

Riassunto. — Sono state determinate le grandezze collegate alla reattività, sia con il metodo della localizzazione che con il metodo statico, per la serie dei derivati metilici del p-benzochinone, mono e bi-sostituiti.

Si è così potuto spiegare il loro comportamento verso il reattivo di THIELE e verso altri reattivi capaci di effettuare la sostituzione degli atomi di idrogeno del nucleo chinonico.

Si è poi presa in considerazione l'azione dei sostituenti sulla transizione elettronica $N \rightarrow V_1$, tenendo conto sia dell'effetto induttivo che della iperconiugazione, ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati sperimentali attualmente noti.

E' stato infine fatto un calcolo per prevedere nella serie considerata l'evoluzione della frequenza infrarossa del carbonile chinonico.

Résumé. — On a déterminé les valeurs qui se rattachent à la réactivité chimique tant par la méthode de la localisation que par la méthode statique, pour la série des dérivés méthyliques de la p-benzoquinone, mono et bi-substituées.

On a ainsi pu expliquer leur comportement envers le réactif de Thiele et envers d'autres réactifs capables d'effectuer la substitution des atomes d'hydrogène du noyau de la quinone.

On a ensuite pris en considération l'action des substituants sur la transition électronique $N \rightarrow V_1$, en tenant compte tant de l'effet inductif que de l'hyperconjugaison, et les résultats obtenus ont été comparés avec les données expérimentales actuellement connues.

On a enfin fait un calcul pour prévoir dans la série considérée l'évolution de la fréquence infra-rouge de la liaison carbonyle.

Summary. — The quantities related to the reactivity of the mono- and bi-alkyl- derivatives of p-benzoquinone have been determined according to both the method of the localization energies and the static method (charges and free-valencies).

It has thus been explained their behaviour towards the Thiele's reagent and in several other substitution reactions.

The effect of the substituents on the first $N \rightarrow V$ electronic transition has been studied, by taking into account the inductive effect and the methyl hyperconjugation; and the results have been compared with the observed spectra.

The evolution of the C=O bond order in the substituted compounds has been calculated to evaluate the corresponding changes in the carbonyl stretching frequency.

Zusammenfassung. — Für die Reihe der einfach und doppelt substituierten Methylderivate des p-Benzochinon wurden mittels des Lokalisierungs- wie auch des statischen Verfahrens die vereinten Reaktionsfähigkeitswerte festgestellt. Auf diese Weise konnte ihr Verhalten gegenüber dem Thiele'schen Reaktiv wie auch gegenüber anderen Reaktiven erklärt werden, die in der Lage sind, die Substitution der Wasserstoffatome des Chinonkerns vorzunehmen.

Sodann wurde unter Berücksichtigung des Induktiveffekts wie auch der Hyperkonjugation die Wirkung der Substituent auf den Elektronendurchgang $N \rightarrow V_1$ untersucht. Die erzielten Ergebnisse wurden mit den bereits bekannten Versuchsergebnissen verglichen.

Schliesslich wurde für die untersuchte Reihe die voraussichtliche Verlauf der infraroten Frequenz des Chinoncarbonyls berechnet.

E' ben noto che i chinoni possono reagire con diverse sostanze, in presenza o meno di catalizzatori, in modo tale che il prodotto finale corrisponde al chinone di partenza con uno o più atomi di idrogeno sostituiti da gruppi come CH_3O —, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ —, CH_3 —, C_6H_5 —, CH_3COO —, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ —, CH_3NH — ecc... In certi casi in realtà il prodotto finale è un derivato dell'idrochinone, ossia la sostituzione è stata accompagnata dalla riduzione della funzione chinonica. Tuttavia si deve tener presente che la reazione stessa non avviene quando si usi l'idrochinone come materiale di partenza: è pertanto logico e lecito attribuirlo al nucleo chinonico.

