiedenen Natriumhydroxidkonzentrationen einen scharfen isosbestischen Punkt (540 nm), die Kurvenform und die Lage beider Maxima sind als Äußerung der azidobasischen Substanzeigenschaften zu werten¹⁴. Die Hydrolyse wurde zunächst im Medium von 2,5M-NaOH erst nach sechs Stunden oszillogpolarographisch beobachtet, wo ein wenig deutlicher reversibler Kurveneinschnitt bei den positiveren Potentialen (Q 0,32) bemerkbar war. Erst nach 24 Stunden war der Kurveneinschnitt tief und die Lösung braungelb gefärbt. Das Verhalten der Benzo[*a*]phenoxazoniumsalze im alkalischen Medium konnte zufolge der sehr geringfügigen Löslichkeit in diesen Medien überhaupt nicht untersucht werden. In dieser Gruppe wurde nur die Substanz *VI* einer Untersuchung unterzogen, eine Hydrolyse wurde jedoch nicht beobachtet.

Oszillogpolarographische Kurveneinschnitte der Hydrolysenprodukte der Substanzen *II*, *III* und *V* zeigen sich bei positiveren Potentialen, bei den Substanzen *I* und *IV* mit Rücksicht auf die Lage des Kurveneinschnittes der ursprünglichen Substanzen bei den negativeren Potentialen. Die das Chinonanil charakterisierenden Kurveneinschnitte befinden sich in unmittelbarer Nähe der Einschnitte der ursprünglichen Benzophenoxazone und beeinflussen einander der Form nach ein wenig. Es erfolgt auch eine mäßige Verschiebung des einen oder beider Kurveneinschnitte, und zwar hauptsächlich zu den negativeren Potentialen hin. Bei der Substanz *IV* ist die Situation darüberhinaus deshalb komplizierter, weil sich im alkalischen Medium auch das 5-Hydroxyderivat bildet¹⁴. Beide erwähnten Substanzen geben jedoch in 1M-NaOH das entsprechende Chinonanil mit den Werten $Q = 0,25$ und $0,35$. Durch längeres Abstehen oder Erhitzen der Chinonanillösung in Alkalihydroxid ändert sich die Farbe der Lösung in Hellbraun. Auf den oszillogpolarographischen Kurven äußert sich die Änderung in der Lösungszusammensetzung durch neue Kurveneinschnitte. Wie aus dem analogen Verhalten der einfachen Phenoxazone^{9,15} geschlossen werden kann, verläuft die Spaltung der Benzo[*a*]phenoxazone im stark alkalischen Medium bis zur Spaltung des Skeletts unter Entstehen des entsprechenden *o*-Aminophenols und Hydroxynaphthochinons als Endprodukte.

In dieser Folgereaktion ist offensichtlich der Grund in der sukzessiven Einstellung des Anwachsens des Chinonanileinschnittes, in einigen Fällen in seiner Verkleinerung zu erblicken. Darüberhinaus kann auch in diesem alkalischen Medium Reversibilität des ersten Hydrolysenvorgangs erwartet werden. Der Hydrolysesgesamtverlauf kann demnach mittels des Schemas



geschrieben werden. Bei der Substanz *IV* tritt außerdem die langsame Nebenreaktion $A \xrightarrow{k_3} D$ hinzu. Aus der Beobachtung der zeitbedingten Abnahme der bei der ursprünglichen Substanz herrschenden Konzentration ergibt sich, daß $k_1 \gg k_2 > k_{-1}$, wobei k_{-1} nicht vernachlässigbar ist. Diese Tatsache und auch die erwähnte Beeinflussung des Kurveneinschnittes bewirken, daß die oszillogpolarographische, aber auch die spektrophotometrische Abhängigkeit $\log(a-x) = f(t)$ lediglich in der Anfangsphase des Hydrolysenvorgangs linear ist. Daraus ergibt sich, daß

auch bei einem erheblichen Überschuß an Hydroxylionen im Reaktionsmedium die Reaktion $A \rightarrow B$ nicht der ersten Ordnung angehört und daher die Geschwindigkeitskonstanten dieses Vorgangs nicht berechnet wurden.

