

## HIDROGENOLISIS DE ETERES BENCILICOS DE FENOLES Y N-BENCIL AMINAS CON HIDRAZINA Y PALADIO.

*F. Walls y Y. Caballero\**

Contribución N° 158 del Instituto de Química.

Recibido, septiembre 2 de 1963.

Existe un método para reducir grupos nitro a amino, utilizando hidrazina en presencia de paladio en carbón como catalizador (1), pero al tratar de emplearlo para reducir el éter bencílico del m-nitro fenol, se encontró que, además, se había producido la ruptura del enlace etéreo y el producto obtenido fue el m-amino fenol.

En la literatura se encuentran descritas varias hidrogenólisis de éteres bencílicos empleando catalizadores (2, 3, 4); sin embargo, la hidrogenólisis producida por el hidrato de hidrazina en presencia de paladio en carbón como catalizador no está descrita, por lo que se consideró interesante estudiar sus alcances, no sólo con éteres bencílicos de fenoles, sino con N-bencil aminas.

Respecto a estas últimas hay los antecedentes de hidrogenólisis en presencia de catalizadores (2), la ruptura de derivados N-bencilados por reducción con sodio en amoníaco líquido (5) y la ruptura de N-bencil- $\alpha$ -aminoácidos en presencia de negro de paladio (6).

Para estudiar la reacción se prepararon éteres bencílicos y bencilaminas y se efectuó, cambiando la proporción de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción.

En la tabla I se encuentran los resultados obtenidos con los éteres bencílicos y en la tabla II con las N-bencil aminas empleadas. Finalmente, en la tabla III se encuentran las condiciones óptimas de reacción.

---

\* Tomado de una tesis que presentó Yolanda Caballera a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas para obtener el título de Químico.

T A B L A I \*

	% Cata- lizador	Milimoles de hidrazina	Tempe- ratura	Tiempo	Ruptura
Eter bencilico del fenol	10	0.5	T.A.**	18 h	parcial
"	10	1.0	T.A.**	30 h	"
"	10	2.0	T.A.**	20 h	"
"	1	0.5	75°	3 h	"
"	5	1.0	75°	5 h	"
"	10	0.5	75°	5 h	"
"	10	1.0	75°	3 h	"
"	20	2.0	75°	10 min	total
Eter bencilico del $\beta$ naftol	100	48.0	T.A.**	96 h	parcial
"	20	2.0	75°	50 min	"
"	30	3.0	75°	50 min	"
"	30	4.0	75°	40 min	"
"	30	5.0	75°	40 min	"
"	40	6.0	75°	40 min	"
"	40	7.0	75°	30 min	"
"	50	13.0	75°	30 min	"
"	70	16.0	75°	40 min	"
"	80	16.0	75°	40 min	total
Eter bencilico del m-nitro fenol	40	7.5	T.A.**	96 h	parcial
"	20	2.5	75°	10 min	"
"	20	2.5	75°	30 min	total
Eter bencilico del m-aminofenol	40	10.0	T.A.**	96 h	parcial
"	20	1.5	75°	40 min	"
"	20	2.0	75°	20 min	"
"	20	2.5	75°	40 min	total

\* En todos los casos se usó una milimol del éter bencilico correspondiente.  
 \*\* Temperatura ambiente.

T A B L A I I \*

	% Cata- lizador	Milimoles de hidrazina	Tempe- ratura	Tiempo	Ruptura
N-bencil anilina	70	18	T.A.**	96 h	parcial
"	20	2	75°	2:30 h	"
"	50	6	75°	6 h	total
N-Bencil p-anisidina	60	15	T.A.**	96 h	parcial
"	30	5	75°	30 min	total

	% Cata- lizador	Milimoles de hidrazina	Tempe- ratura	Tiempo	Ruptura
N,N-Dibencil p-anisidina	60	15	T.A.**	96 h	parcial
"	40	5	75°	3 h	total
N-Bencil o-anisidina***	60	15	T.A.**	96 h	parcial
"	30	5	75°	30 min	total
N-Bencil m-nitro anilina	20	12	T.A.**	96 h	parcial
"	20	2	75°	70 min	"
"	20	4	75°	70 min	"
"	30	4	75°	30 min	total
N,N-Dibencil m-nitroanilina	60	12	T.A.**	96 h	parcial
"	40	5	75°	9 h	total
N-Bencil β-naftilamina	80	40	T.A.**	96 h	parcial
"	80	20	75°	8 h	total
N,N-Dibencil β-naftilamina	80	40	T.A.**	96 h	parcial
"	80	20	75°	12 h	total
N-Bencil piperidina	20	2	75°	10 min	"
"	—	3	75°	20 min	parcial
"	40	10	T.A.**	96 h	"

\* En todos los casos se usó una milimol del derivado correspondiente.

