

Benzaurinstudien

VI. Gleichgewichte und Reaktionskinetik des 4''-Chlor-3,3'-dimethylbenzaurins in wässrigen Lösungen

HANS GUSTAF HANSSON

Abteilung für anorganische und physikalische Chemie des Chemischen Instituts der Universität Lund, Schweden

In three previous papers¹⁻³ the equilibrium conditions of benzaurin and four of its derivatives were described according to the same equilibrium system including three coloured "anhydrous" forms and three colourless "carbinolic" forms. The equilibrium constants of the protolytic reactions between the "anhydrous" forms and between the "carbinolic" forms, and of the hydration reactions between corresponding "carbinolic" and "anhydrous" forms were determined by light absorption measurements at different pH-values. The velocity constants of the slow hydration reactions, which, when starting from the "anhydrous" forms, appear as a gradual fading of the solutions until equilibrium is reached, were determined, by following the light absorption as a function of time.

In the present paper the results from a corresponding investigation of 4'-chloro-3,3'-dimethylbenzaurin are presented. Unfortunately they are incomplete, mainly because of the impossibility of obtaining reproducible equilibrium values of the light absorption in alkaline solutions. This impossibility seems to be due to the fact that the hydration reactions of this derivative are slower than for the derivatives investigated previously, and because of the longer waiting-times for equilibrium the disturbance effect of irreversible reactions are more pronounced here.

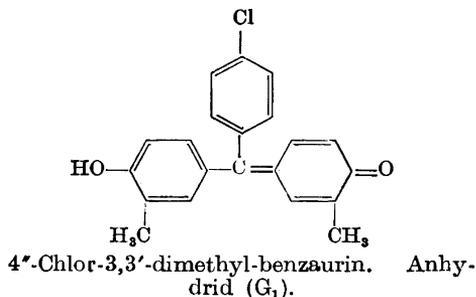
The measurements were performed at 20°C, at the ionic strength 0.50 M and in a solvent with the composition 98 % water + 2 % acetone.

A summary and a discussion of the results in the series "Benzaurinstudien" is published elsewhere⁴.

In einigen früheren Arbeiten¹⁻³ wurde über Untersuchungen über das Protolysenschema bei fünf Farbstoffen des Benzaurintypus berichtet. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Lichtextinktionsmessungen ausgeführt. Die Farbstoffe konnten prinzipiell durch dasselbe Gleichgewichtsschema, welches drei gefärbte "Anhydridformen" und drei farblose "Karbinolformen" enthält, beschrieben werden. In diesem Aufsatz werden die Resultate

bei Messungen von 4"-Chlor-3,3'-dimethyl-benzaurin dargelegt. Da auch dieser Farbstoff demselben Schema wie die früher untersuchten folgt, werden sowohl die abgekürzten Formeln R, G₁ und G₂ (gefärbt) und F₁, F₂ und F₃ (farblos), wie die Gleichgewichtskonstanten K₁, K₂, K₃, K₄, K₅, K₆ und K₇ und die Geschwindigkeitskonstanten k₁, k₂, k₃ und k₄ wie früher¹⁻³ definiert.

Wie es beim Benzaurin² und 4"-Chlor-benzaurin² auch der Fall war, zeigte der vorliegende Farbstoff schlecht reproduzierbare Gleichgewichtsextinktionen (E_{∞}) in alkalischen Lösungen mit pH > ~ 9. Bei 4"-Chlor-3,3'-dimethyl-benzaurin sind die Hydratationsreaktionen ausserdem langsamer, die Wartezeiten vor der Messung von E_{∞} folglich länger und die Einwirkung von störenden irreversiblen Prozessen grösser. Die Resultate unten sind deshalb unvollständig. Von den Gleichgewichtskonstanten konnten nur K₁, K₂, K₇ und das Produkt K₃K₆ ermittelt werden, und von den Geschwindigkeitskonstanten k₁ und k₂. Die für die Berechnungen verwendeten Formeln sind alle in den früheren Arbeiten¹⁻², auf die Hinweise gemacht werden, abgeleitet worden. Formel (I; II.) bedeutet z.B. Formel (I) in der Arbeit "Benzaurinstudien II."¹



MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Präparat. Das in einer früheren Arbeit⁴ beschriebene Perchlorat des Farbstoffes wurde verwendet. Die Stammlösungen, die in Bezug auf den Farbstoff von der Stärke (1,5—3,8) × 10⁻⁴ M waren, wurden durch Auflösen einer eingewogenen Menge Perchlorat in wasserfreiem Aceton bereitet. Um die Haltbarkeit² zu erhöhen, wurden die Stammlösungen mit Triäthylamin bis zu einer Stärke von 1 × 10⁻² M versetzt^{2,3}.

Puffersubstanzen waren Dinatriumhydrogenphosphat — Natriumhydroxyd, Borsäure — Natriumhydroxyd, Natriumdihydrogenphosphat — Dinatriumhydrogenphosphat in folgenden ungefähren pH-Intervallen: 9,8 < pH < 11,6; 7,8 < pH < 9,7; 5,7 < pH < 7,8. In den sauren Lösungen mit pH < 1,36, die bei der Bestimmung von K₇ zur Verwendung kamen, wurde [H⁺] durch Zusatz einer bestimmten Menge HCl definiert. In alkalischen Lösungen mit pH > 11,6 wurde [OH⁻] durch Zusatz einer bestimmten Menge NaOH definiert. Für K_w = [H⁺] · [OH⁻] ist der früher¹ bestimmte Wert 1,22 × 10⁻¹⁴ verwendet worden.

Die experimentellen Vorrichtungen waren die gleichen wie bei den früheren Untersuchungen¹. Folglich wurden die Lichtextinktionen in einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, bei der Temperatur 20°C, gemessen. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels in den Messlösungen war durchgehend 98 % Wasser und 2 % Aceton und die Ionenstärke 0,50 M. Als Zusatzsalz wurde NaCl verwendet.

Bei der Bereitung der Messlösungen wurden zu 49,0 ml Puffer 1,046 ml Acetonstamm-lösung des Farbstoffes mittels einer Injektionsspritze hinzugefügt. Das Volumen der Spritze war durch Auswägen mit Wasser ermittelt worden. Die [H⁺]-Konzentration wurde, sofern sie nicht durch HCl- oder NaOH-Zusatz definiert war, mit Chinhydron- oder Platinwasserstoffgaselektroden gemessen.

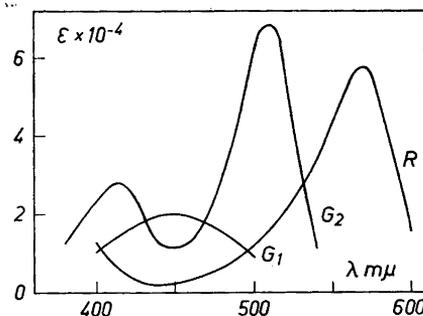


Fig. 1. Lichtabsorptionskurven. R ist das blaurote Ion $[(OC_6H_3CH_3)_2C(C_6H_4Cl)]^-$, G_1 das gelbe Molekül $(HOC_6H_3CH_3)C(C_6H_4Cl)-(CH_3C_6H_3O)$ und G_2 das gelbrote Ion $[(HOC_6H_3CH_3)_2C(C_6H_4Cl)]^+$.

Die verwendeten Chemikalien waren pro-analyse-Produkte, meistens von Baker oder Merck.

Die Unsicherheit in den bestimmten Konstanten beträgt normalerweise 2 – 5 Einheiten in der letzten Ziffer.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit Brigg'schen Logarithmen berechnet worden und enthalten also die Grösse $^{10}\log e$.

Bezeichnungen C = die Gesamtkonzentration des Farbstoffes

d = die Schicht-(Kyvetten-)dicke

ϵ = der molekulare Lichtextinktionskoeffizient

E = die Lichtextinktion (E_0 bei der Zeit Null; E_∞ beim Gleichgewicht).

