

S u m m a r y.

A osmometric study of aniline.

Molecular compounds of 2 molecules of aniline with 1 molecule of methanol, butanol, diethylether or acetone respectively are indicated by the osmotic method using a rush membrane. The nitrogen atom of aniline is connected with the oxygen atom of the other substance by means of a water molecule. In mixtures of aniline with hydrochloric acid the anomalous ammonium salt $(C_6H_5NH_2)_2.HCl$ have been ascertained. The rush number of this compound for alcohols $x = 4$ is a sign that the polarity of amine hydrogens is increased and that the alcohols are no longer coordinateable to the hydrogen ion owing to the coordination of the anilines.

*Institute of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.*

L i t e r a t ú r a :

1. W. Gordy, J. Chem. Phys. 7, 167 (1939).
2. L. Huggins, J. Org. Chem. 1, 407 (1936).
3. M. Liška dosiaľ nepublikované.
4. E. N. Lassetre, Chem. Rev. 20, 259 (1937).
5. T. S. Moore, T. F. Winmill, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1373 (1907).
6. J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 5, 225 (1937).
7. H. Mandal, J. Chem. Soc. 120, 106 (1921).
8. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 261 (1947).
9. H. B. Hogson, E. Mar-den, J. Phys. Chem. 31, 547 (1927).
10. N. V. Sidgwick, P. Pickford, B. H. Wildson, J. Chem. Soc. 99, 1122 (1911).

R E F E R Á T Y

Použitie hydridu lítnohlinitého v organickej chémii.

MICHAL GRODOVSKÝ

Po Raney-nikle prichádza ďalšie veľmi reaktívne redukčné činidlo — hydrid lítnohlinitý. Prví ho pripravili *Finholt, Bond a Schlesinger*⁽¹⁾, ktorí ho s úspechom použili na prípravu hydridov cínu, kremíka a zinku, a to i alkylovaných⁽²⁾.

Spomínaní autori zistili, že hydrid lítnohlinitý je aj výborné redukčné činidlo na organické oxoslúčeniny. Systematicky však začal jeho použitie študovať *Nystrom* a jeho spolupracovníci⁽³⁾, ktorí vypracovali aj redukčnú techniku.

Lítiumaluminiumhydrid, čiže hydrid lítnohlinitý, redukuje aldehydy a ketony, karboxylovú funkciu voľnú i vo forme derivátov na alkoholický stupeň, alifatické nitroslúčeniny a nitrily na primárne amíny, aromatické nitroslúčeniny na azolátky. Dvojnú väzbu, najmä alifatickú redukuje len po dlhšom zahrievaní na vyššiu teplotu.

Výhody redukcie týmto hydridom voči iným redukčným činidlám môžeme shrnúť do týchto bodov:

1. Možno ho ľahko pripraviť z hydridu lítneho a chloridu hlinitého v ľubovoľnom množstve.

2. Je výborne rozpustný v éteri a niektorých iných organických rozpustidlách.

3. Jeho roztoky v éteri sú za normálnej teploty (20—30°) neobmedzene stále.

4. V pomere k svojej molekulovej váhe (mol=38 g) má okrem vodíka najväčšiu redukčnú schopnosť.

5. Redukcie prebiehajú obyčajne za normálnej teploty a nie sú potrebné nijaké osobitné zariadenia (autoklávy).

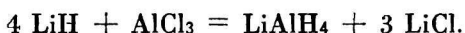
Jediná nevýhoda je dosiaľ dosť značná cena hydridu lítneho.

Hydrid lítnohlinitý reaguje s organickými slúčeninami podobne ako Grignardovo činidlo. Najprv sa aduje na redukovateľnú funkciu, výsledný produkt uvoľní sa nato kyslou hydrolyzou. Trieda slúčenín je tá istá, ako u Grignardovho činidla. Reakcie nemávajú vedľajšie splodiny.

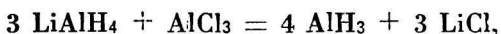
Príprava a vlastnosti hydridu lítnohlinitého.