\*\* Temperatura ambiente.

\*\*\* La reacción se hizo con mezcla de bencil y dibencil o-anisidina que no se lograron separar por cromatografía.

T A B L A I I I \*

Ruptura de los derivados a 75°

	% Cata- lizador	Milimo- les de hidrazina	Tiempo	Producto obtenido	Rendimiento
Eter bencilico del fenol	20	2	10 min	fenol	—**
Eter bencilico del β-naftol	80	16	40 min	β-naftol	99%
Eter bencilico del m-nitrofenol	20	2.5	30 min	m-amino fenol	99%
Eter bencilico del m-amino fenol	20	2.5	40 min	m-amino fenol	95%
N-bencil anilina	50	6.0	2.5 h	anilina	—**
N-bencil p-anisidina	30	5.0	30 min	-amino fenol	95%
N,N-dibencil p-anisidina	40	5.0	3 h	p-anisidina	85%
N-bencil o-anisidina	30	5.0	30 min	o-anisidina	—***
N-bencil β-naftilamina	80	20.0	8 h	β-naftilamina	99%

	% Cata- lizador	Milimo- les de hidrazina	Tiempo	Producto obtenido	Rendimiento
N,N-dibencil $\beta$ -naftilamina	80	20.0	12 h	$\beta$ -naftilamina m-fenilendia mina	90%
N-bencil m-nitroanilina N,N-dibencil m-nitroanilina	30	4.0	30 min	m-fenilendia mina	98%
N-bencil piperidina	40	5.0	9 h	piperidina	90%
	20	2.0	10 min	piperidina	—**

\* En todas las rupturas se usó una milimol del derivado correspondiente.

\*\* Cuantitativo por cromatoplaça pero no se aisló el producto.

\*\*\* No se calculó el rendimiento, pues se usó una mezcla de N-bencil y N,N-dibencil o-anisidina que no se logró separar por cromatografía.

De esta última tabla se ve que la hidrogenólisis con hidrazina en presencia de paladio en carbón, es una reacción que en condiciones suaves da buenos rendimientos.

## PARTE EXPERIMENTAL\*

### a) Eteres bencilicos de fenoles.

Método general.—En un matraz de fondo redondo de 250 ml se puso el fenol correspondiente disuelto en solución acuosa de hidróxido de sodio al 10%. Se añadió el cloruro de bencilo y se puso a reflujo. El producto obtenido se extrajo con éter isopropílico, se lavó con agua hasta neutralidad y se evaporó el disolvente.

Eter bencilico del fenol (7). Se usaron 9.4 g de fenol (0.1 moles) y 8.8 g de cloruro de bencilo (0.07 moles). Se reflujo tres horas y se obtuvo un líquido rojo que pesó 13.5 g. Se purificó por cromatografía.

\* Los puntos de fusión se determinaron en un bloque de Kofler. Los espectros en el ultravioleta se determinaron en etanol al 95% en un aparato Beckman DK-2. Los espectros de resonancia magnética nuclear se determinaron en un aparato Varian A-60. En la tabla IV se encuentra la posición de la banda del metileno en el espectro de resonancia magnética nuclear. Los microanálisis fueron efectuados por el Dr. Franz Pascher de Bonn, Alemania. Las cromatografías se efectuaron en alúmina Alcoa grado F-20 de 80 a 200 mallas. El desarrollo de las cromatografías se siguió a base de cromatoplaças usando gel de sílice G Merk como adsorbente y determinando la pureza de cada fracción o la identidad entre ellas a base del número de manchas que aparecían al revelar con solución de sulfato cérico al 1% en ácido sulfúrico 2N.

fía en 650 g de alúmina. Al eluir con benceno se obtuvo un residuo líquido. Se dejó 12 horas a 4° cristalizando el éter bencílico del fenol. Mostró un p.f. de 36-38°.

Rendimiento, 9.56 g (74%).

