

Aromatische Diazoniumsalze, IX¹⁾

Zum N^α, N^β-Austausch bei der Solvolyse aromatischer Diazoniumsalze

Friedrich Tröndlin^{a)}, Ramiro Medina^{b)} und Christoph Rüchardt^{a)} *

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,

Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.^{a)}, und

Institut für Allgemeine Chemie und Biochemie der Technischen Universität München,
D-8050 Freising-Weihenstephan^{b)}

Eingegangen am 16. August 1978

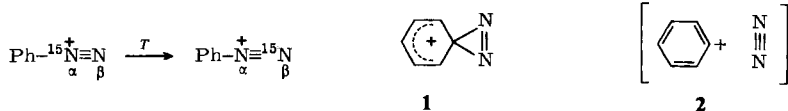
Der N^α,N^β-Austausch in [β-¹⁵N]Benzoldiazonium-tetrafluoroborat bei der Solvolyse in 2,2,2-Trifluorethanol unter N₂ wurde durch Zusatz der Radikalinhibitoren Bromtrichlormethan, 1,1-Diphenylethylen und Acrylsäure-methylester nur um maximal 4 % erniedrigt. Unter Luftatmosphäre stieg die N-Inversion um 8 % an. Eine umkehrbare Addition von Phenyl-Radikalen an das Diazoniumsalz ist daher als Hauptweg der N-Inversion unter Solvolysebedingungen ausgeschlossen.

Aromatic Diazonium Salts, IX¹⁾

The N^α,N^β-Interchange in Aromatic Diazonium Salts during Solvolysis

The N^α,N^β-interchange during the solvolysis of [β-¹⁵N]benzenediazonium tetrafluoroborate in 2,2,2-trifluoroethanol under N₂ was inhibited by less than 4 % when the free radical inhibitors bromotrichloromethane, 1,1-diphenylethylene or methyl acrylate were added. Under an air atmosphere the N-inversion was increased by 8 %. The main part of the N-inversion under solvolysis conditions is therefore not occurring *via* reversible addition of phenyl radicals to the diazonium salt.

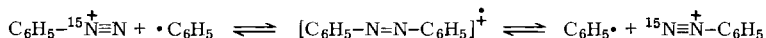
Lewis und Insole²⁻⁴⁾ stellten 1964 durch ¹⁵N-Markierungsversuche fest, daß die Phenolverkochung von Diazoniumsalzen von einer ca. 50 mal langsameren N^α,N^β-Umlagerung der Stickstoffatome der Diazoniumsalze begleitet ist.



Da diese N-Inversion bei der Lagerung kristalliner Diazoniumsalze ebenso unterbleibt³⁾ wie bei der Azokupplung mit β-Naphthol⁵⁾, wurde ein Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der S_N1-Solvolyse über Phenyl-Kationen⁴⁾ und der N-Inversion vermutet. Es wurde eine Spirodiazirin-Kation-Zwischenstufe 1 oder ein dem Phenyl-Kation nahestehender Übergangszustand 2 diskutiert. Neuere Arbeiten von Lewis³⁾, Swain³⁾

und insbesondere von *Zollinger*^{6a)} haben durch kinetische Messungen, Lösungsmittel-, Substituenten- und Isotopeneffekte sowie vor allem durch den Austausch des markierten Stickstoffs durch unmarkierten externen Stickstoff unter 300 at bei der Trifluoethanolyse die Zwischenstufe eines Phenylkation-Stickstoffmolekül-Paars wahrscheinlich gemacht^{3, 4, 6a)}. Dieses kann einerseits zum Diazonium-Ion zurückreagieren oder – umkehrbar – in das freie Phenyl-Kation übergehen, welches für die Hydrolyse und für den externen Stickstoffaustausch verantwortlich ist. Neue ab-initio-Rechnungen führen zur gleichen Voraussage^{6b)}.