Podľa návodu *Finholta* a spol. ⁽¹⁾ pripravuje sa hydrid lítnohlinitý takto:

Najprv sa musí hydrid lítny zomlieť a preosiať v atmosfére suchého, cez roztok hydroxydu draselného premytého dusíka. Rýchlosť priebehu reakcie je priamo závislá na jemnosti zrna hydridu. Reakcia s bezvodným chloridom hlinitým v suchom éteri prebieha podľa rovnice:



Nadbytok chloridu hlinitého vedie k tvorbe alumíniumhydridu:



preto sa berie nadbytok hydridu lítneho.

Trojhrdlá baňka opatrí sa deliacim lievikom, spätným chladičom a miešačkou s ortuťovým uzáverom. Do baňky vleje sa roztok 3,05 g (0,08 molu) hydridu lítnohlinitého v 30 ccm éteru a pridá sa hydrid lítny v nadbytku 23,5 g (2,96 molu). Po kratšom miešaní prileje sa cez deliaci lievik 200 ccm éteru, nato sa začne prikvapkávať roztok 71,2 g (0,534 molu) chloridu hlinitého v 300 ccm éteru takou rýchlosťou, aby smes stále mierne vrela. Za celej reakcie, ako i niekoľko minút po skončení sa reakčná smes mieša. Nato sa éterický roztok prefiltruje cez hrubozrnný sklenený lievik, aby sa odstránil nadbytočný hydrid a vysrážaný chlorid lítny. Získa sa tak roztok obsahujúci 17,39 g t. j. 85,7% hydridu lítnohlinitého. Čistota preparátu podľa analýzy je 98,7%. Výťažok, ako i čis-

tota preparátu stúpne, keď sa reakčná smes pred filtráciou na dlhší čas odstaví.

Oddestilovaním éteru vo vákuu pri 70° získa sa pevný LiAlH₄. Éter musí byť bez CO₂, inak môže nastať explózia^(c).

Na zavedenie reakcie treba malé množstvo hotového hydridu lítneho. Bez neho sa počiatková reakcia zastaví, aby sa náhle po niekoľkých minútach, prípadne hodinách rozběhla neregulovateľným spôsobom. Potrebné množstvo môžeme pripraviť dvoma spôsobmi:

1. Malé množstvo chloridu hlinitého (2,7 g) smieša sa s prebytkom hydridu lítneho (4 g) v dusíkovej atmosfére. Baňka sa pripojí na vákuový systém a evakuuje sa. Ochladením baňky tekutým dusíkom skondenzuje sa asi 15 ccm éteru na reakčnú smes. Chladenie sa odstaví a reakcii dovolí sa živo prebehnúť. Ochladzuje sa iba s časom na čas tekutým dusíkom. Reakcia skončí asi za päť minút. Po filtrovaní a oddestilovaní éteru získa sa dostatočné množstvo hydridu na započatie reakcie s väčším množstvom.

2. Pevný hydrid lítny (7 g) smieša sa s pevným suchým chloridom hlinitým (15,96 g) v 500 ccm baňke, cez ktorú prechádza prúd suchého, CO₂ prostého dusíka. Pridá sa 150 ccm dioxanu, pričom teplota stúpne na 50°. Smes sa zohrieva pol hodiny pod zpätným chladičom, ochladí sa, zriedi dietyléterom (135 ccm) a opäť sa zohrieva pod zpätným chladičom tri hodiny. Zvyšok po filtrácii obsahuje len asi 30% LiAlH₄, stačí však na začatie reakcie.

Hydrid lítnohlinitý je za obvyčajnej teploty na vzduchu stály, začína sa rozkladať pri 120—150°, zanechávajúc kovový hliník, vodík a hydrid lítny. Vo vode sa búrlivo rozkladá, takisto aj v alkohole. Veľmi dobre a bez zmeny sa rozpúšťa v dietvléteri (30 g v 100 ccm), ďalej v tetrahydrofurane (13 g), v dibutyléteri (2 g) a v dioxane (0,1 g).

Hydrid lítnohlinitý rozkladá sa vodou podľa rovnice:



Podľa tejto reakcie prebieha aj kvantitatívne stanovenie hydridu. Pevný LiAlH₄ preleje sa suchým dioxanom, do ktorého sa prikvapkáva voda. Unikajúci vodík chytá sa do kalibrovaného valca, v roztoku stanoví sa lítium ako síran a hliník ako oxyd. Pre hrubšie stanovenie stačí rozložiť vodou éterický roztok a chytať uvoľnený vodík.