Su espectro en el ultravioleta mostró máximos a 264 (1,535); 271 (1,945); 278 m $\mu$  (1,590).

Eter bencílico del  $\beta$ -naftol (8). Se usaron 5 g de  $\beta$ -naftol (0.035

#### T A B L A I V

POSICION DE LA BANDA DEL GRUPO METILENO DEL BENCILO EN EL ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

	ppm ( $\delta$ )
Eter bencílico del fenol	5.01
" " " $\beta$ -naftol	5.19
" " " m-nitro fenol	5.12
" " " m-amino fenol	5.02
N-Bencil anilina	4.27
N-Bencil p-anisidina	4.21
N,N-Dibencil p-anisidina	4.52
N-Bencil $\beta$ -naftilamina	4.37
N,N-Dibencil $\beta$ -naftilamina	4.73
N-Bencil m-nitroanilina	4.33
N,N-Dibencil m-nitroanilina	4.70
N-Bencil piperidina	3.43

moles) y 2.75 g de cloruro de bencilo (0.017 moles), se hirvió a reflujo durante una hora. Se obtuvo un líquido rojo que pesó 6.7 g. Se purificó por cromatografía en 200 g de alúmina. Se colectaron 15 fracciones de 200 ml empleando como eluyente benceno.

De las fracciones 2 y 3 se obtuvieron 828 mg (rendimiento 12%) del éter bencílico del  $\beta$ -naftol. Se recrystalizó 4 veces (2 de etanol y 2 de metanol) mostrando finalmente p.f. 99-100°  $\lambda$  max. 227 (89,745); 262 (4,490); 271 (4,580); 282 (2,945); 313 (1,740); 327 m $\mu$  (2,050).

De las fracciones 5 a 12 se obtuvo la 1,1-dibencil-2-naftaleno-na (9). Se purificó por sublimación, recrystalización de metanol y re-sublimación mostrando finalmente p.f. 98-99°. Rendimiento (1.2 g) 30%;  $\lambda$  max. 242 (7,950); 313 m $\mu$  (5,450). Su espectro de resonancia magnética nuclear mostró dos dobletes correspondientes a los metilenos de los bencilos, uno de ellos centrado a 3.2 ppm ( $\delta$ ) y el otro a 3.67 ppm ( $\delta$ ) ambos con una j de 13 cps.



*Anál.* Calc. para  $C_{24}H_{20}O$ : C, 88.85; H, 6.21; PM 324.4.  
Encontrado: C, 88.85; H, 5.94; PM 307.

Siguiendo la misma técnica, pero refluendo 3 horas, se obtuvo 13% del éter y 16% de la cetona. Refluendo 4 horas, se obtuvo 32% del éter y 9% de la cetona.

Eter bencílico del m-nitro fenol (10). Se usaron 2 g de m-nitro fenol (0.014 moles) y 2.5 g de cloruro de bencilo (0.02 moles). Se hirvió a reflujo durante 2 horas. El producto obtenido se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente, obteniéndose un producto que pesó 3.5 g. Se purificó por cromatografía en 125 g de alúmina neutra Wöelm de actividad I.

Por elución con benceno se obtuvo un producto que pesó 1.69 g y que cristalizó después de doce horas a temperatura ambiente. Se re-cristalizó dos veces de hexano caliente y por enfriamiento se obtuvieron cristales del éter deseado, p.f. 55.5-56°;  $\lambda$  max. 267 (5,790); 325 m $\mu$  (1,980).

*Anál.* Calc. para  $C_{13}H_{11}O_3N$ : C, 68.11; H, 4.84; N, 6.11.  
Encontrado: C, 68.40; H, 4.91; N, 5.94.

Eter bencílico del m-amino fenol (11). En un matraz de un litro se pusieron 5.5 g de m-amino fenol (0.05 moles), 50 ml de metanol y se calentó hasta disolver. Se agregaron 4 g de hidróxido de sodio en 10 ml de agua y se evaporó a sequedad. (Rotavapor, W. Buchi, Suiza). Se agregó benceno y se volvió a evaporar para eliminar la humedad. Se agregaron 50 ml de dimetil formamida. Se gotearon 6.3 g de cloruro de bencilo (0.05 moles) en 10 ml de dimetil formamida. La adición duró una hora. Se dejó reaccionar doce horas a temperatura ambiente. Se extrajo con benceno, se lavó con solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% y luego con agua hasta neutralidad. Se secó con sulfato de sodio anhidro y después de evaporar el disolvente se obtuvo un producto que pesó 7.468 g y que se purificó por cromatografía en 500 g de alúmina.