Scopo della presente comunicazione è illustrare i risultati ottenuti nel tentativo di interpretare i fatti sperimentali sulla base dei metodi elaborati da WHELAND ⁽¹⁾ e da WHELAND e PAULING ⁽²⁾ applicando la teoria degli orbitali molecolari ai problemi della reagibilità chimica dei sistemi coniugati, e noti rispettivamente anche come metodo della localizzazione e metodo statico. Partendo dai risultati ottenuti per il p-benzochinone da BERTHIER, PULLMAN e PONTIS ⁽³⁾ sono state calcolate le energie di polarizzazione per le sostituzioni elettrofile, nucleofile e radicali sulle varie posizioni libere di questa molecola e dei suoi derivati mono- e bi-alchil-sostituiti, nonché le cariche π e l'indice di valenza li-

TABELLA 1.

Chinone	Posizioni dell'anello	Energie di polarizzazione (in β) per sostituzioni (*)			Carica π	Indice di valenza libera	Osservazioni
		Elettrofile	Nucleofile	Radicali			
	2-3-5-6	2,3703	1,9108	2,1406	0,9557	0,5296	
	3	2,2838	1,9730	2,1284	0,9986	0,5233	$\delta\alpha_2 = -0,1\beta$
	5	2,3676	1,9081	2,1379	0,9554	0,5306	
	6	2,3681	1,9165	2,1423	0,9565	0,5291	
	5-6	2,3654	1,9138	2,1395	0,9551	0,5301	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_3 = -0,1\beta$
	3-6	2,2816	1,9787	2,1310	0,9995	0,5229	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_5 = -0,1\beta$
	3-5	2,4266	2,0835	2,2560	1,0038	0,5205	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = -0,1\beta$ $\delta\beta_{17} = +0,1\beta$
	3-5	2,2811	1,9703	2,1266	0,9984	0,5348	$\delta\alpha_2 = \delta\alpha_6 = -0,1\beta$

(*) Secondo WHELAND (1) sono reazioni elettrofile quelle che avvengono più facilmente sulla più negativa delle posizioni disponibili (es.: nitrificazione); reazioni nucleofile quelle che avvengono più facilmente sulla meno negativa delle posizioni disponibili (es.: idrolisi degli alogenoderivati); reazioni radicali le reazioni con un radicale portante un elettrone celibataro (reazioni di Gomberg).

bera per le stesse posizioni. Il calcolo è stato svolto con gli abituali procedimenti di perturbazione ⁽²⁾ usando i seguenti parametri:

$$\alpha_0 = \alpha_0 + 1,2 \beta ; \beta_{0=0} = 2 \beta ; \delta \alpha_1 = - 0,1 \beta$$

quest'ultimo per un sostituyente R (metile) sull'atomo di carbonio i^{mo} , β essendo l'integrale di scambio dei legami carbonio-carbonio dell'anello benzenico. I risultati del calcolo sono raccolti nella tabella 1. A proposito di essi va osservato che nei calcoli relativi al derivato 2-6-bisostituito è stata introdotta una piccola perturbazione dell'integrale di scambio β_{17} . Qualora non si fosse tenuto conto di una azione supplementare esercitata dai sostituenti in 2-6 sul carbonile nel senso di diminuirne la coniugazione col resto del sistema chinonico, si sarebbe ottenuta (vedi ultima riga della tabella 1) una reagibilità superiore a quella dei derivati 2-3 o 2-5 sostituiti, mentre in realtà i derivati 2-6 sostituiti sono in tutti i casi i più inerti. La perturbazione è stata fissata in $+0,1\beta$; tuttavia per ottenere un risultato conforme all'osservazione suddetta sarebbe stato sufficiente un valore di $\delta\beta_{17}$ dieci volte più piccolo. Questo sta ad indicare che anche una piccolissima perturbazione, dipendente dalla natura dei sostituenti in 2-6, può esercitare sulla coniugazione del carbonile adiacente e sulla reattività delle posizioni 3 e 5 dell'anello una notevole influenza.

Confronto con i risultati sperimentali.

BENZOCHINONE E CHINONI MONOSOSTITUITI.

La teoria assegna il massimo indice di valenza libera alla posizione 5 del derivato monosostituito: tale valore è maggiore di quello calcolato per le quattro posizioni equivalenti del p-benzochinone. Quando si considerino le energie di polarizzazione la posizione 5 risulta ancora la più favorita per le sostituzioni nucleofile, mentre per avere lo stesso risultato nel caso di sostituzioni elettrofile o radicalari è necessario supporre che il sostituyente eserciti sulla posizione 3 un effetto di impedimento sterico. Anche in questo caso il chinone monosostituito risulta il più reattivo e la reattività si manifesta come preferibilmente nucleofila.

