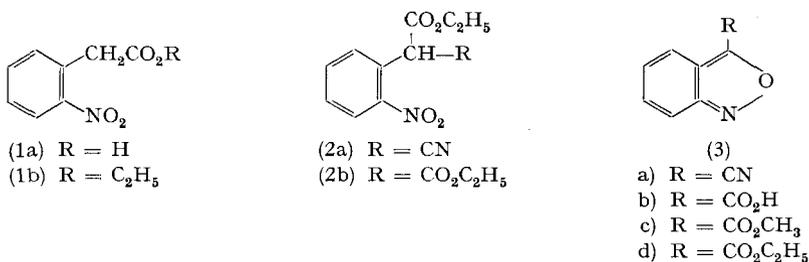


207. Zur Herstellung von Oxindol-Derivaten aus o-Chlor-nitrobenzolen und Cyanessigsäure- bzw. Malonsäure-estern

von C. A. Grob und O. Weissbach¹⁾

(25. VIII. 61)

Das übliche Verfahren zur Herstellung von Oxindol durch Reduktion von 2-Nitrophenyllessigsäure (1a)²⁾ wäre wesentlich ergiebiger, wenn die Herstellung dieser Säure verbessert werden könnte. Eine Möglichkeit dazu bietet die Umsetzung von 2-Nitrochlorbenzol mit Alkalisalzen von Cyanessigsäure- bzw. Malonsäureestern zu (2a) bzw. (2b) und anschliessende Hydrolyse. Bisher verliefen jedoch nucleophile Substitutionen von Chlorbenzolen mit solchen Carbanionen nur dann befriedigend, wenn das zu substituierende Halogenatom doppelt aktiviert war, nämlich durch zwei Nitrogruppen bzw. durch eine Nitrogruppe und einen weiteren Substituenten in 2,4- oder 2,6-Stellung³⁾. Es zeigte sich nun, dass unter gewissen Reaktionsbedingungen die aktivierende Wirkung einer einzigen orthoständigen Nitrogruppe ausreicht.



Die Umsetzung von 2-Chlornitrobenzol mit Natrium-cyanessigester nach gebräuchlichen Verfahren in Äther^{3a, b, c)} oder Äthanol^{3d)} war unbefriedigend. Im ersten Fall trat nur geringfügige Reaktion ein, im zweiten Fall war der gesuchte 2-Nitrophenyl-cyanessigsäureester (2a) stark verunreinigt und liess sich nur durch verlustreiche Destillation in ca. 15-proz. Ausbeute isolieren⁴⁾. Ein ebenso schwer zu verarbeitendes Rohprodukt wurde bei der heterogen verlaufenden Umsetzung von 2-Chlornitrobenzol in siedendem Toluol erhalten. Dagegen erwies sich tert.-Butanol als brauchbares Reaktionsmedium. Dieses Lösungsmittel besitzt ausser seinem ge-

¹⁾ Vgl. Dissertation OSKAR WEISSBACH, Basel 1959.

²⁾ G. HELLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 2775 (1916); G. HAHN & M. R. TULUS, *ibid.* **74**, 515 (1941); F. Z. DICARLO, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1420 (1944).

³⁾ a) W. BORSCHÉ & A. FIEDLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 2117 (1913).

b) W. BORSCHÉ, D. RANTSCHÉFF, Liebigs Ann. Chem. **379**, 152 (1911).

c) W. BORSCHÉ, L. STACKMANN & J. MAKAROFF-SEMLJANSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 2222 (1916).

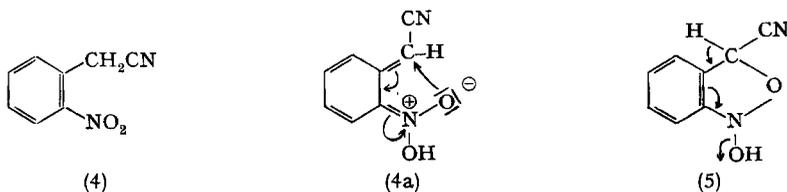
d) A. FAIRBOURNE & H. R. FAWSON, J. chem. Soc. **1927**, 46.

⁴⁾ Die starke Verharzung tritt vermutlich wegen der bekannten reduzierenden Wirkung des Äthanol in alkalischem Medium auf aromatische Nitroverbindungen ein; vgl. F. B. DAINS & W. O. KENYON, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2357 (1931).

eigneten Siedepunkt ein gutes Lösungsvermögen für die Reaktionspartner, ohne dabei auf Nitroverbindungen reduzierend zu wirken.

