

# BEITRÄGE ZUR POLAROGRAPHIE DER KOTARNIN- DERIVATE

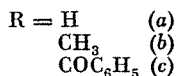
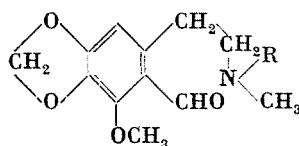
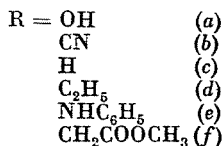
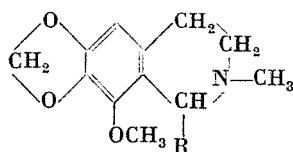
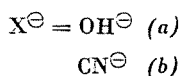
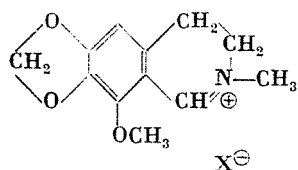
Von

K. GYÖRBIRÓ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Mit der Polarographie des Kotarnins und einiger seiner Abkömmlinge befaßten sich erstmalig ŠANTAVÝ und COUFALIK [1, 2]. Auf Grund ihrer Untersuchungen zogen sie den Schluß, daß die Verbindung in Lösungen in zwei tautomeren Formen vorliegt, die miteinander im Gleichgewicht sind. In saurer Lösung konnte eine einzige polarographische 2-Elektronen-Stufe erhalten werden, deren Ausbildung genannte Autoren dem quaternären Ammonium-Ion nach I.a zuschreiben. Über  $p_H = 6$  erscheinen bei steigendem  $p_H$ -Wert immer deutlicher zwei polarographische Stufen, deren Gesamthöhe praktisch mit der Höhe der im sauren Medium erscheinenden einzigen Stufe übereinstimmt.



ŠANTAVÝ und COUFALIK sind der Meinung, die zum mehr positiven Potential gehörende Stufe entspreche auch hier der Reduktion der quaternären Ammo-

nium-Form, die Stufe mit negativerem Potential hingegen der Reduktion der Aminoaldehyd-Form (III.a). Sie nehmen an, die Aminokarbinol-Form (II.a) sei polarographisch inaktiv und liege — wie sich hierauf aus der Abnahme der Höhe der polarographischen Stufe schließen läßt —, nur in stark alkalischen und viel Alkohol enthaltenden Lösungen vor.

BEKE und Mitarb. [3, 4] untersuchten die Tautomerie der heterozyklischen pseudobasischen Aminokarbinole und stellten in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln beim Kotarnin lediglich die Gegenwart der quaternären Ammonium-Form und der Aminokarbinol-Form fest, konnten jedoch die Existenz einer Aminoaldehyd-Form nicht nachweisen. Es besteht demnach ein Widerspruch zwischen den Ergebnissen der chemischen und der polarographischen Untersuchungen, der eine Revision der Frage als nötig erscheinen ließ. Ebendeshalb untersuchte ich das polarographische Verhalten einiger *Kotarninderivate*, deren Strukturen BEKE und Mitarb. mit präparativ-chemischen Methoden studiert hatten.

### Experimenteller Teil

Die polarographischen Aufnahmen wurden mit Polarographen der Typen Heyrovský LP 55 bzw. mit dem Radiometer PO 3 unter Benützung einer Kalousekschen polarographischen Zelle gemacht. Die angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode. Die Herstellung der bei den Versuchen verwendeten Kotarninderivate ist in der unter [5], [6] und [10] zitierten Literatur beschrieben.

Im allgemeinen wurde die zu untersuchende Lösung wie folgt hergestellt: 50 mg der Substanz wurden in 50 ccm 96%igem Äthylalkohol gelöst und 1 Vol. Tl. der so erhaltenen Stammlösung mit 2 Vol. Tlen Britton—Robinsonscher Pufferlösung bestimmten  $p_H$ -Wertes verdünnt. Die zu untersuchende Lösung enthielt demnach etwa 32% Alkohol und  $33 \times 10^{-3}$  % gelöste Substanz. In einigen Fällen änderte ich die Zusammensetzung der Lösung; auf diese Änderungen soll an der entsprechenden Stelle noch eingegangen werden. Zur Entfernung des gelösten Sauerstoffes wurde vor der Untersuchung Stickstoff durch die Lösung geleitet.