Unabhängig von diesen Arbeiten wurde 1974 von *Bargon* und *Seifert*^{3, 7)} eine radikalische Variante als Mechanismus der N-Inversion zur Diskussion gestellt. Die, vermutlich auf einem Nebenweg der in der Wärme durchgeführten Solvolyse entstehenden Phenyl-Radikale addieren sich in umkehrbarer Reaktion an Diazonium-Ionen zu Azobenzol-Radikalkationen. Da es sich hierbei um eine Kettenreaktion handeln würde, könnte schon ein geringer Anteil von Radikalzerfall zu einem meßbaren Anteil von N-Inversion führen.



Schon *Waters* hatte die Addition von Phenyl-Radikalen an Diazoniumsalze postuliert⁸⁾, *Packer* und Mitarbb.⁹⁾ kamen bei der kinetischen Analyse einiger über Radikalketten verlaufender Reduktionsreaktionen von Diazoniumsalzen zum gleichen Schluß, und auch Alkyl-Radikale scheinen zu dieser Additionsreaktion in der Lage zu sein¹⁰⁾. Außerdem wurde das Azobenzol-Radikalkation durch ESR- und CIDNP-Messungen bei Diazoniumsalz-Reduktionen⁷⁾ nachgewiesen.

Um zu prüfen, ob dieser radikalische Mechanismus unter den in der Lit. beschriebenen Bedingungen – eventuell auch nur als Nebenreaktion – zutrifft, führten wir Versuche in Anwesenheit von Inhibitoren durch, welche die Kettenreaktion unterbinden sollten. Als sehr wirksame Inhibitoren für radikalische Reaktionen von Diazoniumsalzen hatten sich in früheren Arbeiten vor allem BrCCl_3 ^{11, 12)} und 1,1-Diphenylethylen^{11, 12)} erwiesen.

$[\beta\text{-}^{15}\text{N}]$ Benzoldiazonium-tetrafluoroborat wurde durch Diazotierung von frisch destilliertem Anilin mit Natriumnitrit, das mit 99.54 Atom-% ^{15}N angereichert war, dargestellt und aus Acetonitril umgelöst. Die Gehaltsbestimmung erfolgte gravimetrisch durch Kupplung mit 2-Naphthol und photometrisch nach Kupplung mit R-Salz. Die Diazonierungen wurden bei 30.0°C in einer, zur volumetrischen Verfolgung der Stickstoffentwicklung geeigneten Apparatur¹¹⁾ vorgenommen. Die Kinetik folgte streng der 1. Ordnung. Die Reaktion wurde bei ca. 70 % Umsatz durch Kupplung mit β -Naphthol abgebrochen. Das rein isolierte 1-Phenylazo-2-naphthol wurde mit Dithionit zu Anilin und 1-Amino-2-naphthol reduziert. Anilin ließ sich durch Wasserdampfdestillation und Etherextraktion als Benzoylderivat isolieren. Das Benzanilid wurde nach einem modifizierten Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach *Dumas* aufgeschlossen und der ^{15}N -Gehalt in Stickstoff aus den Intensitäten der Ionenströme bei den Massenzahlen 28, 29 und 30 bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der ^{15}N -Bestimmungen lag bei ± 0.1 Atom-% ^{15}N , was einem Fehler von ca. 1 % pro Probe entsprach. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

Tab.: ^{15}N -Inversion bei der Dediazonierung von 78 mmol/l $[\beta\text{-}^{15}\text{N}]\text{Benzoldiazonium-tetrafluoroborat}$ in 2,2,2-Trifluorethanol bei $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ unter N_2

Nr.	Zusatz	$10^4 k_1 \pm \sigma^{\text{a)}} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	^{15}N -Inversion $^{\text{b)}} \text{ (Atom-\%)}$	ArBr (%)
1	—	$1.59 \pm 0.11^{\text{c)}}$	$6.92 \pm 0.07^{\text{d, e)}}$	—
2	1 Mol-Äquiv. BrCCl_3	$1.51 \pm 0.03^{\text{f)}}$	7.08	0.2
3	10 Mol-Äquiv. BrCCl_3	$1.53 \pm 0.12^{\text{f)}}$	6.77	0.4
4	1 Mol-Äquiv. BrCCl_3 1 Mol-Äquiv. DPE $^{\text{g)}}$	$1.44 \pm 0.10^{\text{d)}}$	6.61	0.1
5	1 Mol-Äquiv. BrCCl_3 1 Mol-Äquiv. Acrylester	$1.36 \pm 0.07^{\text{d)}}$	6.60	0.8
6	10 Mol-Äquiv. BrCCl_3 Luftatmosphäre	$1.37 \pm 0.60^{\text{d)}}$	7.46	1.1
7	4.4 Mol-Äquiv. Kronenether $^{\text{h)}}$	0.35 ± 0.02	$5.67^{\text{f, h)}}$	—