Der auf diese Weise in 77-proz. Ausbeute erhältliche 2-Nitrophenyl-cyanessigsäure-äthylester (2a) löst sich in verd. Sodalösung unter Bildung seines dunkelroten, mesomeren Anions. Die Reinigung des rohen Esters (2a) geschieht am besten durch Kristallisation, da bei der Destillation teilweise Zersetzung in Anthroxansäurenitril (3a) eintritt. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch ihre Umwandlung in die bekannte Säure (3b)⁵⁾ bzw. deren Methylester (3c)⁶⁾ sichergestellt.

Es ist denkbar, dass die Anthroxanring-Bildung durch thermische Decarbäthoxylierung von (2a) zum 2-Nitrophenylacetonitril (4) eingeleitet wird, eine für substituierte Cyanessigsäureester charakteristische Reaktion, welche schon zur Herstellung von Nitrilen empfohlen worden ist⁷⁾. 2-Nitrophenylacetonitril (4) besitzt in seiner tautomeren Form (4a) die strukturellen Voraussetzungen für die Cyclisierung zum Dihydro-isoxazol-Derivat (5), von welchem aus eine plausible Wasserabspaltung zum Anthroxansäurenitril (3a) führt⁸⁾.



2-Nitrophenyl-cyanessigsäure-äthylester (2a) wird mit verd. Sodalösung nahezu quantitativ in 2-Nitrophenylacetonitril (4) übergeführt. Saure Hydrolyse liefert die 2-Nitrophenylessigsäure (1a). Beide Verbindungen sind auf diese Weise bequemer zugänglich geworden, zumal das Zwischenprodukt (2a) nicht isoliert zu werden braucht⁹⁾.

Bemerkenswert ist die Reduktion des 2-Nitrophenyl-cyanessigsäureesters (2a), welche je nach Bedingungen unterschiedliche Produkte liefert. Mit ammoniakalischem Ferrosulfat entsteht 3-Cyanoxindol (6), das noch unbekanntes, Hydrogencarbonat-lösliche Cyclisierungsprodukt des zu erwartenden 2-Aminophenyl-cyanessigsäureesters (7).

Bei der Reduktion von (2a) mit Eisen und Essigsäure entsteht eine zunächst ebenfalls Hydrogencarbonat-lösliche Verbindung. Diese geht aber beim Ansäuern der Lösung ihres Kaliumsalzes in eine neutrale Verbindung über. Letztere ist isomer mit dem durch Reduktion der Nitrogruppe in (2a) zu erwartenden Amin (7), löst sich aber nicht in verd. Salzsäure und weist im IR.-Spektrum keine Nitrilbande auf.

⁵⁾ A. SCHILLINGER & S. WLEÜGEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2222 (1883); F. ARNDT, B. EISTERT & W. PARTALE, *ibid.* 60, 1364 (1927).

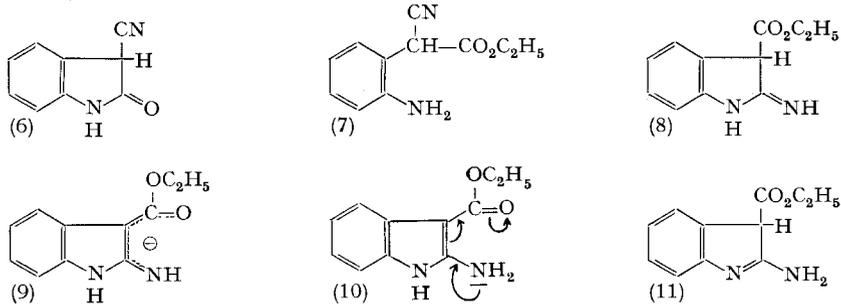
⁶⁾ G. HELLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2418 (1911).

⁷⁾ W. J. BAILEY & J. J. DALY, J. Amer. chem. Soc. 81, 5397 (1959). Diese Autoren wenden allerdings höhere Temperaturen an.

⁸⁾ 2-Nitrophenylessigsäure selbst erleidet beim Erhitzen mit Acetanhydrid eine Umlagerung zu Acetylanthranil, welche über Anthroxansäure verlaufen soll; vgl. G. N. WALKER, J. Amer. chem. Soc. 77, 6698 (1955).