### Ergebnisse

Auf den Polarogrammen erscheinen teils Reduktions-, teils katalytische Stufen. Je nach dem Charakter ihrer polarographischen Kurven lassen sich die untersuchten Verbindungen zweckmäßig in drei Gruppen einteilen und diese Einteilung kann auch mit der auf organisch-chemischem Wege nachgewiesenen Struktur der Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden.

Zur 1. Gruppe gehört das 1-Anilinohydrokotarnin (II. e) sowie das Kotarnin selbst. Diese Verbindungen sind Isochinolinderivate und verfügen über folgende charakteristische Eigenschaften: Sie geben im sauren Medium *eine*, in alkalischem Medium *zwei* Reduktionsstufen und katalysieren in neutraler Lösung in Gegenwart von Puffersystemen die polarographische Abscheidung des Wasserstoffs.

Ein typischer Vertreter der zur 2. Gruppe gehörenden Verbindungen ist das N-Benzoylkotarnin (III. c). Diese Verbindungen enthalten zweifelsohne eine Aldehydgruppe und sind katalytisch nicht oder nur geringfügig aktiv. Ihre Reduktionsstufen sind den bei aromatischen Aldehyden erhaltenen Stufen ähnlich.

Zur 3. Gruppe gehört die 1-Hydrokotarnylessigsäure und auch das Hydrokotarnin. Bei diesen Verbindungen erscheint keine Reduktionsstufe, wohl aber eine katalytische.

### Beschreibung und Deutung der Polarogramme

#### 1. Gruppe

Beim 1-Anilinohydrokotarnin konnten BEKE und HARSÁNYI [6] nachweisen, daß die Verbindung leicht 1 Mol Wasserstoff aufnimmt, wobei Reduk-

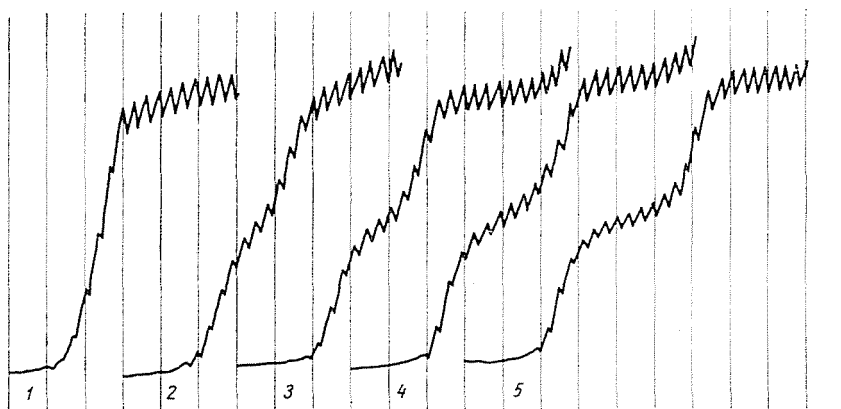


Bild 1. Polarographische Kurven des 1-Anilinohydrokotarnins. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 100. Kurven von 0,7 V angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H$ : 1. 3,29; 2. 6,80; 3. 7,96; 4. 8,95; 5. 9,91

tion und Zerfall zu Hydrokotarnin und Anilin eintritt. Die Struktur entspricht demnach der zyklischen Formel (II. e). Sein polarographisches Verhalten ist dem des Kotarnins, über welches in der Literatur [1, 2] detailliert berichtet wird, völlig analog. Die in saurem Medium erscheinende einzige Stufe teilt

sich bei einem  $p_H = 6,80$  in zwei Teile, und bei ansteigenden  $p_H$ -Werten tritt allmähliche Verschiebung der zweiten Stufe zu negativeren Potentialwerten ein (Bild 1, Tabelle I). Beachtung verdient, daß das Verhältnis der Höhen der