$^{\text{a)}}$ Abweichung vom Mittelwert. $^{\text{b)}}$ Bei 70 % Umsatz; um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die zwischen 69.6 und 71.6 % Umsatz gemessenen N-Inversionen auf 70 % Umsatz normiert. Fehlergrenze ± 0.1 Atom-%. $^{\text{c)}}$ Mittelwert aus 4 Messungen; Vergleichswert von Zollinger et al. $^{13\text{a)}}$: $(1.59 \pm 0.13) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $^{\text{d)}}$ Mittelwert aus 2 Versuchen. $^{\text{e)}}$ Vergleichswert von Zollinger et al. $^{13\text{b, c)}}$: 7.96 % ^{15}N -Inversion. $^{\text{f)}}$ Mittelwert aus 3 Messungen. $^{\text{g)}}$ 1,1-Diphenylethylen. $^{\text{h)}}$ Extrapoliert aus einem bis 60 % Umsatz durchgeführten Versuch. $^{\text{i)}}$ Dibenzo-18-krone-6.

Die Bedingungen von Versuch 1 sind die von Zollinger et al. $^{13)}$ gewählten, der die Kinetik allerdings spektroskopisch bestimmte und den Anteil der ^{15}N -Inversion molekular-massenspektroskopisch ermittelte. Die Übereinstimmung der Zerfallskonstanten ist ausgezeichnet, die der N-Inversion in Anbetracht der unterschiedlichen Methodik gut. Zusatz von BrCCl_3 in Versuch 2 und 3 erniedrigte die Zerfallskonstanten nur geringfügig und auch die N-Inversion nur bei Verwendung von 10 Mol-Äquiv. Abfänger etwas. Der Nachweis von 0.2 bis 0.4 % Brombenzol weist auf den Abfang von Phenyl-Radikalen hin $^{11, 12)}$. Auch mit Gemischen von 1 Mol-Äquiv. BrCCl_3 und 1 Mol-Äquiv. 1,1-Diphenylethylen oder Acrylsäure-methylester (Versuch 4 und 5) erreichte man nur einen kleinen Effekt auf die Kinetik und das Ausmaß der Inversion. Die Ausbeute an Brombenzol blieb unter 1 %. Fluorbenzol und Phenyl(trifluorethyl)ether wurden qualitativ gas-chromatographisch nachgewiesen, in Versuch 3 entstanden diese Produkte in 31 bzw. 41 %. Diese Versuche zeigen eindeutig, daß der Hauptweg der N-Inversion nicht über Azobenzol-Radikalkationen erfolgt. Vielmehr scheint dieser Weg allenfalls als Nebenreaktion eine Rolle zu spielen. Darauf weist auch die in Versuch 6 unter Luft beobachtete erhöhte N-Inversion. Bekanntlich katalysieren meist geringe Konzentrationen an Sauerstoff die radikalischen Zerfallswege von Diazonium-Ionen $^{11)}$.

In einem orientierenden Versuch (Nr. 7) führte Zusatz von 4.4 Mol-Äquiv. Dibenzo-18-krone-6, wie von Bartsch et al. $^{14)}$ für den Diazoniumzerfall in 1,2-Dichlorethan beschrieben, zu einer starken Erniedrigung der Zerfallskonstante, aber daneben auch zur deutlichen Verringerung der N-Inversion um 18 %. Phenyl(trifluorethyl)ether entstand nach GC dabei in 30 % Ausbeute. Fluorbenzol wurde qualitativ nachgewiesen. Außerdem entstanden mehrere weitere Produkte unbekannter Konstitution.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H.-L. Schmidt (Freising) für die Möglichkeit,

die massenspektroskopischen Arbeiten in Weihenstephan durchzuführen und Fräulein R. Rauscher für technische Assistenz.

Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden verwendet: Carl Zeiss Spektralphotometer PMQ III; Ultrathermostat Lauda NBS 15/12 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$); Perkin-Elmer GC-Fraktometer F22 mit Autolab Integrator 6300; Massenspektrometer Micromass 903 der Fa. Vacuum Generators GmbH, Berlin.

Synthetische Arbeiten

Anilin, BrCCl_3 , 1,1-Diphenylethylen¹⁵⁾, Acrylsäure-methylester und 2,2,2-Trifluorethanol (Merck-Schuchardt) wurden vor der Verwendung einer Feindestillation unter nachgereinigtem Lampenstickstoff unterzogen. Das verwendete NaNO_2 (Fa. Stohler Isotope Chemicals, Innerberg, Schweiz) war nach Firmenangabe und eigenen Messungen zu 99.5 Atom-% mit ^{15}N angereichert.

$[\beta\text{-}^{15}\text{N}]\text{Benzoldiazonium-tetrafluoroborat}$ wurde nach Zollinger^{13c)} dargestellt, in Acetonitril (1.0 g/10 ml) bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ schnell gelöst und im Eisbad unter Zusatz von wenig peroxidfreiem Ether auskristallisiert. Ausb. 71–82%; Schmp. 104°C . Die Gehaltsbestimmung erfolgt gravimetrisch durch Fällung mit β -Naphthol (s.u.) oder photometrisch nach Lewis et al.¹⁶⁾ durch Kupplung mit R-Salz und photometrische Konzentrationsbestimmung der 1-Phenylazo-2-naphthol-3,6-disulfonsäure bei 490 nm ($\epsilon = 2.2 \cdot 10^4$).

Kinetische Versuche

Die gasvolumetrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde wie früher beschrieben¹¹⁾ unter N_2 mit 600-mg-Proben des Diazoniumsalzes in 40 ml Trifluorethanol durchgeführt. Vor Verwendung des markierten Diazoniumsalzes erfolgten Vergleichsmessungen mit unmarkierten Proben bis zum vollständigen Umsatz. Die Zusätze wurden im N_2 -Gegenstrom in das Reaktionsgefäß eingebracht. Bei der Druckkorrektur¹¹⁾ wurde auch der Partialdruck von Trifluorethanol¹⁷⁾, BrCCl_3 ¹⁸⁾ und Acrylsäure-methylester¹⁹⁾ berücksichtigt.

Die Auswertung erfolgte graphisch und mit einem Rechenprogramm mit Fehlerrechnung. Die 1. Ordnung war stets bis über 90% Umsatz erfüllt, der Korrelationskoeffizient war $r = \geq 0.9995$. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

^{15}N -Analyse der Diazoniumsalze

Nach einem durch die N_2 -Entwicklung definierten, ca. 70% entsprechenden Umsatz wurde die nahezu farblose Reaktionslösung schnell in einen 200-ml-Erlenmeyer-Kolben übergeführt und unter Rühren mit 600 mg 2-Naphthol in 50 ml 1 N NaOH versetzt. Nach 40 min wurde durch eine G4-Fritte abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und der Niederschlag über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute lag durchweg zwischen 97 und 100%, bezogen auf den Umsatz, der Schmp. zwischen 127 und 130°C (Lit.²⁰⁾ 134°C).

Bei den BrCCl_3 -haltigen Versuchen wurde nach der Kupplung mit Methylenchlorid aufgenommen, getrocknet und das Solvens sowie BrCCl_3 im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ml 2 N NaOH digeriert und durch eine G4-Fritte abfiltriert. Die reduktive Spaltung des 1-Phenylazo-2-naphthols wurde nach Swan und Kelly²¹⁾ mit Natriumdithionit vorgenommen. Die Lösung von 165 mg (0.66 mmol) 1-Phenylazo-2-naphthol in 6.0 ml Ethanol und 0.24 ml 40proz. NaOH wurde bei 50°C mit 530 mg Natriumdithionit in 3.0 ml Wasser versetzt. Nachdem sich die rote Farbe innerhalb weniger Minuten entfärbt hatte, kochte man 2 h unter schwachem Rückfluß. Durch Zugabe von wenigen Tropfen 1 N NaOH wurde der pH der tiefgelben Lösung auf ca. 8.5 eingestellt, und es wurde bei der anschließenden Wasserdampfdestillation 30 ml Destillat gesammelt. Dieses wurde dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert, der Extrakt mit MgSO_4

getrocknet und nach Filtration mit 2 ml frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Der Ether wurde nach mehreren Stunden abrotiert, der Rückstand mit 5.0 ml Methanol versetzt. Schließlich wurde das Methanol abrotiert und der ölige Rückstand zur Fällung des Benzanilids vorsichtig mit Petrolether (30–60°C) versetzt. Das Anilid wurde in einer G4-Fritte abgesaugt und mehrfach mit eiskaltem Ether und Petrolether gewaschen. Die Ausb. betrug 66–80 mg (50–61%). Schmp. 162–163°C (Lit.²²⁾ 163°C).

Vor der ¹⁵N-Bestimmung wurde zweimal aus Methylenchlorid/Petrolether (30–60°C) umgelöst. Der Aufschluß des Benzamids in elementaren Stickstoff zur massenspektroskopischen Analyse erfolgte nach *Dumas* mit dem von *Simon* beschriebenen Verfahren²³). Hierbei wurden je 10-mg-Proben des Anilids mit je 300 mg CuO und CaO im evakuierten Bombenrohr 1 h bei 650°C aufgeschlossen. Der Stickstoff wurde anschließend mit einer Töpler-Pumpe zweimal umgepumpt und in ein Vorratsgefäß übergeführt, das an den Einlaßstutzen des Massenspektrometers angeschlossen werden konnte. Der Anteil von ¹⁵N im Probengas wurde aus den mit Hilfe eines Kurvenschreibers registrierten Intensitäten des Ionenstroms bei den Massenzahlen 28, 29 und 30 nach *Schmidt*²⁴) berechnet.

Einige Proben wurden zur zusätzlichen Sicherheit auch gegen eine Referenzprobe mit definiertem ¹⁵N-Gehalt gemessen. In diesen Fällen wurde abwechselnd für das Probengas und das Referenzgas gleichzeitig der Ionenstrom der Massen 28 und 29 gemessen, das Verhältnis 29 : 28 elektronisch gebildet, die Differenz zwischen Probe und Referenz (δ -Werte) berechnet und daraus der ¹⁵N-Gehalt bestimmt. Die hierbei erhaltenen Resultate bestätigten das nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Ergebnis in ausgezeichneter Weise.

Um das Ausmaß der ¹⁵N-Inversion zu berechnen, wurde von dem ¹⁵N-Gehalt des Benzanilids der natürliche ¹⁵N-Gehalt (0.36 Atom-%) abgezogen und die nicht 100proz. Anreicherung von ¹⁵N in NaNO₂ berücksichtigt.

$$[\% \text{ } ^{15}\text{N (Benzanilid)} - 0.36] \frac{100}{99.5} = \text{Atom-\% } ^{15}\text{N-Inversion}$$

Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle.

Bestimmung weiterer Produkte

Zur Bestimmung von Brombenzol wurde die nach Abbruch der Dediazonierung und Kupplung mit β -Naphthol erhaltene CH₂Cl₂-Lösung mit *tert*-Butylbenzol als innerem Standard für die GC versetzt, an einer Drehbandkolonne auf 20 ml eingengt und direkt quantitativ gaschromatographisch analysiert (2 m SE 30; 15% Silicongummi auf Kieselgur; Säulentemp. 80°C). Durch Blindversuche wurde die Verlässlichkeit der Analyse geprüft. Zur Bestimmung von Fluorbenzol und Phenyl(trifluorethyl)ether wurde nach der Kupplung mit β -Naphthol mit 250–500 ml Wasser verdünnt, wobei sich der Farbstoff und gegebenenfalls der Kronenether abfiltrieren ließen. Das Filtrat wurde dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert, der Niederschlag mit wenig Ether gewaschen. Die Etherphasen wurden mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und an der Drehbandkolonne auf ca. 40 ml eingengt. Die GC-Analyse erfolgte anschließend mit Chlorbenzol als innerem Standard (2 m DC 200 mit 10% Silicongummi auf Kieselgur; Säulentemp. 65°C). Eine Probe Phenyl(trifluorethyl)ether war aus einem präparativen Dediazonierungsansatz verfügbar.