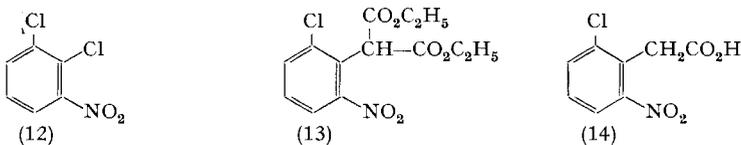
⁹⁾ 2-Nitrophenylacetonitril-Derivate können durch Hydrierung in die zugehörigen Indol-Derivate übergeführt werden; vgl. H. PLEININGER & I. NOGRADI, Chem. Ber. 88, 1961 (1955).

Diese Befunde sprechen dafür, dass bereits bei der Reduktion Cyclisierung zu 2-Imino-3-carbäthoxy-indolin (8) eintritt, welches in Hydrogencarbonat-Lösung das mesomere Anion (9) bildet. Beim Ansäuern geht dieses Anion in das stabilere Isomere 2-Amino-3-carbäthoxyindol (10) über. Mit der konjugierten Aminoester-Struktur (10) (vinyloges Urethan) ist auch die sehr geringe Basizität der Verbindung vereinbar, nicht aber mit den ebenfalls in Betracht zu ziehenden isomeren Amidin-Strukturen (8) und (11).



Beweisend für die Formulierung (10) ist aber das IR.-Spektrum, welches das Dublett einer primären Aminogruppe bei 2,92 und 3,0 μ und in der Carbonyl-Region nur die für β -Amino- α,β -ungesättigte Ester typische Bande bei 6,02 μ ¹⁰⁾ aufweist¹¹⁾. Es ist erwähnenswert, dass in Abwesenheit der 3-ständigen Estergruppe die 2-Aminoindolenin-Form (11, H statt CO₂C₂H₅) vorherrscht¹²⁾.

Auch mit Kalium-malonester setzt sich 2-Chlornitrobenzol in siedendem tert.-Butanol um, allerdings langsamer als mit Kaliumcyanessigester. Der entstehende Diester (2b) lässt sich noch weniger als der entsprechende Cyanessigester (2a) durch Destillation reinigen, weil dabei weitgehende Spaltung in Anthroxansäure-äthylester (3d) und 2-Nitrophenylessigsäure-äthylester (1b) eintritt. Durch Hydrolyse des rohen Esters (2b) wird aber 2-Nitrophenylessigsäure (1a) in guter Ausbeute erhalten.



Auch 2,3-Dichlor-nitrobenzol (12) setzt sich glatt mit Kalium-malonester in tert.-Butanol um. Der entstehende 6-Chlor-2-nitro-phenylmalonsäure-diäthylester (13) liess sich ebenfalls nicht ohne Zersetzung destillieren und wurde daher direkt zur bekannten 6-Chlor-2-nitro-phenylessigsäure (14)¹³⁾ hydrolysiert.

Im Gegensatz zu den ortho-Chlor-nitrobenzolen verlief die Umsetzung von p-Chlornitrobenzol mit Kalium-cyanessigester in siedendem tert.-Butanol unbefrie-

¹⁰⁾ C. A. GROB & H. P. SCHAD, *Helv.* **38**, 1121, 1117 (1955).

¹¹⁾ Verbindungen der Struktur (8) sowie (11) müssten die für *unkonjugierte* Ester charakteristische Absorption bei ca. 5,73 μ aufweisen.

¹²⁾ J. KEBRLE & K. HOFFMANN, *Helv.* **39**, 116 (1956).

¹³⁾ A. ROMEO, H. CORRODI & E. HARDEGGER, *Helv.* **38**, 463 (1955).

digend, indem der grösste Teil des Ausgangsmaterials nach 20stündiger Reaktionszeit unverändert war¹⁴). Immerhin konnte aus dem hydrolysierten Rohprodukt eine geringe Menge 4-Nitrophenylessigsäure isoliert werden. Somit übt eine Nitrogruppe in o-Stellung, trotz der erhöhten sterischen Hinderung, eine stärkere aktivierende Wirkung aus als in der p-Stellung, was in Anbetracht des im ersten Fall grösseren induktiven Effektes verständlich ist.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$, oberhalb $200^\circ \pm 3^\circ$.