Queste previsioni della teoria trovano una buona conferma nei fatti sperimentali. Così THIELE ⁽⁴⁾, trattando il p-benzochinone con anidride acetica mescolata al 2% di acido solforico concentrato, secondo un pro-

cedimento ormai classico e che porta il suo nome, ottenne l'1-2-4-triacetossi-benzolo, mentre McKENZIE e WINTER ⁽⁵⁾ aggiungendo alla stessa miscela il 50% di acido acetico ottennero anche una certa quantità di 1-2-4-5-tetraacetossi-benzolo, ossia l'introduzione in 5 di un secondo gruppo $-\text{OCOCH}_3$. La stessa reazione eseguita sul toluchinone ⁽⁶⁾, sul metossi-benzochinone ⁽⁷⁾ e sul cloro-benzochinone ⁽⁸⁾ conduce agli 1-4-5-triacetossi-benzoli corrispondenti, cioè alla prevista sostituzione in 5. Condensando il toluchinone con alcol metilico in presenza di cloruro di zinco si ottiene ⁽⁹⁾ il 2-metil-5-metossi-benzochinone, mentre partendo dal benzochinone si ha il 2-5-dimetossi-derivato ⁽¹⁰⁾.

Ancora, sullo stesso schema, toluchinone e mesitilene reagiscono in presenza di cloruro di alluminio per dare il 2-metil-5-mesitilen-1-4-idrochinone ⁽¹¹⁾.

Tra le reazioni più tipiche dei sistemi chinonici sono le reazioni di aminazione diretta. L'aminazione del benzochinone e del toluchinone in soluzione acquosa ⁽¹²⁾, conduce ai 5-mono-aminoderivati, in ottimo accordo con la teoria. L'aminazione del benzochinone in soluzione alcolica conduce invece direttamente ai 2-5-diamino-derivati ⁽¹³⁾. Non rientra però nel quadro previsto dalla teoria la reazione analoga del toluchinone, che, ad esempio, con soluzione alcolica di monometilamina ⁽¹⁴⁾, vede l'introduzione di due gruppi $-\text{NHCH}_3$ sulle posizioni 3 e 6, mentre la posizione 5 resta libera. Tuttavia il meccanismo di questa reazione è pressochè sconosciuto ed è difficile dare una spiegazione del suo decorso in apparenza anormale con parecchi altri chinoni sostituiti ⁽¹⁵⁾.

CHINONI BISOSTITUITI.

Nei tre isomeri bisostituiti non si può, evidentemente, avere dubbi sulla posizione dell'anello che verrà occupata dal sostituente, poichè le due posizioni libere in ogni isomero sono perfettamente equivalenti. La teoria prevede invece diverse successioni di reagibilità decrescente a seconda che si consideri:

1) L'indice di valenza libera; in tal caso si ha $2-3 > 2-5 > 2-6$.

2a) Le energie di polarizzazione elettrofila o radicalare; si trova allora $2-5 > 2-3 > 2-6$.

2b) L'energia di polarizzazione nucleofila; risulta $2-3 > 2-5 > 2-6$.

Dato il carattere approssimato dei metodi qui utilizzati, se ne può dedurre che in tutti i casi l'isomero 2-6 è il meno reattivo dei tre; per gli

isomeri 2-3 e 2-5 l'ordine della reattività può facilmente trovarsi modificato dalla particolare natura dei sostituenti e dei reattivi.

Un confronto a tale scopo può farsi prendendo i risultati ottenuti da ERDTMAN (7), il quale ha trovato che il 2-5-dimetil-benzochinone reagisce con la miscela di THIELE dando, dopo 15 minuti di contatto, 96% di rendimento, mentre il 2-6-derivato ha bisogno di 24 ore per arrivare al 92%. Non si sono trovati dati in letteratura per quanto riguarda l'isomero 2-3. Tuttavia lo stesso Autore (7) ha studiato la reazione nella serie dei dimetossichinoni: il 2-3-dimetossi-chinone reagisce con la miscela di THIELE dando dopo 24 ore un rendimento del 95%. Gli isomeri 2-5 e 2-6 non reagiscono neppure dopo un contatto prolungato per sei mesi. Benchè in questi due casi l'impedimento sterico possa avere una grande importanza, va notato che il 2-6-dimetossi-chinone può essere metilato in 3 con una resa del 20% (15): la mancanza di reazione sopra osservata non può perciò attribuirsi interamente all'impedimento sterico.