Redukcie sa robia v trojhrdelnej baňke, ako pri príprave hydridu. Spojie s vonkajškom chránia sa proti vlhkosti trubicami naplnenými CaCl₂. Éterický roztok slúčeniny prikvapkáva sa cez deľiaci lievik k éterickému roztoku hydridu takým tempom, aby éter stále mierne vrel. V prípade, že redukovateľná látka nie je dobre rozpustná v éteri, vloží sa medzi zpätný chladič a baňka Soxhletov extraktor. Niekedy reakčná smes veľmi zhutne, odporúča sa ju pre-

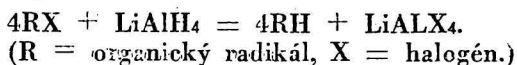
to zriediť éterom. Počas celej reakcie mieša sa reakčná smes, najlepšie beziskrovým motorkom.

Po skončení redukcie rozloží sa nadbytočný hydrid vodou, reakčná smes sa vyleje na ľad a komplexná slúčenina rozloží sa nadbytkom 10% kys. sírovej. Ak očakávame z reakcie amín, s výhodou rozkladáme lúhom. Éterická vrstva oddelí sa od vodnej, vodný roztok vytrepeme niekoľkokrát éterom a éterický roztok po vysušení spracujeme podľa chemickej povahy reakčného produktu.

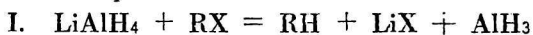
Miesto éteru možno použiť ako reakčné prostredie aj iné rozpustidlá, najmä ak treba vykonať reakciu pri vyššej teplote.

Hydrogenolyza alkyl a arylhalogenidov.

Alkylhalogenidy reagujú s hydridom lítnohlinitým podľa všeobecnej reakcie:



Hydrogenolyza neprebíha tak rýchle, ako iné reakcie. Zdá sa, že nie všetky vodíky hydridu sú rovnako reaktívne. Pri pomere molov hydridu k molom halidu väčšom ako 1 prebehne hydrogenolyza rýchle, ak je však pomer $\frac{1}{4}$, teda stechiometrický, prebieha reakcia veľmi pomaly; je pravdepodobné, že reakcia prebieha vo dvoch stupňoch.



Miesto hydridu lítnohlinitého môžeme použiť hydrid lítny s malým množstvom hydridu lítnohlinitého, ktorý slúži potom ako prenášač vodíka.

Alkylbromidy reagujú ľahšie ako chloridy, reaktívnosť klesá taktiež od primárnych halogenidov k terciárnym. Aromatické halogenidy prechádzajú na uhľovodíky len s malými výťažkami. Dosiiaľ opísali tieto hydrogenolyzy (4,7):

Metyljodid	metan 100%,
allylbromid	propan 85%,
1-brómoktan	n-oktan 96%,
1-chlórdodekan	n-dodekan 98%,
cetyljodid	n-hexadekan 95%,
benzylchlorid	toluen 98%,
n-brómtoluen	toluen 14%.

Pri redukcii 1,2 dibrómkotanu získalo sa popri 80% n-oktanu a 14% olefinu. Styréndibromid a n-butylchlorid pri 25% nereagovaly.

Reakcia s alkoholmi a amínmi. Stanovenie aktívneho vodíka.

Alkoholy, amíny a vôbec látky obsahujúce aktívny vodík rozkladajú ekvivalent hydridu za vývoja vodíka. Tento fakt využiteľ-

vali *Krynitsky* a spol.⁽⁶⁾ na vypracovanie metódy na stanovenie aktívneho vodíka.

V uzavretom prístroji rozloží sa éterický roztok LiAlH_4 pri 0°C ponorením odváženej vzorky skúmanej látky. Uvoľnený vodík zapríčini zmenu tlaku v prístroji, z čoho sa vypočíta množstvo uvoľneného aktívneho vodíka. S mnohými látkami dáva výsledky ako Grignardovo činidlo. Tautomérne vystupujúce látky (acetocetan etylnatý, malonový dietyléster a pod.) reagujú akoby len časť bola enolizovaná. Redukcia ketoformy prebehne rýchlejšie ako ďalšia enolizácia.