Tabelle I  
Halbstufenpotentiale

$p_H$ :	3,29	6,80	7,96	8,95	9,91	11,98
1-Anilinohydrokotarnin	-0,94	-0,95 -1,12	-0,95 -1,18	-0,94 -1,26	-0,93 -1,30	
1-Oxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydro- isochinolin	-0,88	-0,89 -1,15	-0,88 -1,17		-0,86 -1,30	
1-Zyanohydrokotarnin	-0,97	-0,97 -1,15	-0,97 -1,17	-1,00 -1,24	-1,01 -1,35	
Kotarnin	-0,95		-0,95 -1,18		-0,99 -1,29	
N-Benzoylkotarnin	-1,07		-1,33 -1,50			-1,51
N-Methylnkotarnin	-1,06		-1,30			-1,46
2-( $\beta$ -Dimethylaminoäthyl)-benz- aldehyd	-1,04		-1,20			-1,41
Phenylnorkotarninhydrobromid			-1,27 -1,52			
N-p-Methoxyphenylnorkotarnin- hydrobromid			-1,34 -1,58	-1,30 -1,56	-1,31 -1,57	

beiden Stufen nahezu 1 : 1 beträgt und vom  $p_H$ -Wert (zumindest zwischen  $p_H = 6,80$  und 9,91) unabhängig ist. Die Gesamthöhe der beiden Stufen entspricht einem 2-Elektronen-Reduktionsprozeß.

Charakteristisch für das 1-Anilinohydrokotarnin ist seine Eigenschaft in neutralen bzw. schwach sauren oder schwach alkalischen Lösungen die Wasserstoffabscheidung — falls Puffersysteme vorhanden sind —, zu katalysieren (Tabelle II).

Die katalytische Stufe ist bei den hier erwähnten Verbindungen nicht immer gut sichtbar, oft tritt ein großes Maximum auf, doch ist die Abnahme der Überspannung der Wasserstoffabscheidung klar zu erkennen. Wegen der schlechten Ausbildung der katalytischen Stufe ist es zweckmäßiger, an Stelle des Halbstufenpotentials das Tangentialpotential anzugeben. Auch kann gezeigt werden, daß sich die Änderung der Größe der katalytischen Stufe als Funktion

des  $p_H$ -Wertes mit einer Dissoziations-Gleichgewichtskurve ausdrücken läßt [7].

Tabelle II

Tangentenpotentiale der katalytischen Wasserstoffwellen  
Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 200.  $p_H = 7,96$

1-Anilinohydrokotarnin .....	-1,52
1-Oxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin .....	-1,60
1-Zyanohydrokotarnin .....	-1,50
Kotarnin .....	-1,50
1-Hydrokotarnylessigsäuremethylester .....	-1,43
Hydrokotarnin .....	-1,51
1-Äthylhydrokotarnin .....	-1,45

Das 1-Oxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, das als Modell verbindung des Kotarnins angesehen werden kann, gab ein Polarogramm, ähnlich dem, das sich beim 1-Anilinohydrokotarnin zeigte; eine geringe Abweichung erscheint lediglich beim Halbstufenpotential und auch die katalytische Wirkung dieser Verbindung ist etwas geringer. Das Verhältnis der Höhen der im

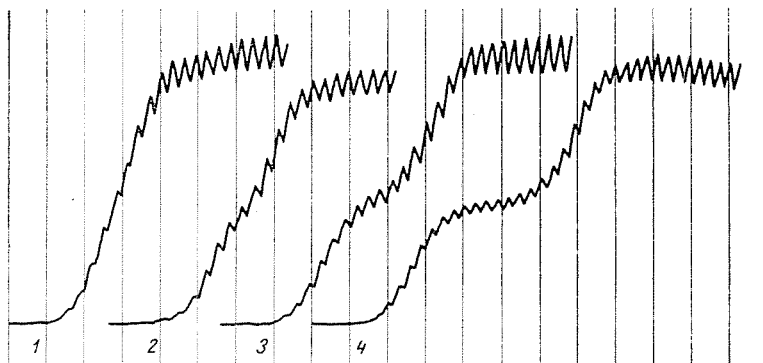


Bild 2. Polarographische Kurven des 1-Oxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 200. Kurven von 0,6 V angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H$ : 1. 3,29; 2. 6,80; 3. 7,96; 4. 9,91

alkalischen Medium erscheinenden beiden Stufen ist auch hier annähernd 1 : 1 und ändert sich zwischen  $p_H = 6,80$  und 9,91 nicht (Bild. 2).