Un confronto interessante si può fare ancora tra il 2-metil-3-metossi ed il 2-metil-5-metossi-benzochinone, i quali, sottoposti alla reazione di THIELE per una durata confrontabile di quasi due giorni (9) danno rispettivamente una resa del 71 e del 95%. In questo caso l'isomero 2-5 è più reattivo dello isomero 2-3. E poichè, qualunque sia il prodotto di partenza, dopo saponificazione, ossidazione e metilazione si arriva allo stesso 2-metil-3-5-dimetossi-benzochinone, se ne può dedurre che nell'isomero 2-5 la sostituzione si fa in 3, ossia sulla posizione stericamente meno impedita.

Un'ultima indicazione si ricava dal calcolo sulla reattività dell'insieme dei chinoni fin qui considerati, ed è, come si è già detto, che il chinone monosostituito dovrebbe essere più reattivo di tutti gli altri, compreso il benzochinone. Questo risultato sembra accordarsi con le conclusioni di FIESER ed OXFORD (15) a proposito delle loro esperienze sulla alchilazione dei p-chinoni con perossidi di acile.

La reagibilità del carbonile.

Oltre alle grandezze legate alla reattività dell'anello sono state calcolate le grandezze legate alle proprietà del carbonile. Esse sono raccolte nella tabella 2, dove q_7 e q_8 indicano le cariche π dell'ossigeno, p_{17} e p_{18} gli indici di legame del carbonile. Se si prende come riferimento il benzochinone si trova che quando la presenza di sostituenti distrugge l'equivalenza dei due carbonili, la coniugazione del carbonile più lontano dai sostituenti cresce, quella dell'altro diminuisce. Se invece l'equivalenza

dei due carbonili non è alterata dalla sostituzione si vede che due sostituenti su uno stesso lato, in 2-3, abbassano la coniugazione, mentre gli stessi in 2-5 la fanno aumentare. Va detto che questo ragionamento si riferisce sempre al senso della variazione e non al suo valore assoluto, poichè questo può venir aumentato assai facilmente prendendo valori più grandi per i parametri della perturbazione.

TABELLA 2.

Sostituenti	q_7	p_{17}	q_1	p_8
nessuno	1,3070	0,8560	1,3070	0,8560
in 2	1,3036	0,8571	1,3136	0,8532
in 2-3	1,3036	0,8575	1,3036	0,8575
in 2-5	1,3103	0,8552	1,3103	0,8552
in 2-6	1,2837	0,86 0	1,3243	0,8598

Così la differenza tra l'indice p_{17} del p-benzochinone e del 2-6 derivato può venir esaltata prendendo $\delta\beta_{17} > 0,1\beta$. Poichè tuttavia non si dispone di elementi sperimentali per una simile valutazione, si è preferito indicare solamente il senso della variazione. Il solo dato sperimentale disponibile, che mostra un accordo qualitativo con le previsioni è la frequenza infrarossa delle bande carboniliche del 2-6-dimetossi-chinone, 1692 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} , evidente sdoppiamento della frequenza 1664 del benzochinone ⁽¹⁶⁾.