E_R (E_{G_1} , E_{G_2}) = die Lichtextinktion für eine Lösung, in der

$C = [R]$ ($[G_1]$, $[G_2]$) bei unverändertem d ist.

λ = die Wellenlänge; t = die Zeit

Die Lichtabsorptionskurven für die gefärbten Formen R, G_1 und G_2 finden sich in Figur 1 wieder, in der ϵ als Funktion von λ in $m\mu$ aufgetragen ist. Die R-Kurve wurde bei pH = 9,19 mit $d = 2$ cm und $C = 7,5 \times 10^{-6}$ M aufgenommen. Aus den gemessenen E -Werten wurde ϵ_R berechnet, wobei sämtliche in der Lösung vorliegenden Formen berücksichtigt wurden.

Die Kurve für G_1 wurde beim pH = 5,98(5) mit $d = 5$ cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M aufgenommen. Durch Extrapolation wurde E_0 erhalten und daraus ϵ_{G_1} in derselben Weise wie früher ¹⁻³.

Die G_2 -Kurve wurde in einer Lösung mit $[H^+] = 1,00$ M aufgenommen. d war 5 cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M. Aus den gemessenen E -Werten wurde E_{G_2} mit Hilfe der Formel (6; III.)² berechnet, und aus E_{G_2} wurde ϵ_{G_2} erhalten.

Es wurden folgende Daten für die Maxima erhalten:

$$(\epsilon_R)_{\max} = 5,8 \times 10^4 \quad \text{bei } \lambda \approx 570 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon_{G_1})_{\max} = 1,9(7) \times 10^4 \quad \text{bei } \lambda \approx 450 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon_{G_2})_{\max} = 6,8 \times 10^4 \quad \text{bei } \lambda \approx 510 \text{ m}\mu$$

$$(\epsilon_{G_2})_{\max} = 2,8(3) \times 10^4 \quad \text{bei } \lambda \approx 415 \text{ m}\mu$$

Bestimmung von K_1 erfolgte im Gebiet $7,4 < \text{pH} < 8,4$ mit $d = 5$ cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M. Für eine Reihe von Lösungen wurde E bei $\lambda = 570$

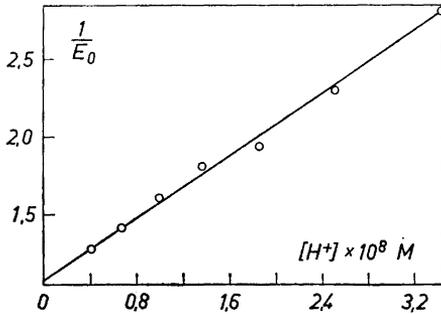


Fig. 2. $1/E_0$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_1 (und E_R). $\lambda = 570 \text{ m}\mu$, $d = 5 \text{ cm}$ und $C = 3,21 \times 10^{-6} \text{ M}$.

$m\mu$ (Absorptionsmaximum von R) als Funktion der Zeit gemessen und durch Extrapolation wurde E_0 erhalten. In Figur 2 ist $1/E_0$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Die Kurve ist eine Gerade nach Formel (1; II.)¹

$$\frac{1}{E_0} = \frac{1}{E_R} + \frac{K_1 \times [H^+]}{E_R}$$

Durch graphische Bestimmung wurde

$$K_1 = 0,46(3) \times 10^8, \quad 1/K_1 = 2,1(6) \times 10^{-8}, \quad E_R = 0,92(7)$$

erhalten.