Zum Vergleich wurden auch die Polarogramme des Kotarnins und des 1-Zyanohydrokotarnins (II. b) aufgenommen. Das polarographische Verhalten dieser Verbindungen ist in der Literatur beschrieben [1, 2], die bei meinen eigenen Versuchen erhaltenen Halbstufenpotentiale sowie die Tangens-

potentiale der katalytischen Wasserstoffstufe (Bild 3) sind in den Tabellen I und II enthalten. Auffallend war, daß das Verhältnis der Höhen der beiden Stufen — unter den gegebenen Versuchsbedingungen — auch hier annähernd

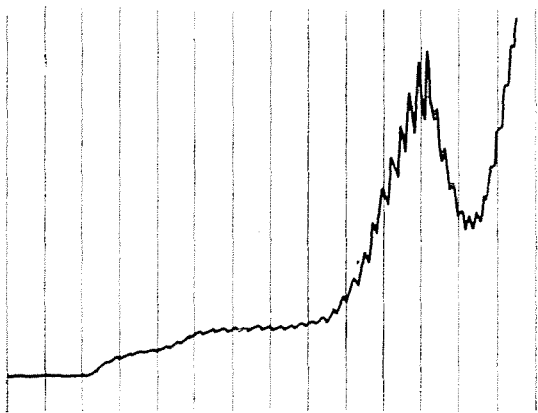


Bild 3. Katalytische Welle des Kotarnins. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 700. Kurve von 0,7 V angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H = 7,96$

1 : 1 beträgt und sich mit dem  $p_H$ -Wert nicht merklich ändert. In Übereinstimmung mit den Literaturangaben konnte auch ich beim 1-Zyano-hydrokotarnin bei höheren  $p_H$ -Werten eine Abnahme der Stufenhöhen beobachten.

## 2. Gruppe

Die Polarogramme des *N*-Benzoylkotarnins (III. c), *N*-Methylkotarnins (III. b) und 2-( $\beta$ -Dimethyl-aminoäthyl)-benzaldehyds sind den Polarogrammen der aromatischen Aldehyde ähnlich [8, 9] und weichen von den Polarogrammen der zur 1. Gruppe gehörenden Verbindungen wesentlich ab. Die Bilder 4 und 5 zeigen einige typische Polarogramme. Das *N*-Benzoylkotarnin gibt in nahezu neutraler Lösung — ähnlich dem Benzaldehyd

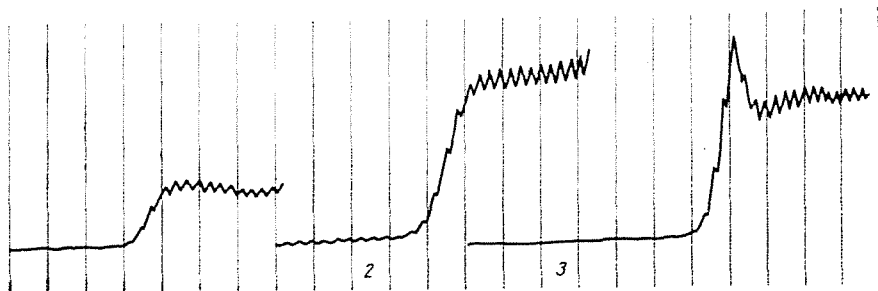


Bild 4. Polarographische Kurven des *N*-Methylkotarnins. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 200. Kurven von 0,8 V angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H$ : 1. 5,02 ; 2. 7,96 ; 3. 11,98

— zwei verschmolzene Stufen. Die Änderung der Stufenhöhe in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert ist der des Benzaldehyds ähnlich, und besonders die Höhe der Stufe des N-Methylkotarnins und des 2-( $\beta$ -Dimethylaminoäthyl)-benzaldehyds zeigt in alkalischer Lösung — wie beim Benzaldehyd — Abnahme. Das N-Benzoylkotarnin ist katalytisch vollkommen inaktiv, während