2-Nitrophenyl-cyanessigsäure-äthylester (2a). 16,3 g (0,416 Mol) Kalium wurden in 370 ml abs. tert.-Butanol gelöst und die Lösung unter Rühren mit 49,0 g (0,434 Mol) frisch destilliertem Cyanessigsäure-äthylester und anschliessend mit einer heissen Lösung von 31,5 g (0,20 Mol) 2-Chlornitrobenzol in 75 ml abs. tert.-Butanol versetzt. Dann wurde 10 Std. unter Rühren und unter Rückfluss gekocht (Ölbadtemp. 110–120°). Nach dem Erkalten wurde das tiefrote Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure kongosauer gestellt und die Hauptmenge des tert.-Butanol bei 30–40° im Vakuum entfernt. Der in Äther aufgenommene Rückstand wurde von der salzsauren, wässrigen Schicht abgetrennt und mehrmals mit verd. Sodalösung extrahiert. Die erhaltenen dunkelroten Sodauszüge wurden sofort angesäuert und ausgeäthert. Nach Eindampfen der vereinigten Ätherextrakte hinterblieben 42 g rotes Öl, aus welchem durch Kristallisation aus Methanol 33,0 g (70%) reines (2a) gewonnen wurden. Aus Methanol farblose Prismen, Smp. 59–60°; Sublimation bei 50° und 0,1 Torr.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 56,41 H 4,30 N 11,96% Gef. C 56,22 H 4,25 N 11,68%

Bei der Destillation des rohen Esters (2a) im Hochvakuum ging jeweils bis zu einer Badtemp. von 120° Ausgangsmaterial über. Bei höherer Temperatur stieg der Druck infolge Zersetzung an, wobei bei ca. 2 Torr ein Vorlauf vom Sdp. 120–160° destillierte. Die Hauptmenge des Produktes (2a) ging bei 2,2 Torr von 160–170° über (Ausbeute 40–45%). Das restliche Material zersetzte sich häufig unter heftiger Reaktion, wenn die Heizung nicht sofort entfernt wurde. Durch Redestillation der Hauptfraktion wurde nach einem geringen Vorlauf der analysenreine Ester (2a) mit Sdp. 139–141° bei 0,09 Torr gewonnen.

Aus dem obigen, bei 2 Torr von 120–160° siedenden Vorlauf, sowie aus dem Vorlauf der Redestillation der Hauptfraktion kristallisierte *Anthroxansäure-nitril (3a)* in Mengen von 3–6% aus. Nach Kristallisation aus wässrigem Aceton und Sublimation bei 50°/11 Torr farblose Nadeln, Smp. 58–59°.

$C_8H_4ON_2$ Ber. C 66,66 H 2,80 O 11,10% Gef. C 66,45 H 3,09 O 11,12%

Durch 12stündiges Sieden mit einem Gemisch gleicher Teile Eisessig und 20-proz. Salzsäure ging das Nitril (3a) nahezu quantitativ in *Anthroxansäure (3b)* über. Aus wässrigem Aceton Nadeln mit Smp. 187–195° u. Zers. und Ausscheidung eines erst oberhalb 230° schmelzenden Zersetzungsproduktes⁵).

$C_8H_5O_3N$ Ber. C 58,90 H 3,09 O 29,42% Gef. C 59,00 H 3,21 O 29,10%

Durch Erhitzen von Anthroxansäure-nitril (3a) mit Methanol und konz. Salzsäure entstand *Anthroxansäure-methylester (3c)*; Nadeln aus Acetonwasser, Smp. 67–68° (Lit.⁸) 70°).

$C_9H_7O_3N$ Ber. C 61,01 H 3,98 O 27,10% Gef. C 60,84 H 4,05 O 27,17%

2-Nitrophenylacetonitril (4). 9,4 g kristallisierter 2-Nitro-phenylcyanessigsäure-äthylester (2a) wurden in 80 ml 1N Sodalösung gelöst und bei 22° stehengelassen. Nach ca. 24 Std. hatten sich dünne Blättchen abgesetzt. Nach 10 Tagen war die Hydrolyse beendet, was sich durch fast völlige Entfärbung der Lösung anzeigte. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. 5,8 g (93%) fast reines Nitril (4) in farblosen Blättchen, Smp. 82–84° (Lit.¹⁵) 84°).