Literatur

- ¹⁾ VIII. Mitteil.: F. Tröndlin, R. Werner und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **111**, 367 (1978).
- ²⁾ E. S. Lewis und J. M. Insole, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 32, 34 (1964).
- ³⁾ S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Bd. 2, S. 526, 719, John Wiley, New York 1978.
- ⁴⁾ H. Zollinger, *Angew. Chem.* **90**, 151 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 141 (1978).
- ⁵⁾ P. F. Holt und B. I. Bullock, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2310.
- ⁶⁾ ^{6a)} I. Szele und H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2811 (1978); Y. Hashida, R. G. M. Landells, G. E. Lewis, I. Szele und H. Zollinger, *ebenda* **100**, 2816 (1978), und frühere Publikationen. — ^{6b)} M. A. Vincent und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3306 (1978).
- ⁷⁾ J. Bargon und K.-G. Seifert, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2265; s. a. C. Wentrup, *Reaktive Zwischenstufen I*, S. 100, Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- ⁸⁾ W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1942**, 266.
- ⁹⁾ J. E. Packer, R. K. Richardson, P. J. Soole und D. R. Webster, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 1472; C. J. Heighway, J. E. Packer und R. K. Richardson, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4441.
- ¹⁰⁾ J. E. Packer und R. K. Richardson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 751.
- ¹¹⁾ F. Tröndlin und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110**, 2494 (1977); H.-J. Opgenorth und C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1333, und zit. Lit.
- ¹²⁾ ^{12a)} J. I. G. Cadogan, C. D. Murray und J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 583. — ^{12b)} J. I. G. Cadogan, J. Cook, R. G. M. Landells und J. T. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 1835.
- ¹³⁾ ^{13a)} P. Burri und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2204 (1973). — ^{13b)} R. G. Bergstrom, G. H. Wahl jr. und H. Zollinger, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2975. — ^{13c)} R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl jr. und H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3301 (1976).
- ¹⁴⁾ R. A. Bartsch, H. Chen, N. F. Haddock und P. N. Juri, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6753 (1976).
- ¹⁵⁾ *Organikum*, 12. Aufl., S. 258, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- ¹⁶⁾ E. S. Lewis, J. L. Kinsey und R. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4295 (1956).
- ¹⁷⁾ A. C. Mecks und I. J. Goldfarb, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 196 (1967) [*Chem. Abstr.* **66**, 108480 (1967)].
- ¹⁸⁾ *Eng. Sci. Data Item* **1975**, 75010 [*Chem. Abstr.* **83**, 178038 (1975)].
- ¹⁹⁾ *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd Ed., The Chemical Rubber Co., Cranwood Parkway-, Cleveland, Ohio USA 1972.
- ²⁰⁾ R. Ciusa und U. Pestalozza, *Gazz. Chim. Ital.* **41** I, 391 (1911).
- ²¹⁾ G. A. Swan und P. Kelly, *J. Chem. Soc.* **1954**, 416.
- ²²⁾ D'Ans Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.
- ²³⁾ H. Günther, H. G. Floss und H. Simon, *Z. Anal. Chem.* **218**, 401 (1968); W. Rolle, in *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* **7**, 395 (1964), Akademie Verlag, Berlin, 1965; R. Fiedler und G. Proksch, *Anal. Chim. Acta* **78**, 1 (1975).
- ²⁴⁾ H.-L. Schmidt, B. Dolabjian und O. Jaenicke, *Z. Anal. Chem.* **274**, 13 (1975).

[304/78]