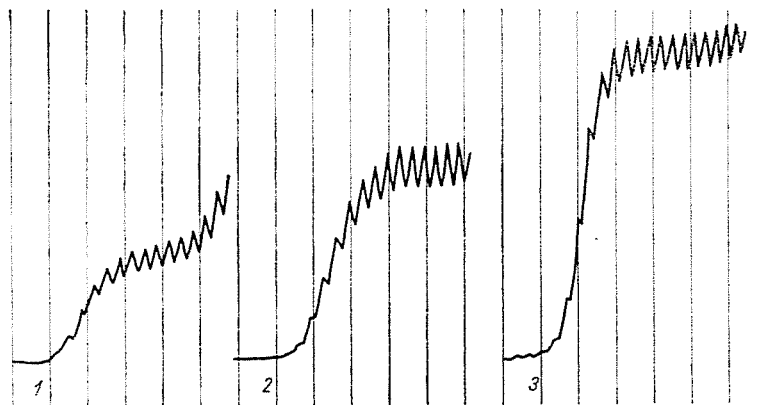


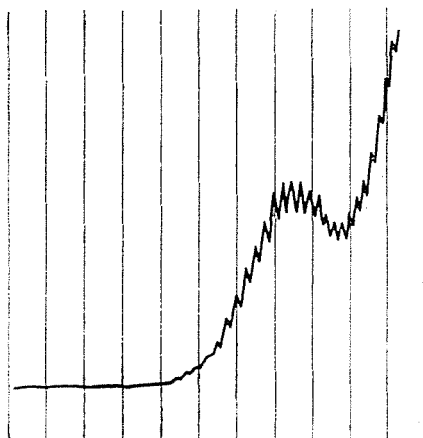
Bild 5. Polarographische Kurven des 2-( $\beta$ -Dimethylaminoäthyl)-benzaldehyds. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 100. Kurven von 0,8 V (bei 1 und 2) und von 1,0 V (bei 3) angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H$ : 1. 1,81; 2. 3,29; 3. 7,96

bei den beiden anderen Verbindungen zwar eine geringfügige Abnahme der Wasserstoffüberspannung, nicht aber die Ausbildung einer katalytischen Stufe beobachtet werden konnte.

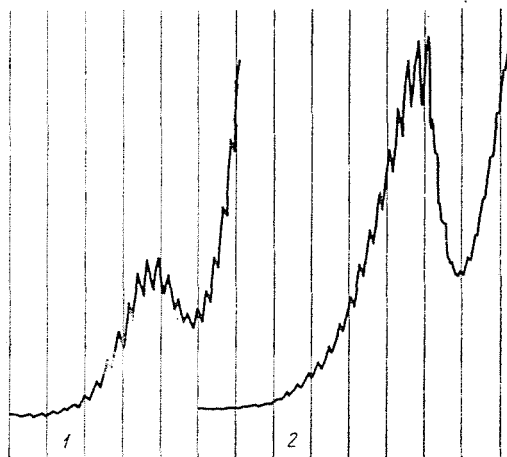
### 3. Gruppe

Der Methylester der 1-Hydrokotarnylelessigsäure besitzt nach Untersuchungen von BEKE, HARSÁNYI und KÖRÖSI [10] zyklische Struktur (II. f). Die freie Säure ist nämlich nicht die 6-Methoxy-4,5-methylendioxy-2-( $\beta$ -methylaminoäthyl)-zimtsäure, wie man dies früher angenommen hatte, sondern das 2-Methyl-8-methoxy-6,7-methylendioxy-1-karboxymethyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin oder kurz die 1-Hydrokotarnylelessigsäure. Diese letztere Struktur erscheint auch auf Grund der polarographischen Untersuchung als wahrscheinlicher. Der 1-Hydrokotarnylelessigsäuremethylester gibt nämlich zwischen  $p_H = 6,80$  und  $8,95$  nur eine polarographische Stufe, die auf Grund ihrer  $p_H$ -Abhängigkeit als katalytische Wasserstoffstufe erkannt wurde (Bild 6). Eine Reduktionsstufe kann — bis zur Abscheidung des Kations des Grundelektrolyts (Britton—Robinson Puffer) — weder im sauren, noch im alkalischen Medium beobachtet werden. Diese Erscheinungen lassen sich am einfachsten mit der zyklischen Struktur erklären, die nämlich die für Isochinolin-derivate charakteristische katalytische Aktivität zeigt, jedoch — in Überein-

stimmung mit präparativ-chemischen Untersuchungen — nicht reduziert werden kann. Wäre die dem Zimtsäurederivat entsprechende Strukturformel



*Bild 6.* Polarographische Kurve des 1-Hydrokotarnylessigsäuremethylester (0,025%, wäßrige Lösung). Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 200. Kurve von 1,0 V angefangen, 100 mV/Absz.



