

Azamethine

Von J. VOLTZ

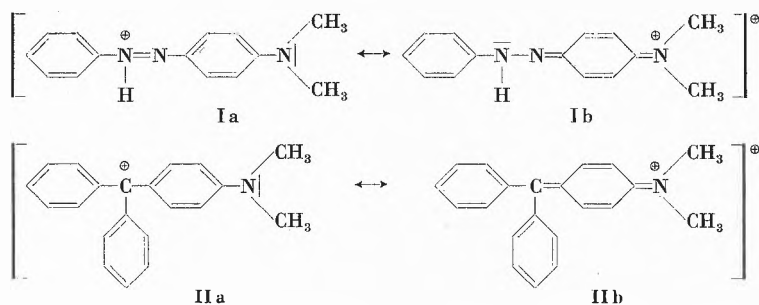
Forschungslaboratorien der J. R. Geigy AG, Basel, Farbstoffabteilung

Mit der Erfindung und technischen Produktion jeder neuen synthetischen Faser stellen sich für den Färber und den Farbstoffchemiker neue Schwierigkeiten und Probleme ein. Dies war auch beim Auftreten der Polyacrylonitrilfaser der Fall. Dank ihren vorzüglichen physikalischen Eigenschaften, ihrem Aussehen und Griff findet die Polyacrylonitrilfaser heute vielfach als Ersatz für Wolle Verwendung. Dies setzt natürlich voraus, daß sich die neue Faser färben läßt.

Überraschenderweise stellte sich nach vielen vergeblichen Versuchen heraus, daß längst bekannte basische Farbstoffe auf Polyacrylonitrilfasern hervorragend gute und starke Ausfärbungen ergeben¹. Längst veraltete

Farbstoffe, die man vielleicht noch zum Färben von Orangenpapieren und Zündholzschachteln brauchte, gehörten plötzlich wieder zum aktuellen Arbeitsgebiet des Färbers. Für die Farbstoffindustrie lag es daher auf der Hand, nach neuen basischen Farbstoffen zum Färben von Polyacrylonitrilfasern zu suchen.

Als einfachster basischer Azofarbstoff kann das rote Salz von *p*-Dimethylamino-azobenzol (I) gelten, dessen Struktur weitgehend derjenigen des Triphenylmethanfarbstoffes II entspricht. Da jedoch die Salze des Typus I ausgesprochene Indikatoren sind, eignen sie sich meistens nicht für färberische Zwecke². Das Proton an der Azogruppe in I durch einen Alkylrest zu ersetzen, ge-

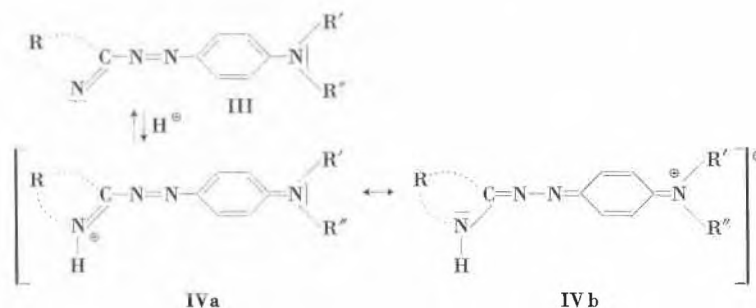


¹ THOMAS, *Amer. Dyestuff Rep.* 38 (1949) 928, *id.* 40 (1951) 585.

² Vgl. jedoch CIBA, D. Pat. 953 965, 956 575.

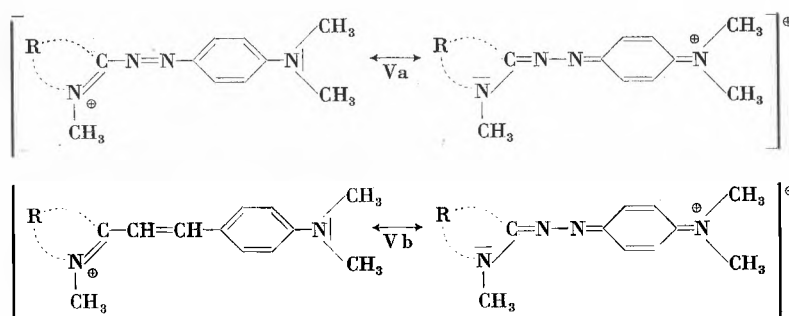
lingt offensichtlich aus sterischen Gründen nicht, was auch eine Betrachtung der entsprechenden Molekülmodelle lehrt. Bei der Alkylierung tritt der Alkylrest an die nur etwas weniger basische, aber sterisch ungehinderte Dimethylamino-Gruppe unter Bildung des wenig farbigen *p*-Trimethylammonium-azobenzols. Anders liegen die Verhältnisse bei Azofarbstoffen, die ein ringständiges, koordinativ ungesättigtes Stickstoffatom enthalten, das sterisch ungehindert ist, wie z. B. III, wo R den Rest eines Heterozyklus bedeutet. Auch dieser Farb-

Azofarbstoffe überführen. Andere, wie z. B. Pyridinyl-2-azoverbindungen, erhält man durch Kondensation des Amins mit *p*-Nitroso-arylalkylaminen⁵. Während bei uns und auch andernorts die Alkylierung heterozyklischer Azofarbstoffe untersucht wurde⁶, entdeckte HÜNIG die elegante Methode der oxydativen Kupplung, die zu den gleichen Diazahemicyaninen führt⁷. Dieser Weg hat den Vorteil, daß er allgemeiner anwendbar ist und sich auch auf teilweise hydrierte heterozyklische Systeme anwenden läßt.



stoff hat den Charakter eines Indikators, indem er an seiner basischsten Stelle – dem Stickstoffatom des Heteroringes – ein Proton reversibel unter Bildung eines Cyclammoniumions anzulagern vermag (IVa, b)³. Die Salzbildung ist von einem starken bathochromen Effekt begleitet. Ersetzt man das Proton in IVa, b durch eine Alkylgruppe (z. B. Methyl), so erhält man einen stabilen basischen Farbstoff (Va), der das Stickstoffanaloge zu den bekannten Hemicyaninfarbstoffen Vb darstellt. In der Folge möchte ich Ihnen kurz über diese Diazahemicyanine berichten.