La reagibilità del carbonile verso le aril-idrazine, deve, in linea di principio, aumentare con la diminuzione della coniugazione, ossia col diminuire del carattere chinonico e col crescere di quello chetonico del carbonile. Ma la presenza dei sostituenti può avere effetti dipendenti dall'impedimento sterico di grandezza importante quanto l'abbassamento di coniugazione, di origine puramente elettronica. Questo risulta ad esempio, dalle conclusioni di SMITH ed IRWIN ⁽¹⁷⁾ che hanno studiato la reazione con la 2-nitro-fenilidrazina ed hanno mostrato che il carbonile meno impedito reagisce sempre per primo. La stessa conclusione può essere ricavata dai risultati di APARICIO e WATERS ⁽¹⁸⁾ che hanno fatto reagire una serie di chinoni con radicali liberi: la percentuale dei radicali liberi che non reagisce con le punte carboniliche e che quindi si ricombinano tra loro cresce nell'ordine benzochinone, toluchinone, 2-6-dimetil-benzochinone, 2-5-dimetil-benzochinone, timochinone, durochinone. Il 2-5-di-(t-butil)-benzochinone non reagisce affatto.

La prima transizione $\pi \rightarrow \pi^$*

Infine si è presa in considerazione l'influenza del gruppo metile sulla prima transizione $N-V_1$, tenendo conto sia dell'effetto induttivo che della iperconiugazione, secondo un metodo indicato da BERTHIER ⁽¹⁹⁾. Considerando il gruppo metile come costituito da un atomo di carbonio e dallo pseudo-atomo (H_3), numerando con 1 il carbonio dell'anello, con 2 il carbonio del metile e con 3 lo pseudo-atomo (H_3), mediante i parametri:

$$\alpha_1 = \alpha_0 - 0,1 \beta ; \alpha_2 = \alpha_0 ; \alpha_3 = \alpha_0 - 0,2 \beta ; \beta_{12} = 0,7 \beta ; \beta_{23} = 2 \beta ;$$

si ricavano i valori della prima riga della tabella 3. Nella seconda riga della stessa tabella sono dati i valori di $\nu_{\max}$ in cm^{-1} per la prima transizione $\pi \rightarrow \pi$, in base alle misure effettuate da BRAUDE ⁽²⁰⁾ in soluzione esanica (bande indicate con B dall'Autore).

TABELLA 3.

Gruppi CH_3	nessuno	in 2	in 2 — 3	in 2 — 5	in 2 — 6
$E_{(N \rightarrow V_1)}$ in β	1,2252	1,1605	1,0958	1,0958	1,1181
$\nu_{\max}(\pi - \pi)$ cm^{-1}	35,600	32,450	33.000 32.450	32.800	33.000

Dal confronto si ricava che l'effetto batocromo dei sostituenti è stato valutato in modo soddisfacente, date le approssimazioni implicite in calcoli di questo tipo

CONCLUSIONI

Si può dire che i risultati del calcolo si accordano con i fatti sperimentali entro i limiti delle approssimazioni impiegate. Le previsioni fatte secondo il metodo statico, in particolare l'indice di valenza libera, sembrano corrispondere meglio alla realtà. Tuttavia non si deve sottovalutare la circostanza che l'ignoranza pressochè completa del meccanismo della maggior parte delle reazioni sopra considerate non permette di utilizzare in misura adeguata i risultati del metodo della localizzazione.

Quanto alla mutua corrispondenza tra le grandezze dedotte dai due metodi, studiata recentemente da GREENWOOD ⁽²¹⁾, e particolarmente quella tra l'indice di valenza libera e l'energia di polarizzazione radicalare, una

anomalia è già stata segnalata sopra nel caso dei chinoni bisostituiti. Un'altra può essere osservata nel chinone monosostituito nel quale la posizione 3 è la più favorita per la sostituzione radicalare, mentre ad essa compete il più basso valore dell'indice di valenza libera. Tali disaccordi sono attribuiti da GREENWOOD alla forte perturbazione che viene introdotta dal metodo della localizzazione. Ma, ricordando che i due metodi si riferiscono in definitiva a due diverse situazioni estreme, si può dire che mentre la concordanza delle loro previsioni indica un accordo probabile con l'esperienza, la mancata concordanza corrisponde a reazioni il cui risultato dipende in misura notevole delle condizioni sperimentali (temperatura, concentrazione, catalizzatori, ecc...).

APPENDICE

Vengono qui di seguito riferiti alcuni risultati intermedi dei calcoli che hanno condotto ai diagrammi molecolari ed alle energie di polarizzazione.