*Bild 7.* Katalytische Wasserstoffwelle des 1-Äthylhydrokotarnins. Radiometer PO 3 Polarograph. Kurven von 1,3 V angefangen, 100 mV/Absz  $p_H = 7,96$  (Britton—Robinson-Pufferlösung + 0,2 m LiCl). Konzentration des 1-Äthylhydrokotarnins: 1. 0,005% (Empf. 100); 2. 0,033% (Empf. 1000)

die richtige, müßte sich zumindest eine geringere katalytische Aktivität zeigen und ebenso wäre auch eine der Hydrierung der ungesättigten säure entsprechende Reduktionsstufe zu erwarten.



*Hydrokotarnin* (II. c) und *1-Äthylhydrokotarnin* (II. d.) lassen sich polarographisch ebenfalls nicht reduzieren, die auf Grund der zyklischen Struktur zu erwartende katalytische Wirkung ist jedoch gut sichtbar (Bild 7).

### Sonstige Untersuchungen

Ich führte auch einige orientierende Versuche zur Klärung der Frage durch, mit welchen Faktoren sich das Verhältnis der beim Kotarnin in alkalischem Medium erscheinenden beiden Stufen beeinflussen läßt. Durch Änderung der Temperatur oder der Höhe des Quecksilberbehälters konnte keine wesent-

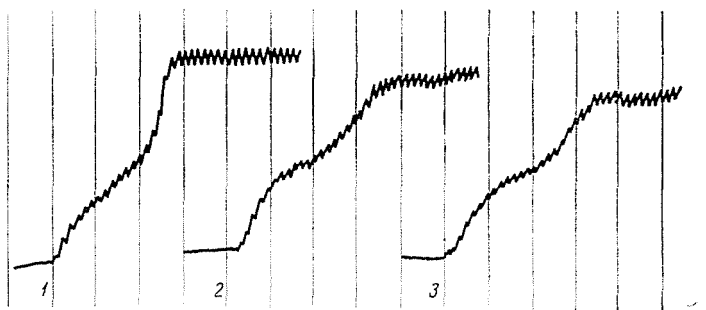


Bild 8. Polarographische Kurven des Kotarnins. Polarograph LP 55. Empf. 1/20, Kurven von 0,8 V angefangen, 100 mV/Absz. 0,025% Kotarnin,  $p_H = 7,96$ . 1. Wäßrige Lösung, 2. 25% Dioxan, 3. 25% Äthanol

liche Wirkung hervorgerufen werden. Ebenso übte auch die Änderung des Puffers oder des Mediums (wäßrig, 25% Alkohol oder 25% Dioxan enthaltend) keinen Einfluß auf das Verhältnis der Höhen der beiden Stufen aus (Bilder 8 und 9). All diese Feststellungen lassen zumindest Zweifel darüber aufkommen ob die beiden Stufen der Reduktion von zwei im Gleichgewicht vorliegenden

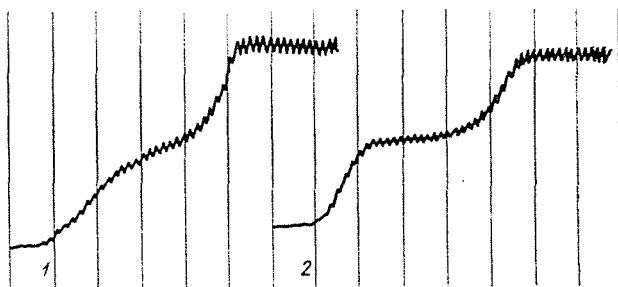


Bild 9. Polarographische Kurven des Kotarnins. Polarograph LP 55. Empf. 1/20. Kurven von 0,8 V angefangen, 100 mV/Absz. 0,025% Kotarnin,  $p_H = 9,91$ . 1. Wäßrige Lösung; 2. 25% Dioxan

tautomeren Formel herrühren. Bei einigen anderen Versuchen — besonders in konzentrierteren wäßrigen Lösungen — fiel jedoch die erste Stufe, bezogen auf die Höhe der zweiten, niedriger aus.