Bestimmung von K_3K_6 wurde im Gebiet $8,2 < \text{pH} \leq 9,2$ ausgeführt; d war 2 cm und $C = 7,8(5) \times 10^{-6} \text{ M}$. Nachdem Gleichgewicht eingetreten war, wurde E_∞ bei $\lambda = 570 \text{ m}\mu$ gemessen. Durch Korrektur für $[G_1]$ wurde E'_∞ berechnet¹. In Figur 3 ist $1/E'_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Mit Ausnahme von den niedrigeren Werten von $[H^+]$ (wo $[F_3]$ nicht vernachlässigt werden kann) liegen die Punkte auf einer Geraden nach Formel (3; II.)¹

$$\frac{1}{E_\infty} = \frac{1 + 1/K_6}{E_R} + \frac{1}{E_R \times K_3K_6} \times [H^+]$$

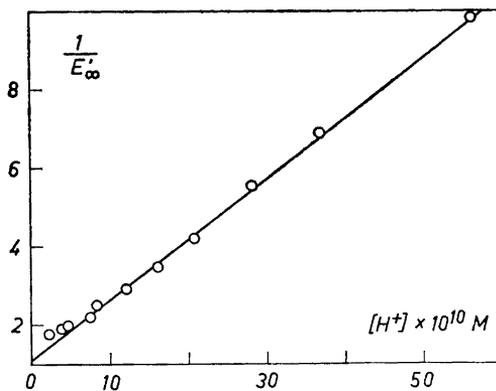


Fig. 3. $1/E'_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_3K_6 . $\lambda = 570 \text{ m}\mu$, $d = 2 \text{ cm}$ und $C = 7,8(5) \times 10^{-6} \text{ M}$.

Durch graphische Bestimmung wurde

$$K_3 K_6 = 0,7(2) \times 10^{-9}$$

erhalten. Für E_R wurde dabei 0,908 eingesetzt, erhalten (nach Korrektion für $[G_1]$) als der Mittelwert aus fünf durch Extrapolation bestimmten E_0 -Werten im Gebiet $8,5 < \text{pH} < 9,7$. Dadurch dass K_6 gross ist (wahrscheinlich > 7) gestattete die graphische Bestimmung keine Berechnung von K_6 .

Eine Bestimmung von $K_5 = K_6/K_4$ und K_6 aus Formel (4; II.)¹ konnte nicht erfolgen, da reproduzierbare Gleichgewichtsextinktionen (E_∞) im aktuellen pH-Gebiet nicht erhalten werden konnten.

Bestimmung von K_2 wurde im Gebiet $7,8 < \text{pH} < 8,4$ ausgeführt. Für vier Lösungen, identisch mit vier von denen, die bei der Bestimmung von K_1 zur Verwendung kamen, wurde E_∞ mit $d = 5$ cm und bei $\lambda = 570$ m μ gemessen. Danach wurde K_2 aus Formel (6; II.)¹ berechnet.

$$K_2 = \frac{E_R - E_\infty (1 + K_1 \cdot [H^+] + 1/K_6)}{E_\infty \cdot K_1 \cdot [H^+]}$$

Für das Glied $1/K_6$, welches ein Korrektionsglied ist, wurde 0,1 eingesetzt. Für E_R wurde 0,927 eingesetzt, welches teils bei der Bestimmung von K_1 oben erhalten wurde, teils als der Mittelwert $0,927 \pm 0,005$ aus fünf E_0 -Werten. Die E_0 -Werten waren durch Extrapolation auf die Zeit Null bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in fünf verschiedenen alkalischen Lösungen erhalten worden. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als Mittelwert wurde $K_2 = 29,(2)$ erhalten.

Aus den oben bestimmten Konstanten erhält man das Produkt $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 K_6 = 10,97$

Bestimmung von K_7 wurde im Gebiet $\text{pH} < 1,36$ ausgeführt, in dem das Gleichgewicht zwischen F_1 , G_1 und G_2 sich fast momentan einstellt. Die Messungen der Lichtextinktionen, E , wurden bei $\lambda = 510$ m μ (Absorptionsmaximum von G_2) gemacht; d war 5 cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M.

Zuerst wurde eine Mess-serie bei der Ionenstärke 1,00 M zur Bestimmung von E_{G_1} gemacht. $[H^+]$ variierte zwischen 0,087 und 1,00 M. In Fig. 4 ist $[H^+] / \left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2} \right)$ als Funktion von $[H^+]$ * aufgetragen.