De las fracciones 14 a 32, eluidas con benceno-cloroformo 80-20 se obtuvieron 4.95 g del éter deseado, que se re-cristalizaron 3 veces de cloroformo-hexano y se sublimaron a 50° y 0.025 mm. Se obtuvieron unos cristales blancos, p.f. 54-54.5°. Rendimiento 4.1 g (41%).

$\lambda$  máx. en medio neutro 286 (1,940); 335  $m\mu$  (hombro) (6,790).  $\lambda$  máx. en medio ácido (HCl), 271 (2,580); 278  $m\mu$  (2,285).

*Anál.* Calc. para  $C_{13}H_{13}NO$ : C, 78.36; H, 6.58; N, 7.03.  
Encontrado: C, 78.23; H, 6.66; N, 7.09.

b).—Preparación de N-Bencilaminas.

Método general.—En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml, provisto de refrigerante, embudo de goteo y agitador magnético, se puso la amina correspondiente, bicarbonato de sodio y agua. El cloruro de bencilo se goteó lentamente y agitando. Las aminas sólidas se disolvieron en dioxano. Se hirvió a reflujo, el producto obtenido se virtió en agua, se extrajo con éter, se lavó con solución saturada de cloruro de sodio, se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente.

N-Bencil anilina (12).—Se usaron 36.2 g de anilina (0.4 moles), 10.5 g de bicarbonato de sodio (0.125 moles) en 10 ml de agua y se agregaron 12.7 g de cloruro de bencilo (0.1 moles). Se hirvió a reflujo durante 8 horas. El residuo se destiló al vacío a 47° y 4 mm recuperándose 18.3 g de anilina. Cuando ya no destiló más a esa temperatura, se aumentó el vacío a 1.1 mm y se colectó una segunda fracción que destiló hasta 139° (4.87 g). La tercera fracción, que destiló a 139° pesó 11.6 g y cristalizó al enfriar. Se recrystalizó de hexano p.f. 36-36.5°;  $\lambda$  máx. 247 (12,470); 296  $m\mu$  (2,140).

La segunda fracción mostró 2 manchas en cromatoplaca, por lo que se cromatografió en 200 g de alúmina. Las fracciones 6 a 10 obtenidas por elución con benceno (50 ml cada una), mostraron en cromatoplaca una sola mancha igual a la de la fracción 3. Se juntaron y cristalizaron de hexano (1.89 g). En total se obtuvieron 13.49 g de N-bencil anilina (Rendimiento 73%).

N-Bencil p-anisidina (13).—Se usaron 12.3 g de p-anisidina (0.1 moles), 6.3 g de bicarbonato de sodio (0.075 moles) en 6 ml de agua. Se agregaron 6.35 g de cloruro de bencilo (0.05 moles) y se hirvió a reflujo 7 horas y media. El residuo, que pesó 15.57 g, se cromatografió en 560 g de alúmina. Se eluyó con una mezcla de benceno acetato de etilo 95-5, colectándose fracciones de 100 ml.

De la fracción 3 se obtuvo N,N-dibencil p-anisidina (14) que

sublimó a 120° y 0.04 mm obteniéndose cristales blancos, p.f. 81.5-82°, que pesaron 836 mg. Rendimiento 8%.

$\lambda$  máx. en medio neutro 252 (12,910); 318  $m\mu$  (2,450).

$\lambda$  máx. en medio ácido (HCl) 230 (hombro) (9,930); 259 (1,355); 264 (1,505); 273 (hombro); 281  $m\mu$  (1,070).

*Anal.* Calc. para  $C_{21}H_{21}NO$ : C, 83.13; H, 6.98; N, 4.62; O, 5.27;  
PM 303.39

Encontrado: C, 83.04; H, 6.99; N, 4.75; O, 5.44;  
PM 301.

De las fracciones 5 a 7, se obtuvo N-bencil p-anisidina; se purificó por sublimación a 65-75° y 0.04 mm, obteniéndose cristales ligeramente amarillos de p.f. 48-49° que pesaron 2.576 g. (Rendimiento 11%).