In schwach saurer Lösung sind die Diazahemicyanine sehr beständig. In stark saurer Lösung lagern sie, ähnlich wie Triphenylmethanfarbstoffe, leicht ein Proton an die Aminogruppe an, wobei eine starke Farbaufhellung eintritt (VIIc). In alkalischer Lösung hingegen schlagen die Farbkationen mit primären oder sekundären Aminogruppen unter Bildung von Anhydrobasen, z. B. von Blau nach Rot, um; der Vorgang ist reversibel (VIIIa, b). Farbsalze mit tertiären Aminogruppen zeigen ein anderes Verhalten, indem sie, besonders in der Wärme,



Diazahemicyanine des Typs Va lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen. Einmal durch Alkylierung der entsprechenden Azofarbstoffe (wie VI) in einem inerten Lösungsmittel mit den üblichen Alkylierungsmitteln bei erhöhter Temperatur⁴. Allerdings lassen sich nur gewisse aromatische, heterozyklische Amine, wie Aminotriazol, -tetrazol, -pyrazol, -indazol, -thiodiazol, -thiazol u. a. m., diazotieren und in die entsprechenden

irreversibel unter Abspaltung eines Dialkylamins in die entsprechenden Oxyverbindungen übergehen. In einer nucleophilen Substitutionsreaktion verdrängt die OH-Gruppe den Dialkylaminorest (IX). Ganz besonders

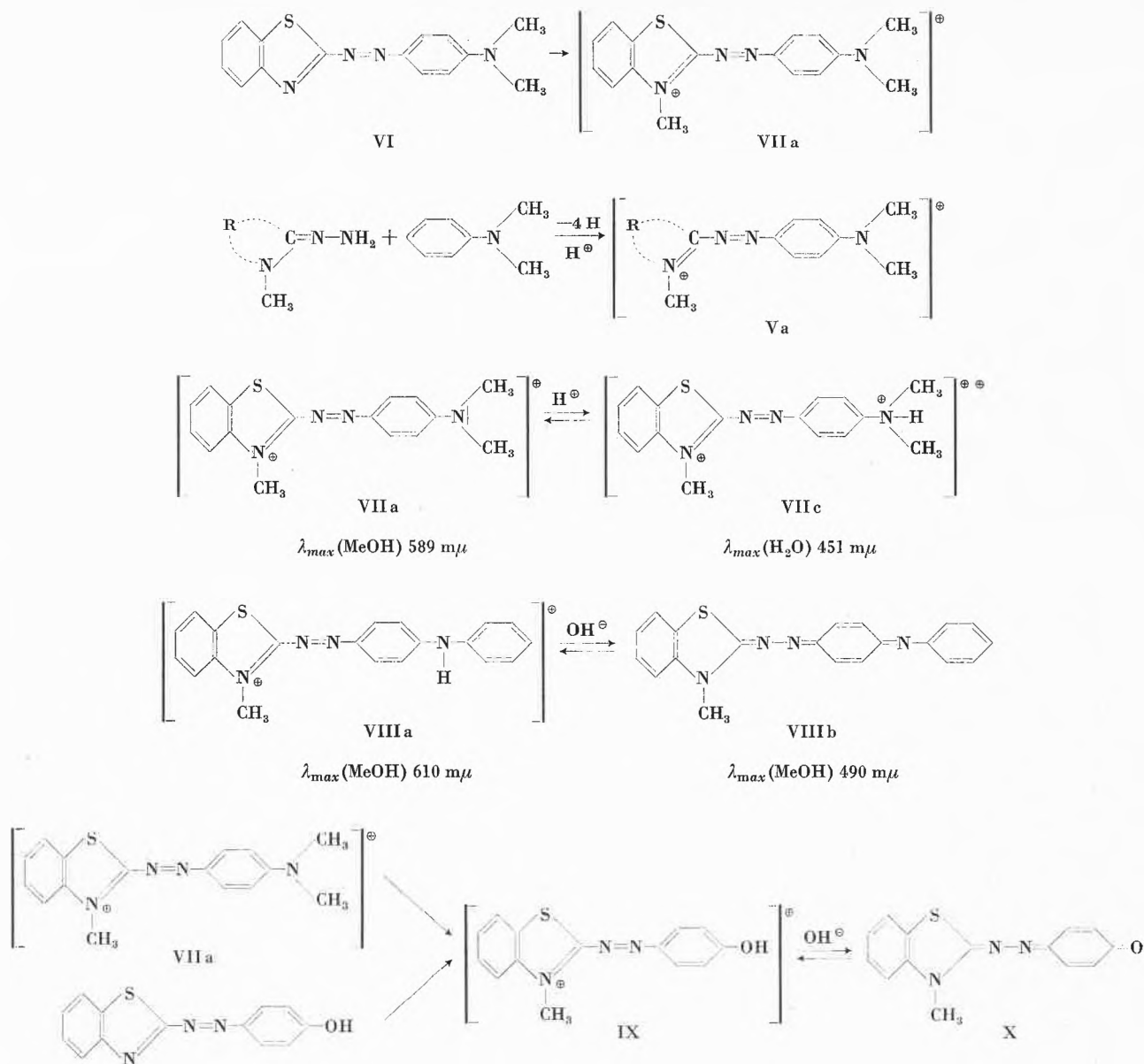
³ KLOTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5136.

⁴ Geigy, Schweiz. Pat. 331521, 340928, 340929, 344497.

⁵ Vgl. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4608.

⁶ Erst am Ende dieser Arbeit wurde uns die in keinem Referatenwerk behandelte Arbeit von KIPRIANOW, *Chem. Samml. Staats-univ. Kiev* 5 (1949) 27 bekannt.