Einige Untersuchungen führte ich auch mit *Phenylnorkotarninhydrobromid* und *N-p-Methoxyphenylnorkotarninhydrobromid* durch. Die Polarogramme dieser Verbindungen sind denen der zur 1. Gruppe gehörenden Substanzen ähnlich (Bild 10), wie dies übrigens auf Grund ihrer Struktur auch zu erwarten war, doch erscheinen die Stufen bei wesentlich negativeren Potentialen, und im sauren Medium überdeckt die Wasserstoffabscheidung (bei der

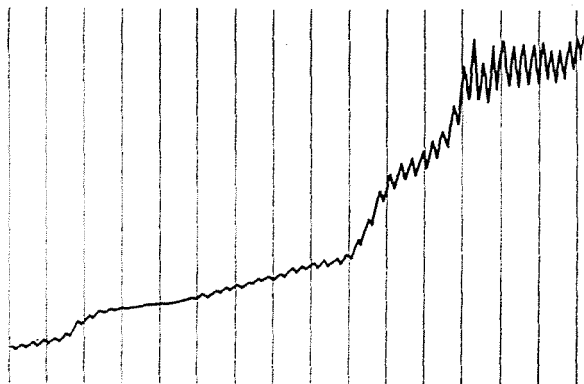


Bild 10. Polarographische Kurve des N-p-Methoxyphenylnorkotarninhydrobromid. Radiometer PO 3 Polarograph. Empf. 70. Kurve von 0,4 V angefangen, 100 mV/Absz.  $p_H = 7,96$

es sich wahrscheinlich um eine katalytische  $H_2$ -Abscheidung handelt), auch die Reduktionsstufe. In alkalischer Lösung erscheinen zwei besser ausgebildete Stufen, von denen die Höhe der zweiten mit steigendem  $p_H$ -Wert abnimmt und bei  $p_H = 11,98$  vollkommen verschwindet. Beim Phenylnorkotarninbromid kann übrigens in alkalischem Medium auch eine Niederschlagbildung beobachtet werden, die die quantitative Wertung der Stufen beträchtlich erschwert. Auf den Polarogrammen erscheinen bei positiveren Potentialen auch noch weitere, weniger gut definierte Stufen. Auffallend ist besonders eine bei ca.  $-0,6$  V auftretende kleinere Stufe.

### Diskussion

Die Halbstufenpotentiale des 1-Anilinohydrokotarnins und Kotarnins sind im sauren Medium innerhalb der üblichen Fehlergrenze die gleichen, was damit erklärt werden kann, daß das 1-Anilinohydrokotarnin in saurer Lösung instabil ist und unter Bildung von Anilin und Kotarninsalz zerfällt. In alkalischem Medium kann jedoch die Reduktion des zyklischen 1-Anilinohydrokotarnins angenommen werden, da diese Form auch auf präparativ-chemischem

Wege leicht reduzierbar ist, wobei als Reduktionsprodukt außer dem Anilin nur das zyklische Hydrokotarnin entsteht. Da die Polarogramme ähnlichen Charakter aufweisen, mußte sowohl beim Kotarnin als auch beim 1-Oxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin die polarographische Reduktion der zyklischen Form als wahrscheinlich angenommen werden. Auf die den einzelnen Stufen zugehörigen Prozesse kann auf Grund der Gestaltung der Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit vom  $p_H$ -Wert geschlossen werden. Der die erste Stufe determinierende primäre Prozeß dürfte die Elektronenaufnahme des Depolarisator-Moleküls oder -Ions sein, da sich das Halbstufenpotential innerhalb weiter Grenzen als unabhängig vom  $p_H$ -Wert der Lösung erwies. Im Elektrodenprozeß der zweiten Stufe spielen auch schon die  $H^+$ -Ionen eine Rolle, wie sich dies auf Grund der Verschiebung des Halbstufenpotentials mit dem  $p_H$ -Wert des Mediums ergibt. Die katalytische H-Stufe läßt sich bei den zur 1. Gruppe gehörenden Verbindungen — zumal diese an der Quecksilber-Tropfelektrode vorher reduziert werden —, nur mit der reduzierten Form in Zusammenhang bringen. An Hand der Tangentialwerte kann die Bildung von Hydrokotarnin bei der polarographischen Reduktion dieser Verbindungen als bewiesen erachtet werden. Falls die Ausgangsverbindung bestimmt eine solche mit Aldehydstruktur war (Verbindungen der 2. Gruppe), bildet sich natürlich kein Hydrokotarnin, und es tritt auch keine oder nur eine wesentlich schwächere katalytische Wirkung auf.