I diagrammi molecolari sono stati calcolati, secondo le indicazioni di COULSON e LONGUETT-HIGGINS ⁽²⁾, sulla base delle polarizzabilità mutue seguenti:

$$\pi_{s,r} = \frac{\delta q_s}{\delta \alpha_r} ; \pi_{st,r} = \frac{\delta p_{st}}{\delta \alpha_r} ; \pi_{r,st} = \frac{\delta q_r}{\delta \beta_{st}} = 2\pi_{st,r} ; \pi_{ru,st} = \frac{\delta p_{ru}}{\delta \beta_{st}}$$

I valori numerici ottenuti sono raccolti nella tabella 4.

TABELLA 4.

$\pi_{s,r} \times \beta$		$\pi_{st,r} \times \beta$		$\pi_{r,st} \times \beta$		$\pi_{ru,st} \times \beta$	
2.1	— 0,00982	12.2	+ 0,04359	2.17	— 0,02393	17.17	+ 0,10438
2.2	+ 0,48513	23.2	+ 0,01455	3.17	+ 0,05432	48.17	— 0,01370
2.3	— 0,42966	34.2	— 0,07697	7.17	— 0,16631	23.17	+ 0,02552
2.4	— 0,00679	45.2	+ 0,01263	8.17	+ 0,04039	34.17	+ 0,01250
2.5	+ 0,00279	56.2	— 0,00262				
2.6	— 0,00850	61.2	— 0,00168				
2.7	+ 0,03319	17.2	— 0,01197				
2.8	— 0,06633	48.2	+ 0,02716				