⁷ S. HÜNIG, *Angew. Chem.* 70 (1958) 215; vgl. BASF, Franz. Pat. 1129111, 1150749.

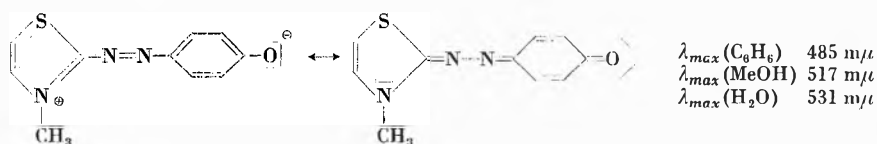


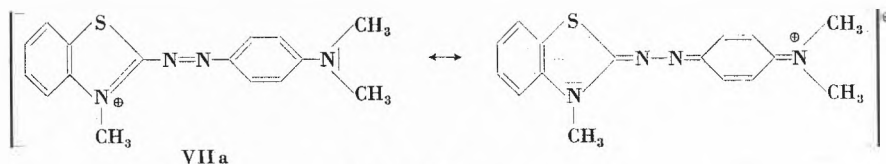
leicht verläuft die Reaktion mit Thiazolylverbindungen einerseits und α -Naphthylaminderivaten andererseits. Die Oxyverbindungen IX sind in neutraler oder alkalischer Lösung unbeständig und gehen sofort unter Abgabe eines Protons in die entsprechenden Anhydroverbindungen X über, die als Diazamerocyanine angesprochen werden können. Zum gleichen Produkt X gelangt man auch durch Alkylierung der entsprechenden Phenyl oxygruppenhaltigen Azofarbstoffe. Da die Anlagerung des Protons an X reversibel ist, besitzen diese Verbindungen Indikatoreigenschaften. Sie zeigen eine positive Solvatochromie, d. h. der unpolaren Grenzform kommt das

Hauptgewicht zu. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels oder auf stark polarisierenden Adsorbentien, wie Aluminiumoxyd, beobachtet man eine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen⁸. Dieses Verhalten steht ganz im Gegensatz zu demjenigen der von BROOKER dargestellten entsprechenden Styrylverbindungen, die mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellenlängen aufweisen⁹.

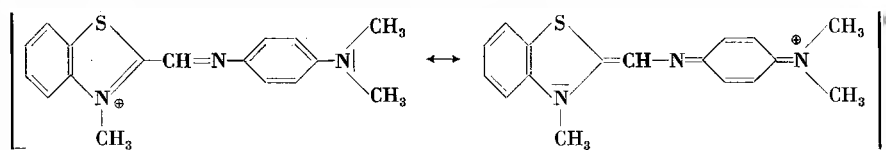
⁸ Vgl. HÜNIG, *Liebigs Ann. Chem.* 592 (1955) 161; *Angew. Chem.* 70 (1958) 215.

⁹ BROOKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350.

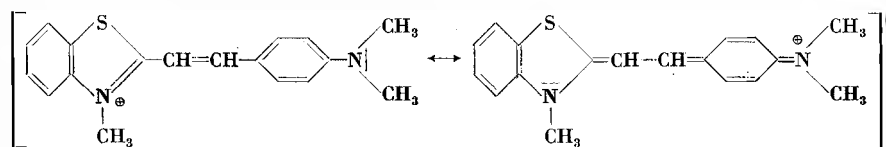




VIIa

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH})$ 592 m μ ; pK_a -2,0

XI

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH})$ 550 m μ ; pK_a 1,74

XII

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH})$ 519 m μ ; pK_a 2,12

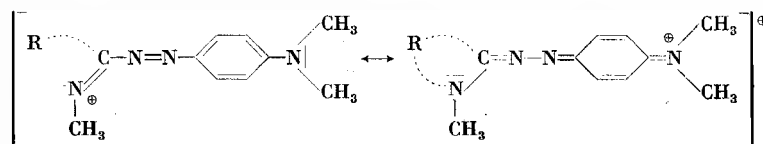
In der Folge stellten wir eine größere Anzahl verschiedenen substituierter Azahemicyanine her, um etwas über den Einfluß der Substituenten auf die Farbe zu erfahren. Vergleicht man zunächst den Diazahemicyanin- mit dem Monoazahemicyanin- und dem Hemicyaninfarbstoff (VIIa, XI, XII), so fällt auf, daß letzter bei erheblich kürzerer Wellenlänge absorbiert. Mit steigendem Stickstoffgehalt (XI, VII) muß den chinoiden Grenzformen ein größeres Gewicht zukommen als im entsprechenden Styrylfarbstoff XII. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt nähern sich die Absorptionszustände demjenigen der symmetrischen Cyaninfarbstoffe. Einen Anhaltspunkt für diese Annahme dürften die pK_a -Werte bieten, die ein Maß für die Basizität der am Phenylkern stehenden Aminogruppen sind.

Zunächst galt es, den Einfluß des Heterorings abzuklären, da vermutet wurde, daß die Basizität des Heterorings, d. h. die Tendenz, am Heterostickstoffatom eine Doppelbindung auszubilden, die Lage des mesomeren

Gleichgewichtes und damit des Absorptionsmaximums beeinflussen sollte. Die folgende Tabelle zeigt, daß in der Tat ein gewisser Zusammenhang zwischen der Basizität des Heterorings und der Absorption der Farbsalze bei sonst gleichbleibendem chromophorem System zu bestehen scheint. Der Einfluß der verschiedenen Heteroringe auf die Absorption ist der gleiche wie bei den entsprechenden Styrylfarbstoffen, soweit diese bekannt sind¹⁰. Bemerkenswert ist, daß durch die Einführung eines Phenylrings in das konjugierte System¹¹, d. h. bei einer Verlängerung desselben, die Absorption wieder nach kürzeren Wellenlängen zu liegen kommt. Die Grenzform XIVb mit zwei chinoiden Phenylringen dürfte wenig begünstigt sein. Dies geht auch aus der erhöhten Basizität der Aminogruppe hervor, die bereits in verdünnten Säuren, im Gegensatz zu XIII, ein Proton zum Diammoniumsalz (XIVc) anlagert.