Die Hydrolyse der Substanz *III*, die in der 9-Stellung eine Diäthylaminogruppe enthält, kann auf zweierlei Art verlaufen. Hätte die Abspaltung der Diäthylaminogruppe den Vorrang, müßte das Zwischenprodukt *B* die gleichen Eigenschaften wie die Substanz *II* aufweisen. Die für mehrere verschiedene NaOH-Konzentrationen konstruierten Absorptionskurven der Substanzen *II* und *III* zeigen nur Detailparallelen, die Maxima und der isosbestische Punkt der Substanz *III* sind um 15 nm bathochrom verschoben. Auch die oszillographische Auswertung der Quotienten ist gleichfalls nicht eindeutig. Bei der Substanz *II* und ihrem Hydrolysenprodukt zeigen sich Kurvenabschnitte in 1M-NaOH mit den Werten Q_k 0,40 und 0,35. Bei der Substanz *III* haben die Kurvenabschnitte die Werte 0,38 und 0,32, von denen sich der Einschnitt 0,32 nach kürzerer Zeit auf den Wert 0,35 verschiebt. Diese Lage des Einschnittes kann auf identische Hydrolysenprodukte beider Substanzen hinweisen. Hinsichtlich des Hydrolysenverlaufs der Substanz *III* kann jedoch durch Geschwindigkeitsanalyse der Hydrolysenreaktion entschieden werden. Erfolgte zuerst Abspalten der Diäthylaminogruppe, müßte die Hydrolysegeschwindigkeit bei *III* entweder kleiner oder zumindest gleich sein wie bei *II*. Die ermittelten spezifischen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ($k_0 = v_0/a$, wo v_0 die mittels der Interpolationsmethode berechnete Anfangsgeschwindigkeit für Reaktionen mit nichtlinearem Verlauf¹⁶ und a die Anfangskonzentration der Substanz bedeuten) des Hydrolysenvorgangs zeigen, daß durch die substituierte Aminogruppe in der 9-Stellung die Hydrolysenreaktion im Vergleich mit der Hydroxygruppe beschleunigt wird: (Die ersten Angaben beziehen sich auf die spektrophotometrischen, die Angaben in der Klammer auf die oszillographischen Messungen). $k_{0,II}$ $5,70 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($5,54 \cdot 10^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), für $4,88 \cdot 10^{-1} \text{ M OH}^-$ ($4,76 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) und für $a \cdot 10^{-2} \text{ mM}$ ($1 \cdot 10^{-1} \text{ mM}$); $k_{0,III}$ $1,22 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($1,71 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$) bei gleichen Ausgangskonzentrationen.

Wie also aus den Ergebnissen geschlossen werden kann, erfolgt zuerst Öffnen der C—O-Bindung, gefolgt von der Substitution der Diäthylaminogruppe. Die auf diese Weise interpretierten Ergebnisse stimmen vollkommen mit dem Hydrolysenverlauf des 2-Aminophenoxaz-3-ons⁹ und einiger Actinomycine¹⁵ überein.

Für die Überlassung der Benzophenoxazinfarbstoffe sprechen wir den im Institut für analytische Chemie beschäftigten Doz. Dipl. Ing. Z. Stránský und Doz. Dr. V. Stůžka sowie Dr. J. Adámek, Dr. L. Dostál und Dr. J. Juřina unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Fedoroňko M., Berg H.: Chem. zvesti 16, 28 (1962); Z. Physik. Chem. 220, 120 (1962).
2. Kaye R. C., Stonehill H. I.: J. Chem. Soc. 1952, 3244.
3. Gripenberg J., Kivalo P.: Suomen Kemistilehti B 30, 134 (1957).
4. Berg. H.: Chem. Tech. (Berlin) 6, 585 (1954).

5. Vojtěch V.: diese Zeitschrift 18, 629 (1953); Chem. listy 47, 634 (1953).
6. Pungor E., Farsang G.: Ann. Univ. Sci., Budapest, Sect. Chim. 2, 299 (1960).
7. Stránský Z.: *Dissertation*. Purkyně-Universität, Brno 1966.
8. Slouková I.: *Dissertation*. Palacký-Universität, Olomouc 1968.
9. Kotouček M., Tomášová J., Durčáková S.: diese Zeitschrift 34, 212 (1969).
10. Kotouček M.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis 30, 379 (1969).
11. Holmes W. C., Peterson A. R.: Stain Technol. 6, 79 (1931).
12. Musso H., Záhorsky U. I., Maassen D., Seeger I.: Chem. Ber. 96, 1579 (1963).
13. Musso H., Matthies H. G.: Chem. Ber. 90, 1814 (1957).
14. Stuzka V., Šimánek V.: diese Zeitschrift 37, 1121 (1972).
15. Brockmann H., Lackner H., Mercke R., Grunelius v. S., Petras H. S., Berndt H. D.: Chem. Ber. 99, 3672 (1966).
16. Poór J.: Chem. zvesti 23, 73 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.