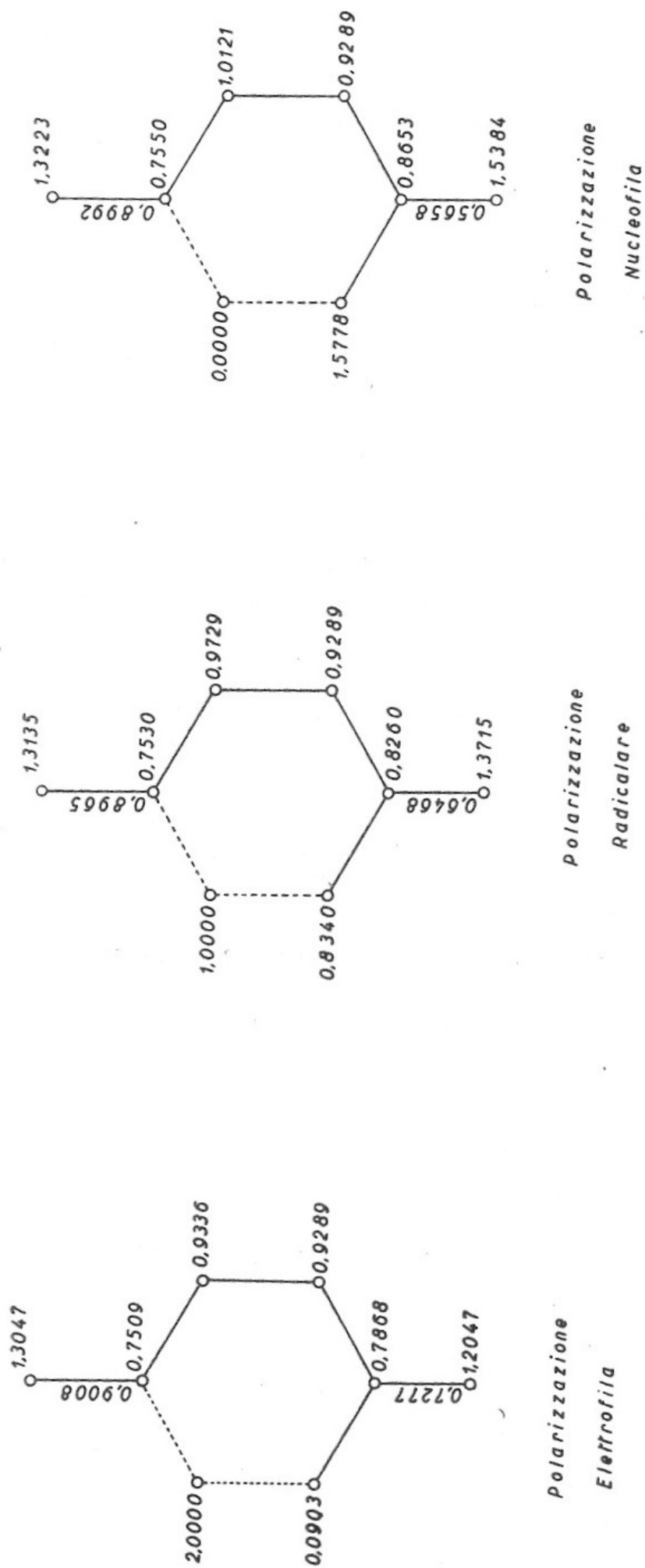


Fig. 1. - Diagrammi molecolari corrispondenti alle varie polarizzazioni.

I diagrammi molecolari corrispondenti alla molecola del benzochinone polarizzata per una sostituzione elettrofila, nucleofila e radicalare sono riportati nella figura 1, nella quale sono indicate le cariche π e gli indici di legame dei carbonili.

L'A. desidera qui ringraziare nuovamente il Dr. B. PULLMAN ed il Dr. G. BERTHIER per la cortese ospitalità accordata, per la guida costante e l'aiuto che hanno reso possibile il compimento di questa ricerca.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica terapeutica e Parigi — Institut du Radium - Laboratorio Curie.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) G. W. WHELAND - J. Amer. chem. Soc., 64: 900 (1942).
- (²) G. W. WHELAND e L. PAULING - J. Amer. chem. Soc., 57: 2086 (1935); cfr. anche C. A. COULSON e H. C. LONGUET-HIGGINS - Proc. Roy. Soc. (London), A, 191: 39 (1947).
- (³) G. BERTHIER; B. PULLMAN; J. PONTIS - J. Chim. Physique, 49: 367 (1952).
- (⁴) J. THIELE - Chem. Ber., 31: 1247 (1898).
- (⁵) H. A. MACKENZIE; E. R. WINTER - Trans. Farad. Soc., 44: 171 (1948).
- (⁶) J. THIELE; W. WINTER - Liebigs Ann., 311: 344 (1900).
- (⁷) H. ERDTMAN - Proc. Roy. Soc. (London), A, 143: 180 (1933).
- (⁸) A. OLIVERO; G. CASTELFRANCHI - Gazz. Chim. Ital., 80: 276 (1950); H. BURTON; P. F. G. PRAILL - J. Chem. Soc., 755, 2456 (1952).
- (⁹) W. K. ANSLOW e coll. - J. Chem. Soc., 439 (1938).
- (¹⁰) E. KNÖVENAGEL e C. BÜCKEL - Chem. Ber., 34: 3996 (1901).
- (¹¹) D. W. HILL e R. ADAMS - J. Amer. chem. Soc., 53: 3453 (1931).
- (¹²) M. MARTYNOFF e coll. - Bull. Soc. Chim. France, 14: 52 (1947).
L. CAVALLITO e coll. - J. Amer. chem. Soc., 72: 2661 (1950).
- (¹³) W. K. ANSLOW e coll. - J. Chem. Soc., 1446 (1939).
- (¹⁴) F. FICHTER - Liebigs Ann., 361: 363 (1908).
- (¹⁵) A. E. OXFORD - J. Chem. Soc., 577 (1942); L. G. FIESER e A. E. OXFORD - J. Amer. chem. Soc., 64: 2060 (1942).
- (¹⁶) G. B. MARINI-BETTÒLO e L. PAOLONI - Gazz. Chim. Ital., 84: 327 (1954).
- (¹⁷) L. I. SMITH; S. IRWIN - J. Amer. chem. Soc., 63: 1036 (1941).
- (¹⁸) F. J. L. APARICIO; W. A. WATERS - J. Chem. Soc., 4666 (1952).
- (¹⁹) G. BERTHIER - Tesi, Parigi 1951; cfr. anche: D. BERGMANN e coll.: Bull. Soc. Chim. France, 18: 669 (1951).
- (²⁰) E. A. BRAUDE - J. Chem. Soc., 490 (1945).
- (²¹) H. H. GREENWOOD - Trans. Farad. Soc., 48: 585 (1952).