$\lambda$  máx. en medio neutro 245 (12,290); 310  $m\mu$  (2,300).

$\lambda$  máx. en medio ácido (HCl) 227 (12,020); 268 (hombro) (1,430); 273 (1,500); 280  $m\mu$  (1,250).

En la fracción 4, que pesó 7.3 g, se obtuvo una mezcla de N-bencil y N,N-dibencil p-anisidina. No se recromatografió pues los productos puros obtenidos en las otras fracciones fueron suficientes para el propósito deseado.

N-bencil o-anisidina.—Se usaron 6.2 g de o-anisidina (0.05 moles), 3.2 g de bicarbonato de sodio (0.038 moles) en 4 ml de agua y se agregaron 3.2 g de cloruro de bencilo (0.025 moles). Se hirvió a reflujo 6 horas y se obtuvo un líquido que pesó 7.15 g. Por cromatoplaça se vio que se obtenían mezclas de N-bencil y N,N-dibencil o-anisidina que no se pudieron separar por cromatografía. Se utilizó la mezcla para efectuar las rupturas.

N-bencil  $\beta$ -naftilamina (15).—Se usaron 3.86 g de  $\beta$ -naftilamina (0.027 moles), 1 g de bicarbonato de sodio (0.012 moles) en 1 ml de agua y se agregaron 1.27 g de cloruro de bencilo (0.01 moles). Se hirvió a reflujo 7 horas. El residuo fue parcialmente soluble en benceno. La parte soluble (A) (3.758 g) se cromatografió en 200 g de alúmina usando como eluyente benceno y colectando fracciones de 50 ml.

De las fracciones 2 y 3 se obtuvo N,N-dibencil  $\beta$ -naftilamina (16)



que se sublimó a 95-105° y 0.04 mm. Rendimiento 6% (180 mg), p.f. 120-121°.  $\lambda$  máx. 250 (61,745); 287 (15,455); 297  $m\mu$  (14,470).

*Anal.* Calc. para  $C_{24}H_{21}N$ : C, 89.12; H, 6.55; N, 4.33; PM 323  
Encontrado: C, 88.66; H, 6.55; N, 4.28; PM 337.

De las fracciones 6 y 7 se obtuvo N-bencil  $\beta$ -naftilamina que se sublimó a 0.04 mm y 85°; p.f. 64-64.5°. Rendimiento 22% (510 mg).  $\lambda$  máx. en medio ácido HCl) 224 (79,280); 249 (4,845); 268 (4,400).  $\lambda$  máx. en medio ácido (HCl) 224 (79,280); 249 (4,845); 278 (4,400). 276  $m\mu$  (4,490).

De las fracciones 4 y 5, que pesaron 1.42 g, se obtuvo una mezcla de N-bencil y N,N-dibencil  $\beta$ -naftilamina.

La parte insoluble en benceno (B) se identificó como  $\beta$ -naftilamina.

N-bencil m-nitroanilina (17).—Se usaron 4.56 g de m-nitroanilina (0.033 moles), 2 g de bicarbonato de sodio (0.024 moles) en dos ml de agua y se agregaron 2.1 g de cloruro de bencilo (0.017 moles). Se hirvió a reflujo durante 6 horas. Se obtuvo un sólido café que pesó 6.712 g; se purificó por cromatografía en 270 g de alúmina empleando como eluyente benceno y colectándose fracciones de 50 ml.

De las fracciones 4 y 5 se obtuvo un aceite café que cristalizó de metanol obteniéndose 246 mg (rendimiento 5%) de N,N-dibencil m-nitroanilina (18), p.f. 78-78.5°.

La muestra analítica se obtuvo sublimando a 104-115° y 0.04 mm;  $\lambda$  máx. 253 (2,555); 400  $m\mu$  (1,900).

*Anal.* Calc. para  $C_{20}H_{18}N_2O_2$ : C, 75.45; H, 5.70; N, 8.80;  
O, 10.05; PM 318.16  
Encontrado: C, 75.02; H, 5.88; N, 9.07;  
O, 10.44; PM 331.

De las fracciones 8 a 16 se obtuvieron 2.656 g de N-bencil m-nitroanilina (rendimiento 72%). Se recrystalizó de metanol, p.f. 107-108°;  $\lambda$  máx. 245 (18,955); 392  $m\mu$  (1,790).