¹⁰ BROOKER, J. Amer. Chem. Soc. 67 (1945) 1875.

¹¹ D. Pat. 477 913, 501 623.



Heteroring

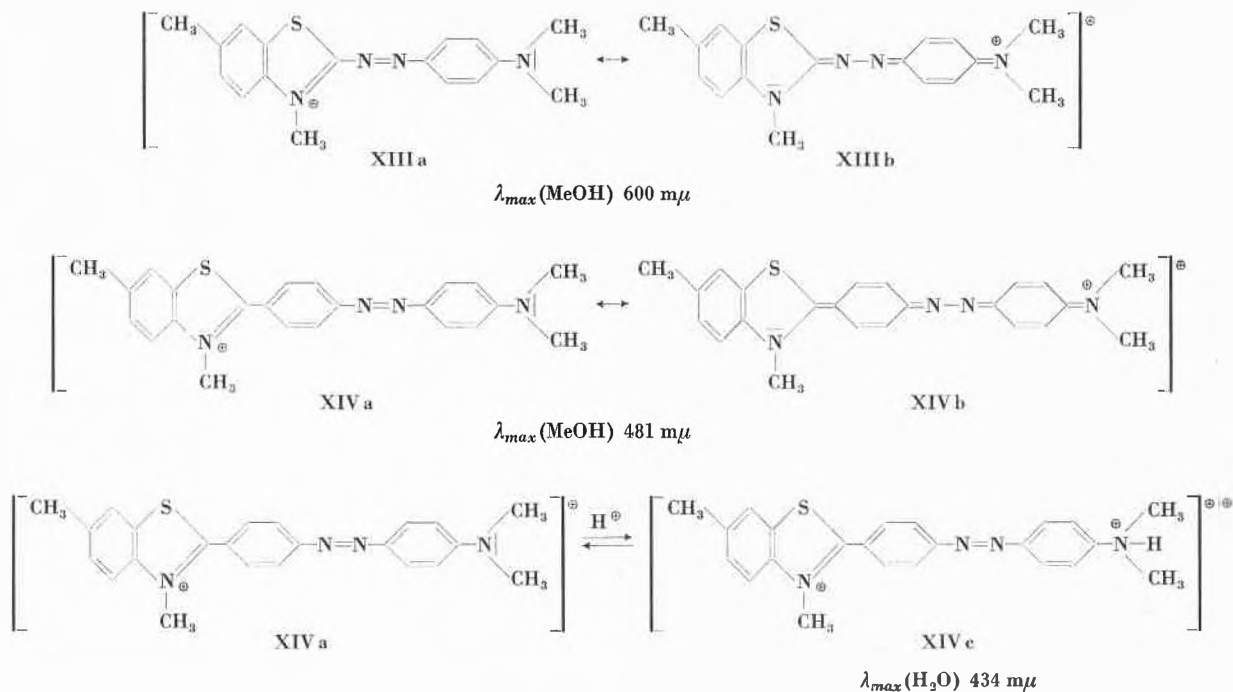
Triazol (1,2,4)-2-
Indazol-3-
Pyridin-2-
5-Methyl-thodiazol (1,3,4)-2-
Chinolin-2-
Thiazol-2-
Benzthiazol-2-
 β -Naphthiazol-2-

Farbe

rot
rubin
violett-rot
rot-violett
violett
violett
blau-violett
blau

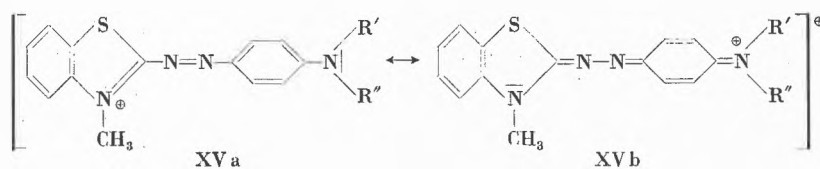
 $\lambda_{\max}(\text{MeOH})$

531 m μ
538 m μ
553 m μ
565 m μ
588 m μ
588 m μ
592 m μ
619 m μ



Eine andere Möglichkeit, die Lage der Absorption zu verändern, besteht darin, bei gleichbleibendem Heteroring die Basizität der am Phenylkern stehenden Amino-

gruppe zu verändern. Acyliert man die Amino-
gruppe, so scheidet infolge der internen Resonanz der Amidgruppe das freie Elektronenpaar des Aminstick-



Substituenten

$R' = R'' = \text{H}$
 $R' = \text{H}, R'' = \text{CH}_3$
 $R' = R'' = \text{CH}_3$
 $R' = \text{CH}_3, R'' = \text{C}_6\text{H}_5$
 $R' = R'' = \text{C}_6\text{H}_5$

Farbe

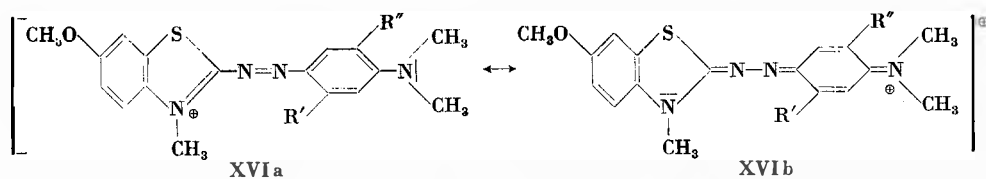
rot-violett
 violett
 blau-violett
 blau
 blau