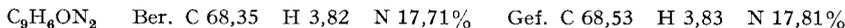
¹⁴) Diese Umsetzung ist bereits von A. FAIRBOURNE & H. R. FAWSON^{8d}) in nicht festgestellter Ausbeute durchgeführt worden.

¹⁵) A. REISSERT, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3814 (1908).

In einem weiteren Versuch wurden 10,5 g 2-Nitrochlorbenzol wie oben beschrieben mit Cyanessigester zu (2a) umgesetzt und der bei der Aufarbeitung erhaltene Sodauszug 14 Tage bei 25° stehengelassen. Dabei schieden sich 8,1 g (75%) nahezu reines 2-Nitrophenylacetonitril (4) aus; aus verd. Methanol hellgelbe Spiesse Smp. 82–83°.

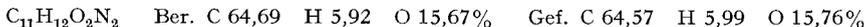
2-Nitrophenylelessigsäure (1a) aus (2a). 5,0 g kristallisierter 2-Nitrophenyl-cyanessigsäure-äthylester (2a) wurden 15 Std. mit 50 ml eines Gemisches von 2 Teilen Eisessig und 1 Teil 20-proz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Der nach Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand wurde zwischen Äther und Wasser verteilt und die Ätherschicht anschließend mit 2N KHCO₃-Lösung extrahiert. Aus dem angesäuerten Hydrogencarbonat-Auszug wurden nach Ausäthern 3,4 g (88%) rohe 2-Nitrophenylelessigsäure erhalten. Aus wässrigem Aceton unter Zusatz von Aktivkohle hellgelbe Nadeln, Smp. 139–141° (Lit.¹⁶) 141°.

3-Cyanoxindol (6). 2,34 g (10,0 mMol) 2-Nitrophenyl-cyanessigester (2a) wurden in 50 ml 10-proz. wässrigem Ammoniak gelöst und mit einer 50°-warmen Lösung von 17,0 g (61 mMol) Ferrosulfat in 50 ml Wasser versetzt. Der entstehende schwarzbraune Brei wurde 30 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit verd. Ammoniaklösung gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit konz. Salzsäure stark angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Eindampfen der getrockneten Ätherlösung verblieben 1,45 g (91%) kristallisiertes hellgraues Cyanoxindol (4). Aus Äthylacetat-Petroläther und nach Sublimation bei 150°/0,2 Torr farblose Nadeln Smp. 205–208°.



3-Cyan-oxindol reagiert sauer gegen Lackmus und löst sich farblos in 2N KHCO₃-Lösung. Eine methanolische Lösung färbt 2-proz. FeCl₃-Lösung grün.

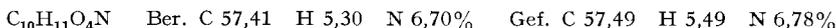
2-Amino-3-carbäthoxy-indol (10). Eine Lösung von 1 g (4,27 mMol) 2-Nitrophenyl-cyanessigester (2a) in 15 ml Eisessig wurde mit 0,75 g (13,4 mMol) Eisenpulver 45 Min. unter gelegentlichem Umschütteln auf dem Dampfbad erwärmt. Dann wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit 2N KHCO₃-Lösung extrahiert. Der Hydrogencarbonat-Extrakt wurde mit Salzsäure angesäuert; durch 3maliges Ausäthern wurde (0,6 g, 70%) (10) als kristallines Rohprodukt erhalten. Nach Sublimation bei 150°/0,2 Torr aus Benzol-Petroläther farblose Blättchen, Smp. 180–181°.



$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 2,75 μ (Indol-N-H); 2,92 und 3,0 μ (-NH₂); 6,02 μ (konj. Ester).

2-Nitrophenylmalonsäure-diäthylester (2b)¹⁷. 15 g (0,383 Mol) Kalium wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in 350 ml abs. tert.-Butanol gelöst. Die erkaltete Lösung wurde mit 61,5 g (0,384 Mol) Malonsäure-diäthylester und dann mit 30 g (0,19 Mol) 2-Chlornitrobenzol in 50 ml abs. tert.-Butanol versetzt. Nach 26stündigem Sieden (Badtemp. 130°) unter Stickstoff wurde das dunkelrote Reaktionsgemisch abgekühlt und mit verd. Schwefelsäure kongosauer gestellt (Farbumschlag nach orange). Dann wurde die Hauptmenge des tert.-Butanols im Vakuum bei ca. 40° abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige, rohe Ester (2b) enthielt noch beträchtliche Mengen 2-Chlornitrobenzol sowie Malonester. In den obigen schwefelsauren wässrigen Extrakten wurden durch Titration mit Silbernitrat 0,104 Mol Chlorid-Ion festgestellt, was einem Umsatz von 54,5% entspricht.

Bei der Destillation des Rohproduktes bei 0,3 Torr gingen zunächst die unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien über. Bei 150–190° destillierten unter Druckanstieg auf ca. 2,5 Torr und unter Zersetzung 19 g hellgelbes Öl unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Nach erneuter Destillation kristallisierte der grösste Teil des Destillates beim Verreiben mit Methanol. Durch fraktionierte Kristallisation liess sich dieser Anteil in *Anthroxansäure-äthylester (3d)*, aus Methanol farblose Nadeln, Smp. 66–67° (Lit.⁸) 64–65° sowie in eine geringere Menge *2-Nitrophenylelessigsäure-äthylester (1b)*, aus Methanol Nadeln, Smp. 64–65° (Lit.¹⁸) 69°, auftrennen.



¹⁶) H. SALKOWSKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 507 (1884).

¹⁷) Unter Mitwirkung von Dr. D. MÄUSEZAHL.

¹⁸) A. REISSERT & J. SCHERK, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 387 (1898).

2-Nitrophenylelessigsäure (1a) aus (2b). Roher 2-Nitrophenylmalonsäure-diäthylester (2b) aus einem analogen Ansatz wurde in 125 ml Eisessig und 125 ml 20-proz. Salzsäure gelöst und 15 Std. unter Rückfluss (Badtemp. 140°) gekocht. Der durch Eindampfen im Vakuum bei ca. 60° erhaltene kristalline Rückstand wurde zwischen Äther und 2N KHCO₃-Lösung verteilt. Durch Ansäuern des Hydrogencarbonat-Extraktes und Ausäthern wurden 18 g (51% bezogen auf 2-Chlornitrobenzol) rohe Säure (1a) erhalten.

6-Chlor-2-nitro-phenylelessigsäure (14). Eine Lösung von 19,9 g (0,51 Mol) Kalium in 430 ml tert.-Butanol wurde mit 82 g 0,51 Mol Malonsäure-diäthylester und 47 g (0,245 Mol) 2,3-Dichlornitrobenzol (12) in 40 ml heissem tert.-Butanol versetzt. Nach 20-stündigem Kochen unter Rückfluss und Rühren wurde die Hauptmenge des tert.-Butanols, zuletzt in Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der in Form von 112 g rotgefärbtem Öl zurückbleibende rohe Ester (13) liess sich nicht ohne Zersetzung destillieren und wurde deshalb direkt hydrolysiert.

Zu diesem Zweck wurde er 24 Std. mit 600 ml Eisessig und 400 ml 20-proz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand zwischen Äther und 2N KHCO₃-Lösung verteilt. Der Hydrogencarbonat-Extrakt lieferte nach Ansäuern und Ausäthern 44,3 g (84% bezogen auf (12)) schwach braun gefärbte 6-Chlor-2-nitrophenylelessigsäure (14). Aus Aceton-Wasser unter Zusatz von Aktivkohle fast farblose Kristalle, Smp. 190-192° (Lit.¹³) 192-193°.

Die Analysen wurden teils von Herrn E. THOMMEN, teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Dr. H. GYSEL) ausgeführt.

SUMMARY

Chlorobenzenes activated by a single nitro group in the ortho position undergo smooth nucleophilic substitution by the potassium salts of ethyl cyanoacetate and ethyl malonate in tert.-butanol as solvent. The 2-nitrophenyl malonic ester derivatives (2a) and (2b) so obtained are easily converted into 2-nitrophenyl acetic acid and derivatives of oxindole and indole respectively.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

208. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

5. Mitteilung

Dünnschicht-Chromatographie von Anionen: Phosphate

von H. Seiler

(26. VIII. 61)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die Trennung und Identifizierung von Halogenid-Ionen. Es schien uns nun von Interesse, als nächstes die Trennung und Identifizierung von Anionen der Säuren des Phosphors mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zu untersuchen.

Wie bei den Halogenid-Ionen konnten wir auch hier feststellen, dass zur Trennung von Anionen die Fließmittel bedeutend polarer sein müssen als zur Trennung von Kationen.

¹⁾ H. SEILER & T. KAFFENBERGER, *Helv. 44*, 1282 (1961).