N-bencil piperidina (19).—4.25 g de piperidina (0.05 moles) se reflujaaron durante 4 horas con 3.17 g de cloruro de bencilo (0.025 moles). El producto obtenido se extrajo con éter, se lavó con agua,

se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El residuo líquido pesó 4.168 g (rendimiento 94%) y se identificó como N-bencil piperidina por su espectro en el ultravioleta.  $\lambda$  máx. 248 (248); 254 (247); 258 (247); 264 m $\mu$  (184).

### HIDROGENOLISIS

Método general.—En un matraz de fondo redondo de 50 ml provisto de un refrigerante se pusieron una milimol del derivado por hidrogenolizar, el catalizador, el hidrato de hidrazina disuelto en etanol y se calentó a ebullición (75°\*). Cuando la cromatoplaça mostró una sola mancha al ser revelada, se suspendió el reflujo. Se filtró sobre celita, se lavó con etanol y se evaporó el disolvente.

El catalizador usado en todas las hidrogenólisis fue paladio al 5% en carbón. El % de catalizador que se indica, es en relación a la milimol del derivado. Se calculó la cantidad necesaria de hidrazina empleando en todos los casos una solución acuosa al 64%.

### RESUMEN

Se comprobó que es posible producir la hidrogenólisis de éteres bencilicos de fenoles y N-bencil aminas utilizando hidrazina y paladio en carbón como catalizador, obteniéndose tolueno y el fenol o la amina correspondiente. Este método no estaba descrito en la literatura.

Cuando existen grupos nitro en la molécula, al mismo tiempo quedan reducidos a la amina correspondiente.

Se encontró que las mejores condiciones para efectuar las hidrogenólisis eran usar etanol como disolvente y calentando a 75°.

Los éteres bencilicos de fenoles se hidrogenolizaron más fácilmente que las N-bencil aminas.

### SUMMARY

It is possible to produce the hydrogenolysis of benzyl ethers of phenols and N-benzyl amines with hydrazine in the presence of

\* Este es el p.e. de la mezcla a la presión de la ciudad de México (585 mm).

paladium in charcoal as a catalyst. This method was not described in the literature.

If the molecule has a nitro group, it is reduced to amine at the same time.

The best conditions to carry out the reaction is at the boiling temperature using ethanol as a solvent.

It was easier to produce the hydrogenolysis of the benzil ether of phenols than that of the N-benzil amines.

#### BIBLIOGRAFIA

1. M. J. S. Dewar y T. Mole. *J. Chem. Soc.*, 2556 (1956).
2. W. H. Hartung y R. Simonoff. *Organic Reactions*, 7, 263 (1953).
3. B. Loev y C. R. Dawson. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 6095 (1956).
4. V. L. Tweedie y M. Cuscurida. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5463 (1957).
5. V. Du Vigneaud y O. K. Behrens. *J. Biol. Chem.*, 117, 27 (1937).
6. L. Velluz, G. Amiard y R. Heymes. *Bull. Soc. Chim. France* 1012 (1954).
7. W. F. Short y M. L. Stewart. *J. Chem. Soc.*, 131, 553 (1929).
8. F. G. Mann y B. C. Saunders. *Practical Organic Chemistry*, p. 389, Longmans (1960).
9. N. Kornblum, R. Seltzer y P. Haberfield. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1148 (1963).
10. F. Arnall. *J. Chem. Soc.*, 125, 811 (1924).
11. Beilstein XIII, 404.
12. H. Gilman y A. H. Blatt. *Org. Syn. Col. Vol. I*, p. 102, John Wiley and Sons (1946).
13. E. Fröhlich y E. Wedekind. *Ber.*, 40, 1009 (1907).
14. R. C. Elderfield, W. J. Gensler, T. H. Bembry, C. B. Kremer, F. Brody, H. A. Hageman y J. D. Head. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1259 (1946).
15. L. Zechmeister y J. Truka. *Ber.*, 63, 2883 (1930).
16. L. Birkofer. *Ber.*, 75 B, 429 (1942).
17. R. Meldola y F. W. Streatfield. *J. Chem. Soc.* 51, 102 (1887).
18. Ranchhodji Dajibhai Dessai. *J. Ind. Chem. Soc.* 5, 425 (1928).
19. C. Schotten. *Ber.*, 15, 421 (1882).