$\lambda_{\max}(\text{MeOH})$

563 m μ
 574 m μ
 592 m μ
 605 m μ
 616 m μ

gruppe zu verändern. Durch entsprechende Substitution in XV z. B. läßt sich analog zu den Triphenylmethanfarbstoffen beim Übergang von H über CH_3 zu C_6H_5 ein bathochromer Effekt erzielen, der parallel zum +M-

effekt der Substituenten geht. Acyliert man die Amino-
gruppe, so scheidet infolge der internen Resonanz der Amidgruppe das freie Elektronenpaar des Aminstick-



Substituenten

$R' = R'' = \text{H}$
 $R' = \text{H}, R'' = \text{OCH}_3$
 $R' = \text{OCH}_3, R'' = \text{H}$
 $R' = R'' = \text{OCH}_3$
 $R' = \text{NO}_2, R'' = \text{H}$

Farbe

blau
 blau
 violett
 violett
 blau

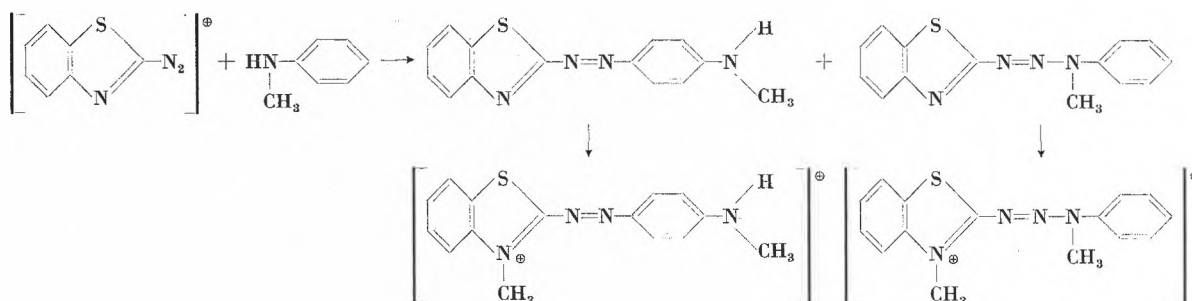
$\lambda_{\max}(\text{MeOH})$

610 m μ
 610 m μ
 582 m μ
 584 m μ
 617 m μ

Weniger ausgeprägt und übersichtlich ist der Einfluß von Substituenten am Phenylring selbst, wie aus Untersuchungen am Farbsalz XVI hervorgeht. Voluminöse Substituenten in *o*-Stellung zur Aminogruppe, wie Chlor oder Methoxy, verursachen praktisch keine Verschiebung des Absorptionsmaximums, obwohl die Dimethylaminogruppe aus der Ebene des Resonanzsystems gedreht wird und daher ein hypsochromer Effekt zu erwarten wäre. Steht der Substituent in *o*-Stellung zur Azogruppe, so bewirkt er einen hypsochromen Effekt; sind die Stellungen 2 und 4 durch den gleichen Substituenten besetzt, so beobachtet man eine ähnliche Absorption. Eine Nitro-Gruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe hingegen verursacht eine bathochrome Verschiebung. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den analog gebauten Triazolylderivaten, worauf hier nicht eingegangen werden soll.

Das färberische Verhalten dieser Diazahemicyanine auf Polyacrylonitrilfasern soll hier nicht behandelt werden¹². Erwähnt sei lediglich, daß einzelne Vertreter hervorragende Eigenschaften besitzen, wovon besonders die reinen Farbtöne und die hohen Lichtechtheiten (7 bis 8) genannt seien. Im Gegensatz dazu weisen die entsprechenden Hemicyanine und Monoazahemicyanine nur sehr schlechte Lichtechtheiten auf.

Bei der Bearbeitung der Kupplungsprodukte von Thiazolyldiazoniumsalzen mit primären und sekundären Aminen, wie z. B. Anilin oder N-Methylanilin, konnten regelmäßig geringe Mengen gelber Nebenprodukte nachgewiesen werden, die sich nur mit Mühe von den Azofarbstoffen trennen lassen. Alkyliert man das Farbstoffgemisch, so entstehen neben den erwarteten Diazahemicyaninen des eben besprochenen Typs auch gelbe, wasserlösliche Farbsalze. Wie vermutet, erwiesen sich die gelben Nebenprodukte der Azokupplung als Triazenverbindungen, die bei der anschließenden Alkylierung in einen neuartigen Typ von Diazahemicyaninen übergeführt werden:



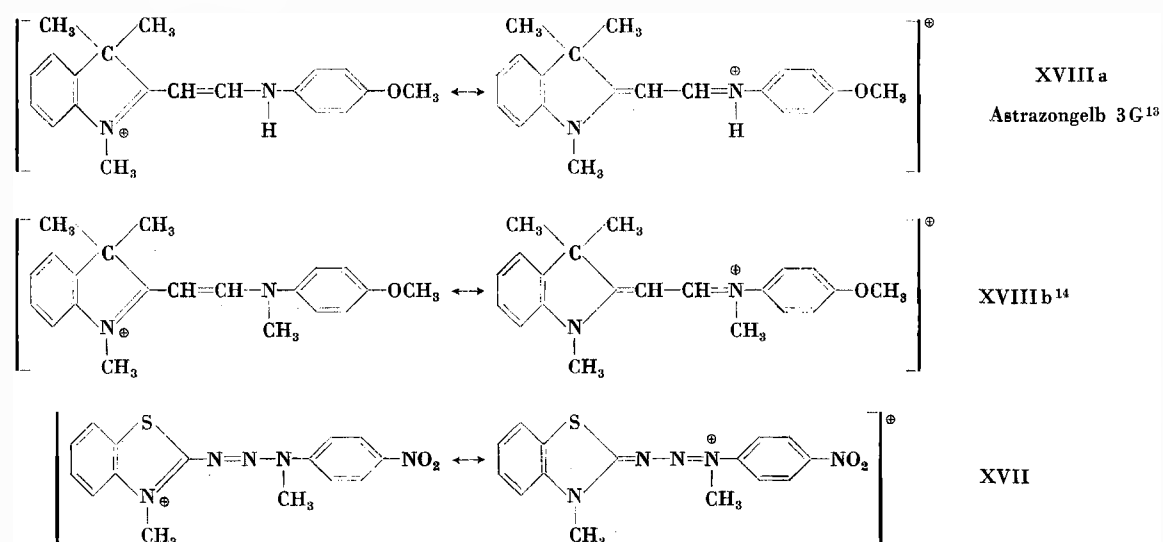
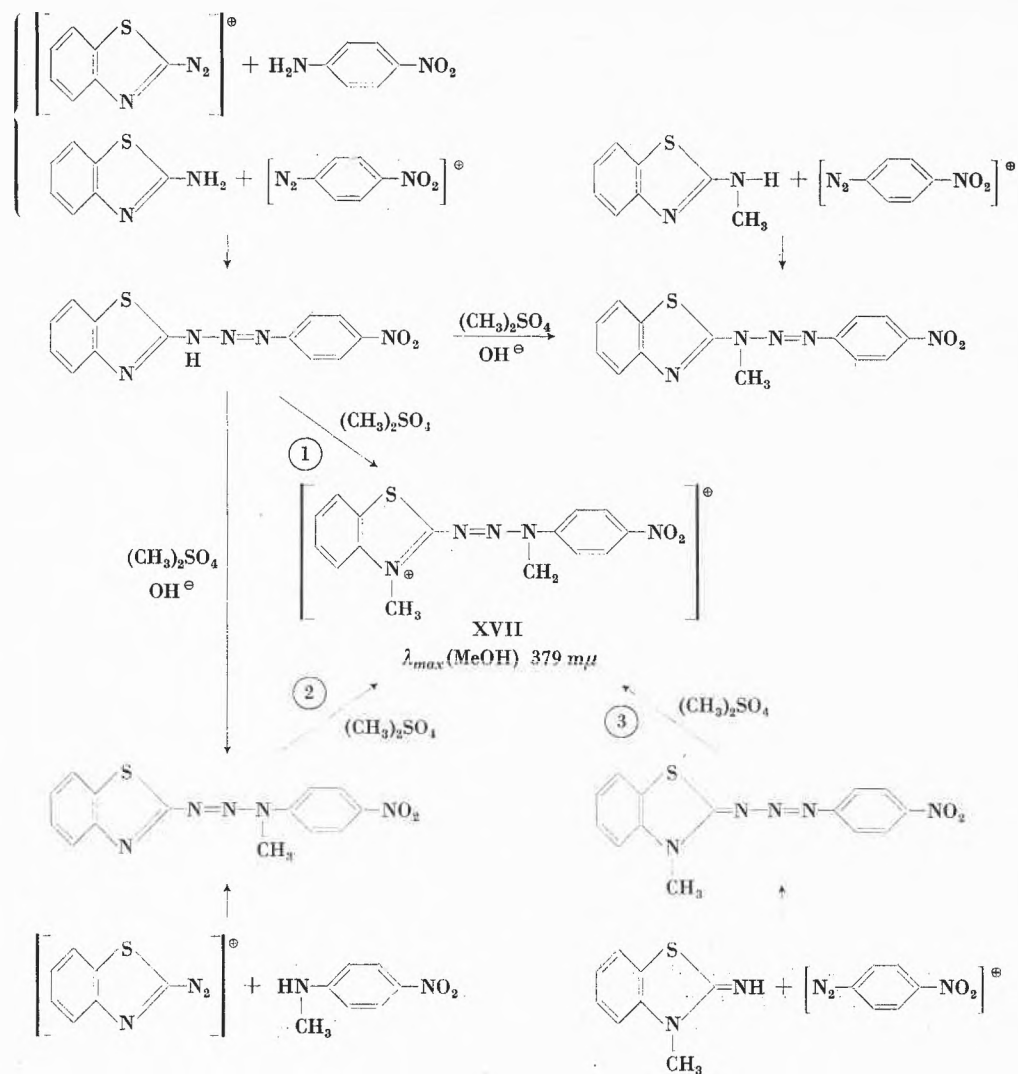
Durch Verwendung von in *p*-Stellung substituierten Anilinen erhält man diese gelben Farbsalze in reiner Form. Zur Ermittlung ihrer Konstitution benützten wir

die gut kristallisierenden *p*-Nitroderivate. Durch die beiden Wege 2 und 3 wird die Stellung der Methylgruppen eindeutig bewiesen. Auch bei der Dialkylierung der Diazoaminoverbindung, die durch Kupplung des Phenylldiazoniumsalzes mit 2-Aminobenzthiazol entsteht, erhält man das gleiche gelbe Farbkation, wenn man in Gegenwart eines Säure-bindenden Mittels, wie MgO, arbeitet (Weg 1). Die Alkylierung der Diazoiminoverbindung zu basischem Farbstoff ist nur von einer geringen Verschiebung des Absorptionsmaximums begleitet. Je nach Substitution der Benzthiazoly- bzw. Phenylringe beträgt sie ± 5 bis 30 m μ .

Das gelbe Farbsalz XVII kann als Stickstoffanaloges der bekannten Hemicyaninfarbstoffe vom Typus Astrazongelb (XVIII a, b) angesehen werden. Die bemerkenswerte Eigenschaft dieser Triazensalze ist ihre außergewöhnliche Stabilität gegen Säuren. Die Verbindung XVII z. B. wird beim längeren Kochen in 1/10-n Salzsäure kaum angegriffen; nach einstündigem Sieden sind etwa 10 Prozent des Farbsalzes zersetzt. Auf den ersten Blick mag dieses Verhalten gegen Säuren überraschen. Denn üblicherweise werden Diazoamino- bzw. Diazoiminoverbindungen durch Säuren leicht in die entsprechenden Amine und Diazoniumsalze gespalten. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Wasserstoffionenkonzentration. Die Beständigkeit der Triazensalze gegen Säuren ist dem diesen Verbindungen eigenen Resonanzsystem zuzuschreiben, das die aus drei Stickstoffatomen bestehende Kette stabilisiert. Aus dem gleichen Grund wird Astrazongelb 3G (XVIII a), das als Schiffsche Base aufzufassen ist, von verdünnten Säuren ebenfalls kaum angegriffen. Umgekehrt sind diese Triazensalze im Gegensatz zu den Diazoaminoverbindungen gegen Basen sehr empfindlich. Sie zersetzen sich irreversibel über eine gelbgrüne Stufe, die möglicherweise der Carbinolbase entspricht, zu farblosen Produkten, die nicht untersucht worden sind. Im Gegensatz zu

den Diazahemicyaninen des Typus VII sind die Triazensalze nur gelb gefärbt, da das Resonanzsystem zwischen den beiden die positive Ladung tragenden Stickstoffatomen um vier Kettenglieder – den Phenylkern – verkürzt ist.