Niektoré látky nereagovaly, čo azda zapríčinila tvorba nerozpustnej slúčeniny na povrchu kryštálov. Alkoholy, kyseliny a tautomérne reagujúce látky uvoľňujú vodík rýchle (5—10 minút), amíny a nitroslúčeniny až za 50—100 minút.

Redukcia alifatických nitroslúčenín.

Alifatické nitroslúčeniny redukujú sa na primárne amíny podľa rovnice⁽⁷⁾:



(Pozn. Táto i ostatné rovnice naznačujú stechiometrické pomery, nie však štruktúru reakčných spodín.)

Alifatické nitrolátky, najmä nitrometan reagujú veľmi prudko, musia sa preto pridávať vo veľmi zriedených roztokoch.

2-Nitrohutan	2-aminobutan	85 %,
ϵ -nitrostyrén	β -fenyletylamín	60 %.

Redukcia aromatických nitroslúčenín.

Aromatické nitroslúčeniny redukujú sa pôsobením hydridu na azolátky⁽⁷⁾:



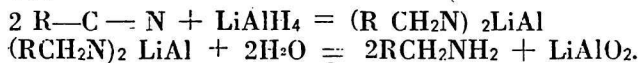
Okamžité objavenie sa azofarby po pridaní nitroslúčeniny do éterického roztoku poskytuje jednoduchú a citlivú skúšku na aromatické nitroskupiny.

Azoxybenzén redukuje sa tiež na azobenzén.

Nitrobenzén	azobenzén	84 %,
<i>p</i> -nitrobrómbenzén	4,4'-dibrómazobenzén	88 %.

Redukcia nitrilov.

Mononitrily a dinitrily redukujú sa hydridom na primárne amíny⁽⁷⁾:



Mono- i dinitrily tvoria za redukcie nerozpustné slúčeniny, ktoré strhujú hydrid z roztoku a snižujú tak výťažok. V takých prí-

padoch odporúča sa vziať viac hydridu do reakcie a použiť rozpustidlo dovoľujúce vyššiu reakčnú teplotu.

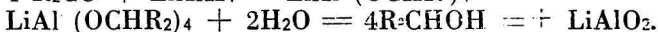
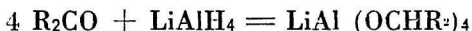
Prechodné komplexy hydridu a nitrilov sú štabilné len v inertnej atmosfére dusíkovej, na vzduchu sú však pyroforické.

Benzonitril	benzylamín 72%,
o-tolunitril	o-xylylamín 38%,
sebakonový dinitril	1,10-diamínodekan 40%,
mandelonitril	β -hydroxy- β -fenyl-etylamin 48%.
lauronitril	tridecylamin 90%.

Trifenylacetónitril pri 25° nereagoval.

Redukcia aldehydov, ketonov a chinonov.

Aldehydy a ketony redukujú sa na príslušné alkoholy⁽⁵⁾:



Z aldehydov vznikajú primárne alkoholy (jedno R=H), z ketonov sekundárne. Redukcia prebehne rýchle a výťažok závisí len od techniky izolovania:

n-heptaldehyd	n-heptylalkohol 86%,
krotonaldehyd	krotylalkohol 70%,
benzaldehyd	benzylalkohol 85%,
butanon-2	sek. butylalkohol 80%,
cyklopentanon	cyklopentanol 62%,
acetomezitylen	mezitylmetylkarbinol 100%.

Chinony redukujú sa na príslušné hydrochinony⁽⁷⁾:

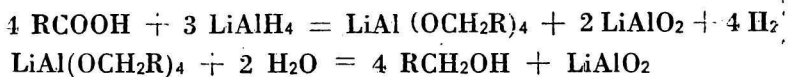
p-Benzochinon	hydrochinon 70%,
antrachinon	antrahydrochinon 95%,
fenantrenchinon	fenantrenhydrochinon 98%

Redukcia karboxylu.

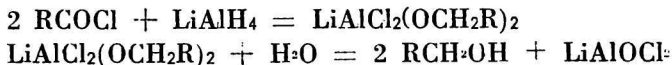
Podľa doteraz všeobecne uznávaných skúseností sa dala azda najobťažnejšie redukovať skupina karboxylová. Redukovala sa väčšinou vo forme svojich derivátov chlórídov, ésterov, a menej často anhydridov. Na prevedenie reakcie bol potrebný vysoký tlak a teplota. Podľa Bouveaulta Blanca daly sa redukovať éstery sodíkom v butyl- alebo amylalkohole; opticky aktívne látky sa pritom zraccemizovali. Pomocou hydridu lítneho možno redukovať pri teplotách 25° a za niekoľko minút. Redukovať možno deriváty⁽³⁾, alebo priamo voľnú karboxylovú skupinu⁽⁶⁾. Boli pokusy redukovať dvojsýtne kyseliny len na jednom karboxyle vypočítaným množstvom hydridu, rezultoval však vždy dvojsýtny alkohol a nezreagovaná kyselina. Ani poloéster nedal sa čiastočne redukovať.

Stechiometrické pomery, nie však konštitúciu pri jednotlivých redukciami ozrejmujú rovnice:

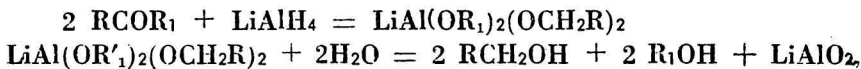
Monokarboxylové kyseliny⁽⁸⁾:



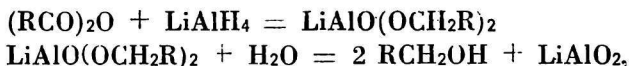
chloridy⁽³⁾:



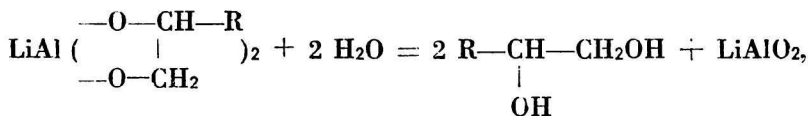
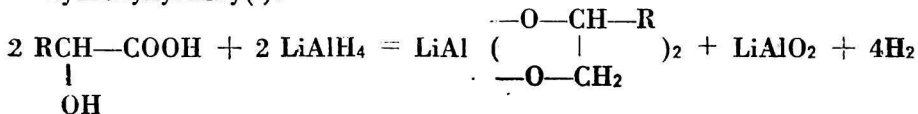
estery⁽³⁾:



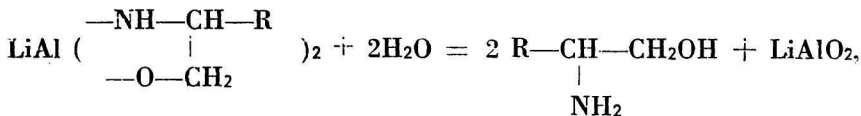
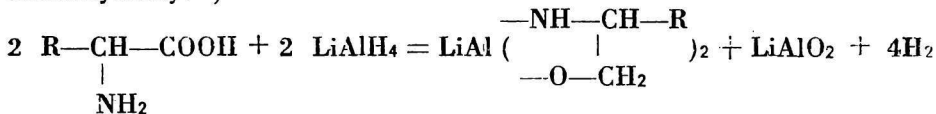
anhydridy⁽³⁾:



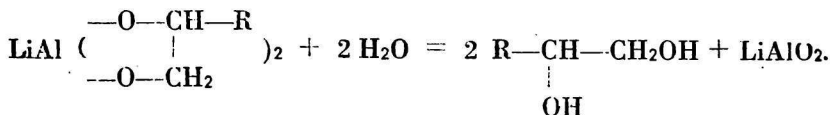
hydroxykyseliny⁽⁸⁾:



aminokyseliny^(8,9):



ketokyseliny⁽⁸⁾:



Stechiometrické pomery u substituovaných kyselín (hydroxy-, amino- a ketokyselín) sledovali sa zachycovaním a meraním uvoľneného aktívneho vodíka.

Pri redukcii substituovaných kyselín odporúča sa pracovať v zriedenejších roztokoch, lebo reakčné smesy rady hustnú. α -Aminokyseliny⁽⁹⁾ redukujú sa opäť na opticky aktívne α -aminoalkoholy. Na ich izoláciu je výhodnejšie rozložiť aluminátový komplex lúhom, prípadne Seignettovou soľou.