Einer Erklärung bedarf auch das Verschwinden der 2. Stufe des Kotarnins und des 1-Zyanohydrokotarnins im alkalischen (beim Kotarnin im stark alkalischen) Medium. ŠANTAVÝ und ČOUFALÍK bringen diese Erscheinung mit der Bildung der Aminokarbinol-Form, die sie für polarographisch inaktiv halten, in Zusammenhang. Diese Erklärung überzeugt einesteils deshalb nicht, weil z. B. die Reduktionsstufe des Benzaldehyds in alkalischer Lösung ebenfalls abnimmt, so daß L. HOLLECK und Mitarb. diese Erscheinung auf kinetische Ursachen zurückführen, anderenteils auch deswegen nicht, weil die Oxydationsstufen des 1-Kohlenstoffatoms des Isochinolinringes im 1-Zyanohydrokotarnin und in der Aminokarbinol-Form des Kotarnins verschieden sind. So darf auf Grund des polarographisch inaktiven Verhaltens des 1-Zyanohydrokotarnins nicht darauf geschlossen werden, daß die Aminokarbinol-Form des Kotarnins polarographisch nicht reduzierbar sei. Zur endgültigen Klärung dieser Frage sowie auch des weiteren Problems, inwieweit die einzelnen Reduktionsstufen mit den tautomeren Formen des Kotarnins in Zusammenhang gebracht werden dürfen, erfordert weitere Untersuchungen, deren wichtigste Aufgabe es sein wird, die quantitativen Zusammenhänge zwischen dem Verhältnis der tautomeren Formen und der Höhe der polarographischen Stufen aufzudecken. Eine eingehendere quantitative Untersuchung der in Lösungen des Kotarnins vorhandenen Dissoziationsgleichgewichte wurde jedoch erst kürzlich in Angriff genommen [12].

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse der im Zusammenhang mit der Tautomerie des Kotarnins und der Kotarninderivate durchgeführten präparativ-chemischen Untersuchungen ließen eine Revision der auf die Polarographie dieser Verbindungen aufgestellten Theorien als nötig erscheinen. Ich untersuchte das polarographische Verhalten von zwölf zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen, die auf Grund der Charaktere der polarographischen Kurven in 3 Gruppen eingeteilt werden können; diese Gruppeneinteilung läßt sich auch mit der chemischen Struktur dieser Verbindungen begründen. Auf Grund des solcherart zwischen dem polarographischen Verhalten und der chemischen Struktur sich ergebenden Zusammenhanges kann die polarographische Aktivität des Kotarnins offenkundig auf die zyklische Struktur zurückgeführt werden. Eine eingehende Klärung der Elektrodenprozesse der polarographischen Reduktion beansprucht weitere quantitative und kinetische Untersuchungen.

Für das anspornende Interesse, mit dem er meine Arbeit verfolgte, sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. J. PROSZT, Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Direktor des Anorganisch Chemischen Instituts, für die freundliche Überlassung der Präparate und für seine wertvollen Ratschläge Herrn Prof. Dr. D. BEKE, Direktor des Organisch Chemischen Instituts, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für ihre wertvolle Hilfe bei den experimentellen Arbeiten danke ich Fräulein JUDITH HORVÁTH.

## Literatur

1. ŠANTAVÝ, F.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **14**, 377 (1949).
2. COUFALIK, E., ŠANTAVÝ, F.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 457 (1954).
3. BEKE, D.: Periodica Polytechnica (Ch) **1**, 51 (1957).
4. BEKE, D.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **17**, 463 (1958).
5. BEKE, D., BÁRCZAI, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11**, 295 (1957).
6. BEKE, D., HARSÁNYI, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11**, 303 (1957).
7. KNOBLOCH, E.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **12**, 407 (1947).
8. HOLLECK, L., MARSEN, H.: Z. Elektrochem. **57**, 301 (1953).
9. KASTENING, B., HOLLECK, L.: Z. Elektrochem. **63**, 166 (1959).
10. BEKE, D., HARSÁNYI, K., KÖRÖSI, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **11**, 309 (1957).
11. KIRKPATRICK, H. F. W.: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **20**, 87 (1947).
12. BEKE, D., SZÁNTAY, Cs., TÖKE, L.: Periodica Polytechnica (Ch) **3**, 177 (1959).

K. GYÖRBIRÓ, Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn.