

Es ist frei von Stickstoff und Brom, läßt sich durch Destillation, jedenfalls bei 10 Torr, nicht unzersetzt destillieren, hat aber doch den richtigen Benzoyl-Gehalt.

0.2006 g Subst. wurden in überschüss. $n/2$ alkohol. NaOH 4 Tage bei 30° aufbewahrt und dann mit $n/10$ H_2SO_4 (Phenolphthalein) zurücktitriert. Differenz: 8.7 ccm $n/10$ H_2SO_4 .

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.1) Ber. C_6H_5CO 46.0 Gef. C_6H_5CO 45.5.

Durch Behandeln mit Brom und rotem Phosphor wird das Öl in recht guter Ausbeute wieder in das ursprüngliche Bromid zurückverwandelt: 3 g öliges Benzoyl-saligenin (Cycloform; VI) werden in 5 ccm absol. Chloroform mit einer Spatelspitze rotem Phosphor versetzt, langsam unter Umschütteln eine Lösung von 1.05 g (0.33 ccm) Brom in 1 ccm absol. Chloroform zugetropft und unter Umschütteln 1 Stde. auf 60° erhitzt. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde das Chloroform i. Vak. verjagt. Der spontan krystallisierende Rückstand (2.6 g) zeigte den Schmp. 54–58°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform mit Petroläther (s.o.) 78°. Nach dem Schmelzpunkt und sonstigen Verhalten erwies sich die Substanz als identisch mit dem oben beschriebenen aus Benzoyl-*o*-kresol hergestellten Bromid Vb.

Die Darstellung des bekannten³⁾ Dibenzoyl-saligenins (III) aus dem öligen Benzoyl-saligenin VI (Cycloform) mit Benzoylchlorid in Pyridin gelang nicht, ein wesentlicher Unterschied von der offenen Form II (s.o.).

Gegenseitige Umwandlung von Cycloform und offener Form des 2-Benzoyloxy-benzylalkohols.

0.30 g Benzoyl-saligenin II (offene Form) vom Schmp. 66° werden in 2 ccm Methanol, das etwa 1% Natriummethylat enthält, gelöst. Nach 10 Min. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird mit der ber. Menge $n/10$ H_2SO_4 neutralisiert (Methylatlösung und Schwefelsäure sind vorher aufeinander eingestellt), das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand verhält sich wie das cyclische Benzoyl-saligenin VI und läßt sich durch Impfen oder durch einfaches Umlösen nicht zur Krystallisation bringen.

0.30 g öliges Benzoyl-saligenin VI (Cycloform) wird in 4 ccm absol. Chloroform gelöst; in die Lösung werden 20 Sek. lang einige Blasen gasförmigen Chlorwasserstoffs eingeleitet, die Lösung nach 10 Min. Aufbewahren bei Zimmertemperatur i. Vak. trockengedampft und der krystallisierende Rückstand (0.22 g) aus Chloroform mit Petroläther gefällt; man erhält die offene Form II des Benzoyl-saligenins vom Schmp. 66°.

98. Wolfgang Lüttke: Spektroskopische Untersuchungen zur Struktur des γ -Acetyl-propylalkohols.

[Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg/Breisg.]
(Eingegangen am 2. Juni 1950.)

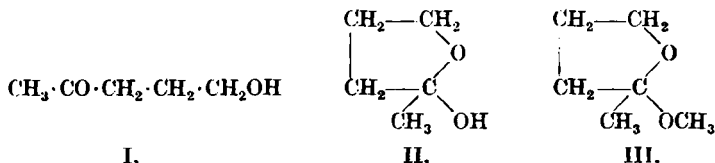
Ultrarotmessungen im Bereich zwischen λ 0.8 und 1.1 μ zeigen ebenso wie das Raman-Spektrum, daß der γ -Acetyl-propylalkohol in zwei Tautomeren, einer Oxo- und einer Cyclo-Form vorliegt; im Gleichgewicht zwischen diesen überwiegt die erste. Das Raman-Spektrum macht wahrscheinlich, daß die Umlagerung über eine Zwischenstufe mit innerer Wasserstoffbrücke führt.

Das chemische Verhalten der γ - und δ -Aldehyd- und Keto-alkohole weist auf eine besondere Art der Tautomerie dieser Stoffklasse hin, die man als „Oxo-Cyclo-Tautomerie“ bezeichnet. Wie zuerst B. Helferich¹⁾ zeigte, soll bei

¹⁾ B. 52, 1123 [1919], 55, 702 [1922], 56, 759, 1672, 2088 [1923], 57, 1911 [1924]; vergl. a. M. Bergmann, B. 55, 1395 [1922].

derartigen Verbindungen ein Gleichgewicht vorliegen zwischen einer offenen Kettenform (I) der freien Oxycarbonylverbindung und einer Form, in der das betreffende Molekül durch eine innermolekulare Halbacetalbildung in einen cyclischen α -Oxyäther (II) übergegangen ist.

Beim γ -Acetyl-propylalkohol wären daher die Konfigurationen I und II zu erwarten:



Nach der Baeyerschen Spannungstheorie ist mit dem Auftreten einer Cyclo-Form besonders bei solchen Oxy-Carbonylverbindungen zu rechnen, die eine Bildung von 5- oder 6-gliedrigen, spannungsfreien Ringen ermöglichen, d. h. bei denen das Hydroxyl in γ - oder δ -Stellung zum Carbonyl steht. Die entstehenden α -Oxy-äther werden als „Lactole“ (II), ihre Methoxy-Derivate als „Lactolide“ (III) bezeichnet.

Der Schluß auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes ist vor allem auf Grund der Tatsache gezogen worden, daß der γ -Acetyl-propylalkohol im Sinne zweier verschiedener Formeln (I und II) reagieren kann.

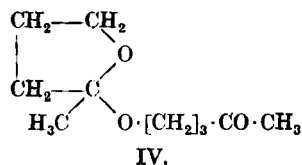
Folgende Reaktionen, die von der Oxo-Form (I) aus verlaufen, sind zu nennen:

- 1) Durch Einwirkung von Bromwasserstoff entsteht Methyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-keton²⁾.
- 2) Das alkoholische Hydroxyl läßt sich leicht zum Carboxyl oxydieren, das seinerseits wieder zum Hydroxyl reduziert werden kann³⁾.
- 3) Das Carboxyl bildet eine Hydrogensulfit-Verbindung und ein Phenylhydrazon³⁾.

Im Sinne der Cycloform II verlaufen die folgenden Umsetzungen:

- 1) Beim Erhitzen von γ -Acetyl-propylalkohol bildet sich α -Methyl-dihydro-furan³⁾.
- 2) Durch Einwirkung einer Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol entsteht das Lactolid III. Auf diesem Wege lassen sich bekanntlich nur freie OH-Gruppen von Halbacetalen methylieren^{4, 1)}.

Auf die Existenz eines Gleichgewichtes läßt sich schließlich auch daraus schließen, daß beim Erhitzen von γ -Acetyl-propylalkohol mit etwas Mineralsäure der gemischte, aus Oxo- und Cyclo-Form zusammengesetzte Äther IV entsteht⁵⁾:



Diese chemischen Reaktionen geben im ganzen ein etwas widerspruchsvolles Bild; man hat daher versucht, sie durch physikalische Untersuchungen zu stützen. Hierzu hat W. Herold⁶⁾ UV-Absorptionsmessungen an γ -Oxy-n-butyaldehyd vorgenommen. Seine Ergebnisse seien kurz referiert: die CO-Bande bei 37000 cm^{-1} besitzt normalerweise bei allen Ketonen gleiche Frequenzlage, Form und Intensität. Abweichungen werden durch chemische

²⁾ I. L. Knunjanz, G. W. Tschelinzev u. E. D. Ossetrova, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS, N. S. 1, 312 [1934] (C. 1934 II, 2381).

³⁾ W. H. Linnell u. B. W. Melhuish, Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. 3, 40 [1930] (C. 1930 II, 3262).

⁴⁾ W. Hückel, Theoret. Grundl. d. org. Chemie I, 202 (5. Aufl., 1944).

⁵⁾ J. R. Stevens u. G. A. Stein, Journ. Amer. chem. Soc. 62, 1045 [1940].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. 16 B, 213 [1932].

Reaktionen, vor allem durch innermolekulare Halbacetalbildung (oder bei OH-haltigen Lösungsmitteln auch durch zwischenmolekulare Wechselwirkung) erklärt. Durch Vergleich der Absorption des γ -Oxy-*n*-butyraldehyds mit derjenigen eines nichtsubstituierten Aldehyds ähnlicher Kohlenstoffzahl errechnet Herold die Gleichgewichtskonstanten zwischen Oxo- und Cyclo-Form für verschiedene Lösungsmittel. Er findet, daß bei der untersuchten Verbindung nur etwa 6–12% in der Oxo-Form vorliegen. Da eine Konzentrationsabhängigkeit der Absorption nicht beobachtet wird, kann die gemessene Erniedrigung der CO-Bande nicht durch zwischenmolekulare Wechselwirkung zustande kommen, sondern muß in einer innermolekularen Ringbildung begründet sein. Nur in OH-haltigen Lösungsmitteln soll daneben noch eine zwischenmolekulare Halbacetal- oder Hydrat-Bildung stattfinden.

Danun vorauszusehen war, daß sich die beiden isomeren Formen in ihren Ultrarot- und Raman-Spektren besonders charakteristisch unterscheiden würden, erschien es aussichtsreich, das Problem der Oxo-Cyclo-Tautomerie auch mit diesen Methoden zu untersuchen. Dabei sollte versucht werden, am Beispiel des γ -Acetyl-propylalkohols die Frage zu klären, welche der beiden Strukturen im reinen Stoff und in verdünnter Lösung vorliegt und ob ein Gleichgewicht besteht.

Hierzu wurde die Ultrarot-Absorption von γ -Acetyl-propylalkohol zwischen λ 0.8 und 1.1 μ , d.h. also im Gebiet der 2. OH- und der 3. OH-Oberschwingung bei 6 Konzentrationen und bei 3 Temperaturen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung gemessen. Ferner führte Herr Dr. J. Wäagner, Physikal. Institut der Technischen Hochschule Graz, freundlicherweise eine Raman-Aufnahme der reinen Substanz aus, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Im Ultrarot war nun für die Oxo-Form (I) die OH-Schwingung eines primären Alkohols und eine CH-Schwingung, ähnlich etwa derjenigen des *n*-Butanols oder des Methyl-*n*-propyl-ketons zu erwarten. Da weiter für die Oxo-Form (ebenso wie bei anderen primären Alkoholen^{7,8}) bei höheren Konzentrationen eine starke zwischenmolekulare Assoziation vorauszusetzen war, sollte die Intensität der OH-Bande mit wachsender Verdünnung wegen der Zunahme der relativen Konzentration der nichtassoziierten Einermoleküle erheblich anwachsen. Die Intensität der CH-Bande müßte dagegen konstant bleiben, sie dürfte höchstens eine geringe Frequenzaufspaltung (von etwa 160 cm^{-1}), ähnlich wie im Aceton und im Methyl-*n*-propyl-keton zeigen.

Die Cyclo-Form (II) ließ dagegen die OH-Schwingung eines tertiären Hydroxyls erwarten. Diese OH-Gruppe sollte zudem wegen ihrer sterischen Abschirmung durch die unmittelbar benachbarte Methylgruppe nur zu einer relativ geringfügigen zwischenmolekularen Assoziation fähig sein. Daher war hier damit zu rechnen, daß die Intensität schon bei hoher Konzentration recht stark sein und mit wachsender Verdünnung nicht mehr allzusehr zunehmen würde (ähnlich wie z.B. beim *o*-Kresol). Die CH-Bande der Cyclo-Form müßte die für alle Äther typische starke Frequenzaufspaltung (von etwa 500 cm^{-1})^{9,10}

⁷) J. Kreuzer, Ztschr. physik. Chem. **49** B, 314 [1941].

⁸) E. G. Hoffmann, Ztschr. physik. Chem. **53** B, 191 [1943].

⁹) J. W. Ellis, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1384 [1929].

¹⁰) E. Lippert, Dissertat., Freiburg 1950.

entsprechend zeigen, wie sie beim Tetrahydrofuran (vergl. die Abbild. 2) auftritt. Allerdings kann die Intensität der langwelligen Teilbande nur etwa halb so stark sein wie die des Tetrahydrofurans, was seinen Grund darin hat, daß (wie man heute weiß¹⁰⁾) die langwellige CH-Komponente durch die zum Äthersauerstoff benachbarten CH_2 -Gruppen erzeugt wird; in der Cyclo-Form des γ -Acetylpropylalkohols ist ja nur eine solche Methylengruppe vorhanden, während das Tetrahydrofuran zwei enthält.

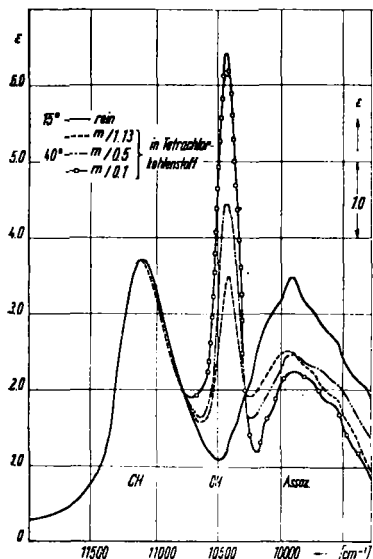


Abbildung 1. Ultrarot-Absorption des γ -Acetyl-propylalkohols.

Die Ergebnisse unserer Ultrarot-Messungen sind in der Abbild. 1 dargestellt. Man erkennt am reinen Stoff (übrigens auch bei der hier nicht aufgezeichneten 50%-Messung) zwei recht breite Banden, deren eine bei 11100 cm^{-1} durch ihre Frequenzlage (und durch Vergleich mit zahlreichen anderen Kohlenwasserstoffen) ohne weiteres als 3. Oberschwingung der CH-Valenzschwingung zu identifizieren ist. Ihre Intensität erweist sich als völlig unabhängig von der Konzentration, während diejenige der anderen Bande bei 9900 cm^{-1} mit wachsender Verdünnung stark abnimmt ohne jedoch völlig zu verschwinden.

Gleichzeitig schießt bei 10400 cm^{-1} eine schmale stark konzentrationsabhängige Bande auf, die durch ihre Frequenzlage und auch durch ihre Form der freien OH-Schwingung zuzuordnen ist. Für die Bande bei 9900 cm^{-1} folgt hieraus, daß sie durch Überlagerung einer (auch bei kleinsten Konzentrationen noch vorhandenen) CH-Kombinationsschwingung (wahrscheinlich $3\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{CH}}$) mit der konzentrationsabhängigen sog. OH-Assoziationsbande entstanden ist. Aus diesen Ergebnissen kann nun folgendes in Bezug auf die Struktur des γ -Acetylpropylalkohols geschlossen werden:

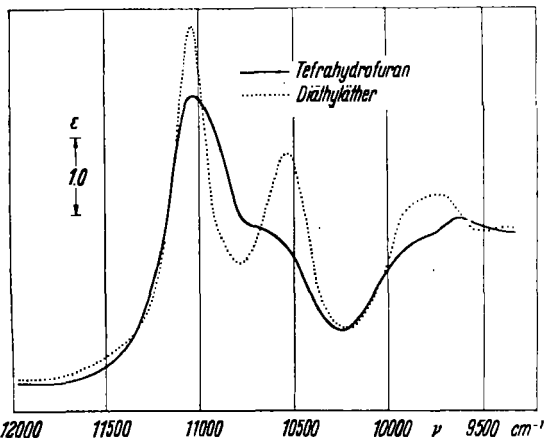


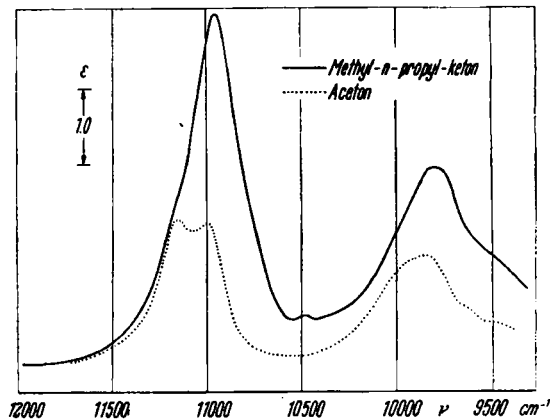
Abbildung 2. Ultrarot-Absorption von Tetrahydrofuran und Diäthyläther.

1) OH-Bande: Ihre Frequenzlage 10410 cm^{-1} ist die gleiche wie bei primären Alkoholen⁸⁾; das Lactol als tertiärer Alkohol sollte eine OH-Bande bei etwa 10330 bis 10340 cm^{-1} haben.

Die Intensität der beobachteten OH-Bande ist stark konzentrationsabhängig. Am reinen Stoff (im Gegensatz zu *n*-Butanol) ist keine Andeutung einer scharfen OH-Bande zu finden. Die vor allem bei kleineren Konzentrationen hervortretende Symmetrie der OH-Bande zeigt, daß keine nennenswerte Überlagerung durch eine eventuell vorhandene tertiäre OH-Bande auftritt.

Selbst bei sehr vorsichtiger Bewertung unserer Meßgenauigkeit zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit der OH-Bande etwas größer ist als diejenige von Paraffin-Alkoholen, während ihre Konzentrationsabhängigkeit in beiden Fällen etwa gleich gefunden wird. Da zudem im reinen Stoff (im Gegensatz zu *n*-Butanol) jede Andeutung einer scharfen OH-Bande verschwindet, während bei normalen Alkoholen gleicher Kettenlänge stets noch eine schwache aber deutliche Absorption beobachtet wird¹¹⁾, muß man für den Acetylpropylalkohol auf eine besonders starke zwischenmolekulare Assoziation schließen. Diese zeigt sich übrigens schon rein äußerlich an seiner erheblichen Viscosität sowie an der Ausbildung einer Mischungslücke im System Acetylpropylalkohol-Tetrachlorkohlenstoff.

2.) CH-Bande: Wie man aus der Abbild. 1 erkennt, besitzt der Acetylpropylalkohol eine einheitliche, nicht aufgespaltene CH-Bande, die bezüglich ihrer (auf eine CH-Bindung bezogenen) Absorptionsstärke den CH-Banden anderer aliphatischer Ketone ähnelt¹⁰⁾. Ihr Absorptionsmaximum liegt bei niedrigerer Wellenlänge als die Maxima von Tetrahydrofuran und auch von Methylpropylketon (vergl. Abbild. 3). Ihr etwas unsymmetrischer Abfall¹²⁾ nach der langwelligen Seite könnte durch die oben erwähnte, für alle Äther typische Frequenzaufspaltung mitbedingt sein; ebensogut kann er jedoch durch die Überlappung mit der benachbarten



Abbild. 3. Ultrarot-Absorption von Methyl-*n*-propylketon und Aceton.

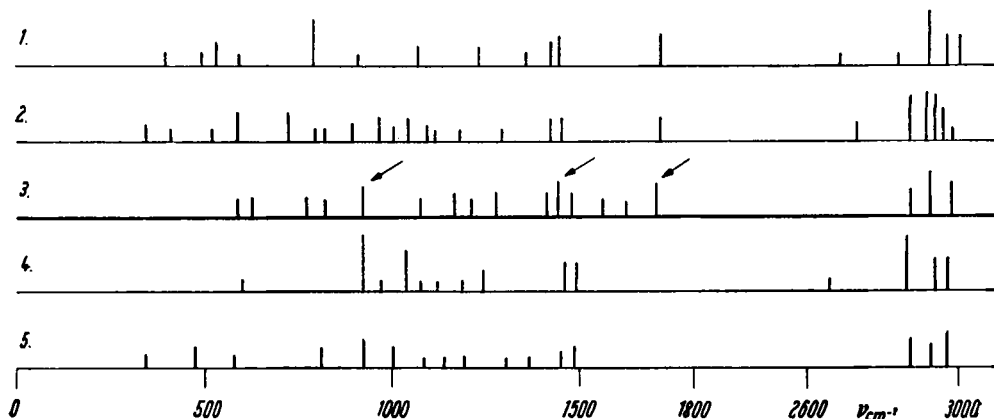
OH-Bande, durch die Verschiedenheit von CH_3 - und CH_2 -Schwingung¹¹⁾ oder durch den „induktiven“ Einfluß des Carbonyls hervorgerufen werden. Die Untersuchung der CH-Bande allein kann demnach keinen eindeutigen Beitrag zur Klärung der Tautomerie des Acetylpropylalkohols liefern.

Unsere Messungen zeigen also, daß der Acetylpropylalkohol sowohl in Lösung wie im reinen Stoff überwiegend in der Oxo-Form vorliegt.

Zur Sicherung dieses Ergebnisses kann weiterhin das Raman-Spektrum dienen. Die Abbild. 4 zeigt die Spektren des Acetylpropylalkohols und einiger zum Vergleich herangezogener Verbindungen. Hier fällt sofort auf, daß der Acetyl-

¹¹⁾ R. R. Hibbard u. A. P. Cleaves, Journ. analyt. Chem. **31**, 1949 [1948].

propylalkohol ebenso wie die Ketone (Aceton und Methyl-*n*-propyl-keton) eine intensive Linie bei 1710 cm^{-1} besitzt. Diese Frequenz ist bekanntlich der C=O-Valenzschwingung zuzuschreiben. Sie spricht in unserem Falle eindeutig für die Anwesenheit der Oxo-Form.



Abbild. 4. Raman-Spektrum von Aceton (1), Methyl-*n*-propyl-keton (2), γ -Acetyl-propyl-alkohol (3), Tetrahydrofuran (4) und α -Methyl-tetrahydrofuran (5).

Im gleichen Sinne läßt sich auch die schwächere Linie bei 593 cm^{-1} deuten; sie tritt nach Kohlrausch¹²⁾ bei allen Methylketonen auf. Allerdings ist dieser Schluß nicht ganz so eindeutig, wie für die Linie bei 1710 cm^{-1} , da sowohl Tetrahydrofuran wie auch α -Methyl-tetrahydrofuran zwischen 580 und 600 cm^{-1} schwächere Linien aufweisen. Die Intensitätsverteilung der verschiedenen CH-Linien kann ebenfalls als Stütze für die Oxo-Form gewertet werden.

Das Raman-Spektrum enthält jedoch zwei recht deutliche Hinweise darauf, daß auch die Cyclo-Form, allerdings nur in untergeordnetem Maße vorhanden ist; und zwar handelt es sich hier um Linien bei 920 und zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} . Die an Tetrahydrofuran und allen seinen Derivaten beobachtete intensive Linie bei 920 cm^{-1} ist bekanntlich der Pulsationsschwingung des Ringskeletts zuzuordnen¹³⁾; diese Linie tritt, wenn auch nur schwach, im Raman-Spektrum des Acetylpropylalkohols auf.

Vergleicht man schließlich noch die stets intensiven CH-Deformations-schwingungen von Methyl-*n*-propyl-keton (1416 und 1452) und von Tetrahydrofuran und seinen Derivaten (1452 und 1486) einerseits mit denen des Acetylpropylalkohols andererseits, so erkennt man sofort, daß hier drei Frequenzen (1413 , 1442 , 1475) auftreten. Dabei beobachtet man, daß nur im Acetylpropylalkohol die mittlere, etwas verschobene (1442) merklich intensiver als ihre Nachbarn ist, was sich zwanglos durch die Anwesenheit beider Formen erklären läßt.

Aus der Tatsache, daß nur die intensivsten Linien der Cyclo-Form beobachtet werden können, folgt, daß diese nur zu ganz geringem Bruchteil vorliegen

¹²⁾ Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik **9**, VI, S. 277 [1943].

¹³⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. W. Reitz, Ztschr. physik. Chem., **45** B, 249 [1940].

dung V sterisch hindern; diese Überlegung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die innere Wasserstoffbrücke im Salicylaldehyd recht fest, im *o*-Oxy-acetophenon dagegen nur ziemlich locker ausgebildet ist¹⁹⁾.

Zur näheren Prüfung dieser Ergebnisse ist beabsichtigt, auch Oxyaldehyde zu untersuchen.

Den Herren Prof. Dr. R. Mecke und Prof. Dr. G. Hesse danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen.

Beschreibung der Versuche.

Für die Ultrarot-Messungen diente ein lichtelektrisches Spektral-Photometer⁹⁾, das mit Cs-Vakuumzelle und Gleichspannungsröhren-Galvanometer²⁰⁾ ausgestattet war. Es erlaubt eine direkte Ablesung der Absorption mit einer reproduzierbaren Genauigkeit von $\pm 1.10^{-3}$. Die Ergebnisse der Ultrarotmessungen sind in dieser Arbeit stets durch den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ wiedergegeben, wie er durch das Lambert-Beersche Gesetz definiert ist:

$\epsilon = (1/cd) \cdot \log (D_0/D)$. (D_0 Durchlässigkeit des Lösungsmittels, D dasselbe für die Lösung, d Schichtdicke, c Konzentration in Mol/l).

Der Acetylpropylalkohol²¹⁾ wurde nach der Vorschrift von Knunjanž, Tschelinzev und Ossetrova²⁾ dargestellt und durch doppelte Vakuumdestillation gereinigt (Sdp.₁₅ 84–84.6°). Als Lösungsmittel diente durch wiederholte Destillation, zuletzt in der von R. Mecke und R. L. Schupp angegebenen Umlaufapparatur²²⁾ sorgfältig gereinigter Tetrachlorkohlenstoff (Sdp.₇₆₈ 76.6°).

99. Bernhard Jaeckel: Über die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Triamine und Diaminophenole, I. Mitteilung*).

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. B. Jaeckel, Clausthal.]

(Eingegangen am 24. Februar 1950.)

Es wird eine Reihe organischer Schwefelverbindungen von aromatischen Triaminen und Diaminophenolen beschrieben, welche durch Einwirkung von Schwefel auf Lösungen dieser Aminoverbindungen als Mercaptane, Disulfide, Trisulfide sowie als weitere Reaktionsprodukte unmittelbar in reiner kristallisierter Form erhalten werden.

Die Einführung von Schwefel in aromatische Amine erfolgt meist bei höheren Temperaturen¹⁾. Ich stellte nun fest, daß der Eintritt von Schwefel in ein aromatisches Triamin, das 2,4-Diamino-acetanilid, bereits in konzentrierter wäßriger Lösung bei Siedetemperatur fast sofort erfolgt und daß man nach diesem Verfahren unmittelbar zu einem reinen, feinkristallinen Trisulfid vom Schmelzpunkt 220–221° gelangt.

Auf acetylierte Diamine wirkt Schwefel unter den oben angegebenen Bedingungen nicht ein. Nichtacetylierte Diamine, wie das *m*-Toluyldiamin

¹⁹⁾ W. Lüttke u. R. Mecke, erscheint demnächst in Ztschr. physik. Chem. 1950.

²⁰⁾ J. Kreuzer, Ztschr. Physik 125, 707 [1949].

²¹⁾ Für seine Überlassung habe ich Hrn. Dr. D. Waldi und Frln. Dr. H. Seewann herzlich zu danken. ²²⁾ Ztschr. Elektrochem. 52, 59 [1948].

* Umgearbeitete Fassung. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

¹⁾ H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 101, 1693 [1912]; H. H. Hodgson u. A. G. Dix, ebenda 105, 952 [1914].