Ako zaujímavosť treba spomenúť, že aj kyslíčnik uhličitéy pohlcuje sa éterickým roztokom hydridu⁽¹⁰⁾. Po hydrolýze možno uvoľniť metylalkohol, za zvlášť upravených reakčných podmienok s výťažkom až 81%.

Trimetyloctová kys.	neopentylalkohol	92%,
stearová kys.	oktadekanol-1	91%,
sorbová kys.	sorbylalkohol	92%,
furoimová kys.	furfurylalkohol	85%,
fenyloctová kys.	β -fenyletanol	92%,
trifenyloctová kys.	nereaguje pri 25 ⁰ ,	
benzoová kys.	benzylalkohol	81%,
sebacínová kys.	dekandiol-1,10	98%,
salicylová kys.	o-hydroxybenzyl- alkohol	99%,
o-chlórbenzoová kys.	o-chlórbenzylalkohol	97%,
antranilová kys.	o-aminobenzylalkohol	97%,
fenyglyoxylová kys.	fenyletylénglykol	80%,
benzoylchlorid	benzylalkohol	72%,
palmitylchlorid	hexadekanol-1	99%,
i-kaproylchlorid	i-hexylalkohol	95%,
trimetylacetylchlorid	neopentanol	86%,
sym. o-ftalylchlorid	ftalylalkohol	95%,
sorbylchlorid	sorbylalkohol	98%,
palmitan etylnatý	hexadekanol	98%,
lauran metylnatý	dodekanol	94%,
adipan etylnatý	hexandiol-1,6	83%,
olejan metylnatý	oleylalkohol	86%,
benzoan etylnatý	benzylalkohol	90%,
benzoový anhydrid	benzylalkohol	87%,
ftalový anhydrid	ftalylalkohol	87%.

Redukcia amidov.

Podobne ako redukciovú nitrilov vznikajú aj redukciovú amidov amíny:



(R = alkyl, aryl alebo H).

Hoffmanovým odbúraním amidov alkalickými bromanami vznikajú taktiež amíny, lenže o jeden uhlík chudobnejšie. Pri tejto

redukcii počet uhlíkov sa nezmenil. Redukcie v éteri trvajú dosť dlho. Uffer a Schlitter⁽¹⁾ redukovali až 20 hodín. Redukčná doba by sa iste dala skrátiť použitím vyššie vrúceho rozpustidla. Výťažky sú dobré.

N,N-dietylacetamid	trietylamín	50 %,
propionový N-etylamid	etylpropylamín	53 %,
α -etylakrotonamid	α -etylbutylamín	
fenoxyacetamid	fenoxyetylamin	80 %,
3,4,5-trimetoxy-	3, 4, 5-trimetoxy-	
benzoový dietylamid	benzyl-dietylamin	54 %,
Koramín (N,N-dietylamid	β -pyridylmetyl-	
kys. nikotínovej)	dietylamin	55 %,
acetanilid	N-etylamin	60 %,
N,metylacetanilid	N,N-metyletylamin	91 %.

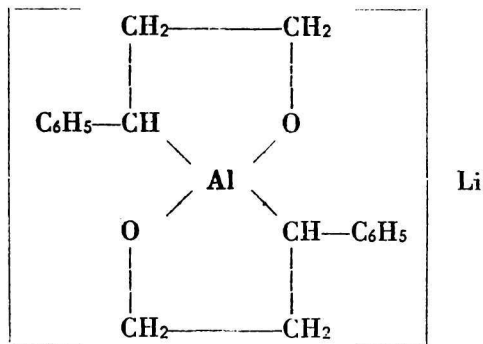
Pri redukcii N,N-dietylbenzamidu vznikol benzylalkohol⁽⁷⁾, hoci redukciovou 3, 4, 5-trimetoxy-benzamidu vznikol očakávaný amin⁽¹¹⁾. Nerozpustné amidy dostali sa do roztoku pomocou Soxhletu.

Adícia hydridu na dvojné väzby.

Mnoho z dosiaľ pozorovaných prípadov súčasnej redukcie dvojnej väzby prebehlo na slúčeninách typu $C_6H_5CH=CH-X$, kde X je nejaká redukovateľná skupina, nie však vodík. Myslelo sa preto, že len také dvojné väzby sa dajú hydridom redukovať, kde je dvojná väzba na jednom konci zatažená fenylo⁽¹²⁾. Redukcia alylaldehydu na propylalkohol, ako i dlhšie trvajúca redukcia akrotonamid⁽¹¹⁾ na butylamin ukázaly, že tu ide len o kvantitatívny rozdiel.

Hochstein a Brown⁽¹²⁾ skúmali túto otázku, ako i štruktúru adičnej slúčeniny hydridu a organickej látky. Zistili, že i škoricový aldehyd pri teplotách pod $+10^0$ sa redukuje len na aldehydickej funkcii na škoricový alkohol. Tento za normálnej teploty dá sa redukovať na hydroškoricový alkohol, redukcia prebieha však pomalšie.

Štruktúra adičného produktu sa zistila jeho hydrolyzou amylalkoholom, majúcim v hydroxyle miesto vodíka deuterium D. Oxydácia na hydroškoricovú kyselinu, ako i tepelný rozklad na alylbenzén prebehol bez straty deutéria, čo je možné len jeho uložením v metylénovej skupine prisadlej k benzénovému jadru. Len túto z troch metylénových skupín hydroškoricového alkoholu nepostihly uvedené zmeny. Navrhuje sa preto formulovať adičnú slúčeninu ako lítiumaluminát, kde hliník s koordinačným číslom 4 je viazaný dva razy na uhlík a dva razy na kyslík.



Väzbu hliníka na uhlík v medziproduktoch potvrdzuje aj pozitívny Gilman-Schulze-ho test^(7,13): 10 kvapiek 1% roztoku Michlerovho ketonu v tiofenuprostom benzéne smieša sa s 1 ccm éterického roztoku LiAlH_4 . Po tridsiatich sekundách pridá sa 1 ccm vody a 8 kvapiek 0,2% roztoku jódu v ľadovej kyseline octovej. Modré až purpurové zafarbenie spodnej vodnej vrstvy pozitívne dokazuje prítomnosť väzby uhlíka na kov, v našom prípade na hliník. Väzba na litium by sa musela prezradiť reakciou s kyslíčnikom uhľičitým, čo sa však nestalo⁽¹²⁾.

Záver.

Hydrid litnohlinitý je vynikajúce reagens v organickej chémii. Redukuje halogenidy na uhľovodíky, aldehydy, ketony a kyseliny na príslušné alkoholy, nitrily a amidy na amíny. Redukcie prebiehajú rýchle a za miernych reakčných podmienok. Umožňuje zachovať pri redukcii optickú aktivitu. Dvojnú väzbu, najmä alifatickú, redukuje len za vyššej teploty, čo umožňuje selektívnu redukcii. V niektorých prípadoch reaguje neobvykle (dibróm-oktan, N,N -dietylamid, kys. trifenyl, čo ešte vyžaduje bližšie vysvetlenie.

Literatúra:

1. A. E. Finholt, A. C. Bond jr. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc, **69**, 1199 (1947).
2. A. E. Finholt, A. C. Bond jr. K. E. Wilzbach a H. J. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2692. (1947),
3. R. F. Nystrom a W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc, **69**, 1197, (1947);
4. J. E. Johnson, R. H. Blizzard a H. W. Carhart: J. Am. Chem. Soc, **70**, 3564. (1948).
5. R. F. Nystrom a spoluprac; J. Am. Chem. Soc: **70**, 877, (1948);
6. J. A. Krynetsky, J. E. Johnson a H. W. Carhart: J. Am. Chem. Soc, **70**, 487, (1948).
7. R. F. Nystrom a W. G. Brown: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3738, (1948).
8. R. F. Nystrom a W. G. Brown; J. Am. Chem. Soc. **69**, 2548 (1947);
9. P. Karrel, P. Portman a M. Suter; Helv. Chim. Acta XXXI, 1617, (1948)
10. R. F. Nystrom W. H. Yanko a W. G. Brown: J. Am. Chem. Soc, **70**, (1948)
11. Uffer a Schittler; Helv. Chim. Acta XXXI, 1397 (1948)
12. F. A. Hochstein a W. G. Brown; J. Am. Chem. Soc. **70**; 3484; (1948);
13. Gilman a Schulze; J. Am. Chem. Soc. **47**, 2002, (1925),