¹² Geigy, Franz. Pat. 1 162 965.

¹³ BIOS, Misc. Rep. 20, BIOS 1088.¹⁴ Bayer, Belg. Pat. 570686.

Substituenten im Benzthiazolyl- und Phenylring dieser Diazahemicyanine haben nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Elektrophile Reste, wie die Phenyl-, Nitro- oder Methylsulfon-Gruppe, bewirken unabhängig von ihrer Stellung im Phenylring nur eine geringe bathochrome Verschiebung. Etwas größer ist der Einfluß der Substitution in 6-Stellung des Benzthiazolylringes, wo man beim Übergang von Wasserstoff über die Methyl- oder Chlor- zur Methoxy-Gruppe z. B. einen wesentlichen bathochromen Effekt beobachtet.

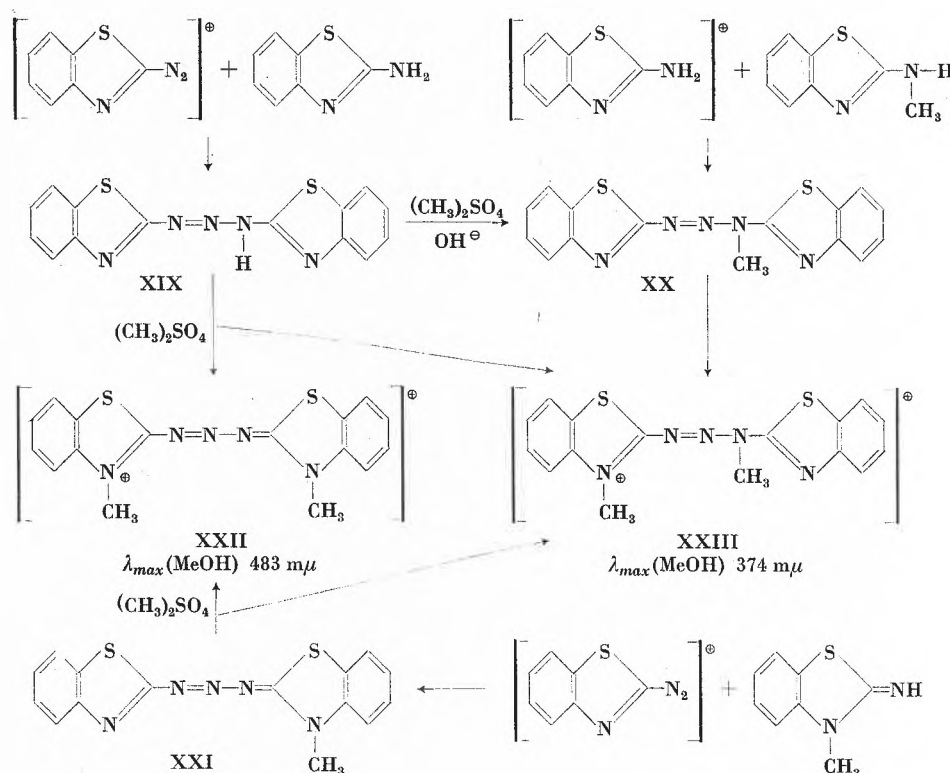
Auf Polyacrylonitrilfasern liefern diese gelben Triazensalze gelbe Ausfärbungen, die in der Regel vorzügliche Lichtechtheiten (6 bis 7,5) besitzen¹⁵.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den symmetrischen 1,3-Di-benzthiazolyltriazenen. Durch Kupplung von 2-Benz-thiazolyl-diazonium-salzen mit 2-Aminobenzthiazol erhält man das entsprechende 1,3-Di-benzthiazolyltriazin XIX, das mit Laugen rot gefärbte Metallsalze bildet. Alkyliert man dieses in alkalischer Lösung, so entsteht ein einheitliches Monoalkylderivat, das sich als identisch mit dem Kupplungsprodukt von 2-Benzthiazolyl-diazonium-sulfat mit 2-Methylaminobenzthiazol (XX) erwies. Es ist isomer zum Triazen-derivat aus 2-Benzthiazolyl-diazoniumsalz mit 2-Imino-3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazol (XXI). Bei der weiteren Alkylierung des Monoalkylderivates XX entsteht ein gelbes Farbkation, dessen Konstitution (XXIII) derjenigen der zuletzt besprochenen Diazahemicyanine

entsprechen dürfte. Interessanter ist das wasserlösliche Reaktionsprodukt, das man bei der energischen Alkylierung von XIX, z. B. in einer Dimethylsulfatschmelze, erhält. Es ist ein Gemisch aus dem eben erwähnten gelben Farbsalz XXIII und dem symmetrisch gebauten orangefarbenen Triazacyanin XXII, das schon von KIPRIANOW¹⁶ untersucht wurde. Zum gleichen Gemisch, aber mit besseren Ausbeuten gelangt man auch auf dem von KIPRIANOW beschriebenen Weg der Alkylierung der Diazoiminoverbindung XXI in einem inerten Lösungsmittel. Die Trennung der beiden Farbkationen XXII und XXIII ist außerordentlich mühsam. Zum gleichen symmetrischen Produkt XXII gelangte neuerdings BALLI¹⁷ in einer bemerkenswerten Synthese über das Benzthiazolyl-2-azid. In der Folge stellten wir auf den oben beschriebenen Wegen verschiedene Triazacyanine her, indem wir die Heteroringe variierten.

Chemisch verhalten sich die symmetrischen Triazacyanine ähnlich den asymmetrischen Triazensalzen. Gegen Säuren sind sie außerordentlich beständig, doch zersetzen sie sich rasch in warmen nucleophilen Lösungsmitteln, besonders in Gegenwart von Basen zu farblosen, nicht näher untersuchten Produkten.

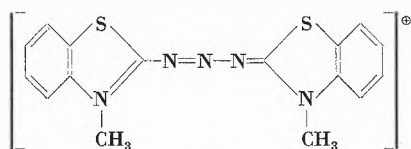
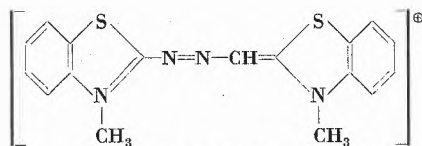
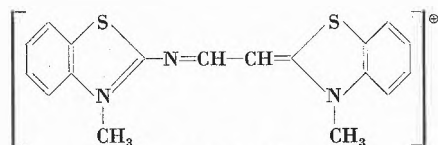
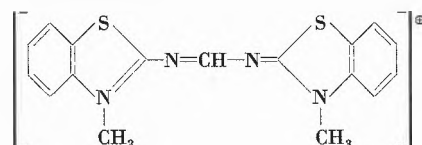
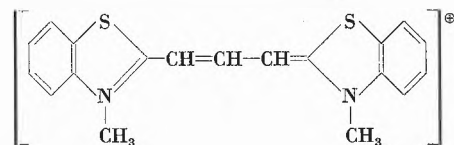
Vergleicht man die Triazacyanine mit den entsprechenden Carbocyaninen, so fällt auf, daß erstere bei kürzeren Wellenlängen absorbieren. Zum Vergleich seien die Absorptionsmaxima der entsprechenden Monoaza- und Diazacyanine angegeben.



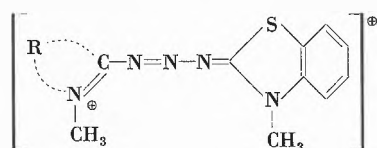
¹⁵ Geigy, Franz. Pat. 1226828.

¹⁶ KIPRIANOW, *Ukrain. Chem. J.* 15 (1949) 460, *id.* 20 (1954) 204.

¹⁷ BALLI, *Angew. Chem.* 70 (1958) 442, *id.* 71 (1959) 374.


 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 483 \text{ m}\mu$

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 479 \text{ m}\mu^{18}$

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 466 \text{ m}\mu^{19}$

 $\lambda_{\max}(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) 412 \text{ m}\mu^{19}$

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 552 \text{ m}\mu$

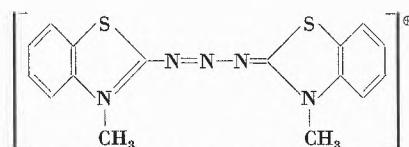
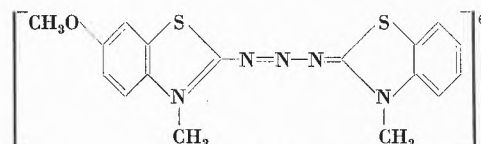
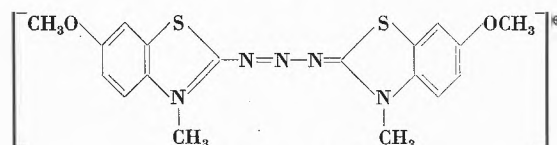
Infolge der Verlängerung des Resonanzsystemes um zwei Kettenglieder absorbieren diese Triazacyanine bei längeren Wellen als die oben besprochenen Triazensalze (z. B. XVII). Ändert man im Farbkation XXIV die Natur des linksstehenden Heterozyklus, so beobachtet



XXIV

man ähnlich wie in der Reihe der Diazahemicyanine beim Übergang von Triazol über Pyridin zu Thiazol und

Benzthiazol einen bathochromen Effekt, indem sich die Farbe von einem grünstichigen Gelb nach Rotorange verschiebt. Der Einfluß von Substituenten im Benzthiazolylsystem ist ähnlich demjenigen in den Carbocyaninen. Mit zunehmender Zahl von Methoxygruppen in 6- und 6'-Stellung tritt eine bathochrome Verschiebung der Absorption ein.


 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 483 \text{ m}\mu$

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 498 \text{ m}\mu$

 $\lambda_{\max}(\text{MeOH}) 507 \text{ m}\mu$

Auf Polyacrylonitrilfasern erzeugen die symmetrischen Triazacyanine gelbe bis rote Färbungen von zum Teil ganz hervorragenden Lichtechtheiten²⁰. Einzelne Vertreter zeigen selbst in ganz hellen Färbungen Lichtechtheiten von 8, der höchsten, die von uns bis jetzt mit basischen Farbstoffen beobachtet worden ist. Die Lichtechtheiten der entsprechenden Tricarbocyanine und Monoazacyanine ist sehr schlecht, während diejenige der Diazacyanine wiederum eine sehr gute ist^{18b}.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen angelangt und hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß selbst das scheinbar abgedroschene Gebiet der Azofarbstoffe dem Farbstoffchemiker immer noch Überraschungen zu bieten vermag. Ich möchte nicht verfehlen, zum Schlusse auch an dieser Stelle den Herren Dr. W. BOSSARD, Dr. F. FAVRE und R. DELLEY für ihre Mitarbeit und anregende Diskussionen zu danken.

¹⁸ a) FUCHS, *Chem. Ber.* 61 (1928) 57; b) BASF, Franz. Pat. 1178178.

¹⁹ BROOKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1087.

²⁰ Geigy, Franz. Pat. 1228047.