Man erhält nach Formel (7; III.)² eine Gerade.

$$\frac{[H^+]}{E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}} = \frac{K_7(1 + K_2)}{E_{G_1} - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}} + \frac{[H^+]}{E_{G_1} - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}}$$

Durch graphische Bestimmung wurde

$$E_{G_1} = 1,10(0); \quad (K_7(1 + K_2) = 0,50(3))$$

erhalten.

* Für $E_{G_1}/(1 + K_2)$ wurde 0,006 eingesetzt, welches durch Messen von E bei $\text{pH} = 4,07$ (Acetatpuffer) erhalten wurde.

Tabelle 1. Messungen bei 570 m μ zur Bestimmung von K_2 ;
 $d = 5$ cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M.

$[H^+] \times 10^6$ M	13,6(3)	9,9(4)	6,70	4,06
E_∞	0,045	0,062	0,092	0,134
K_2	29,9	29,1	27,9	29,9

Danach wurde eine Mess-serie bei der Ionenstärke 0,50 M mit demselben λ , d und C durchgeführt. $[H^+]$ variierte zwischen 0,0436 und 0,500 M. In Fig. 5 ist $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right) / (E_{G_1} - E)$ mit $E_{G_1} = 1,10$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen, was eine Gerade durch Origo nach Formel (8; III.)² gibt.

$$\frac{E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}}{E_{G_1} - E} = \frac{[H^+]}{K_7(1 + K_2)}$$

Graphische Bestimmung der Neigung ergab das Resultat $K_7(1 + K_2) = 0,69(0)$. Einsetzen von $K_2 = 29(,2)$ ergab $K_7 = 2,2(8) \times 10^{-2}$.*

Die Geschwindigkeitskonstante k des Aufhellungs- (Hydratations-) prozesses wurde durch Messung von E als Funktion von t und Berechnung von k aus Formel (7; II.)¹ bestimmt.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty}$$

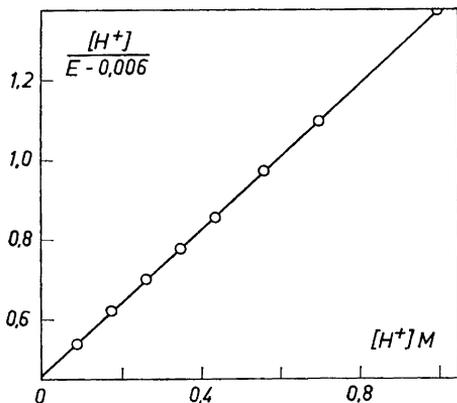


Fig. 4. $[H^+] / \left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von E_{G_1} . $\lambda = 510m\mu$, $d = 5$ cm und $C = 3,21 \times 10^{-6}$ M. Die Ionenstärke = 1,00 M.

* Die Verwendung von Formel (7; III.)² in dieser Serie ergab das Resultat (siehe Fig. 5 a):

$$E_{G_1} = 1,11(4); K_7(1 + K_2) = 0,70(4); K_7 = 2,3(3) \times 10^{-2}$$

Das Ergebnis oben zeigt, dass der bei der Ionenstärke 1,00 M oben bestimmte Wert von E_{G_1} innerhalb der Fehlergrenze mit diesem bei der Ionenstärke 0,50 M erhaltenen Wert übereinstimmt. Eine entsprechende Übereinstimmung ist früher bei Benzaurin² festgestellt worden.

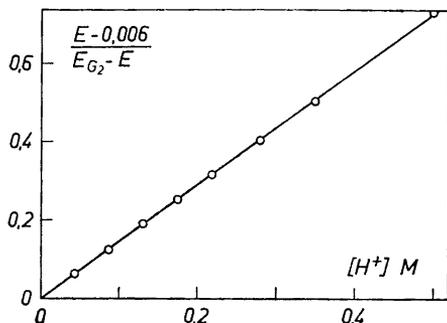


Fig. 5. $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right) / (E_{G_2} - E)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_7 . $\{\lambda = 510 \text{ m}\mu, d = 5 \text{ cm und } C = 3,21 \times 10^{-6} \text{ M. Die Ionenstärke} = 0,50 \text{ M.}$

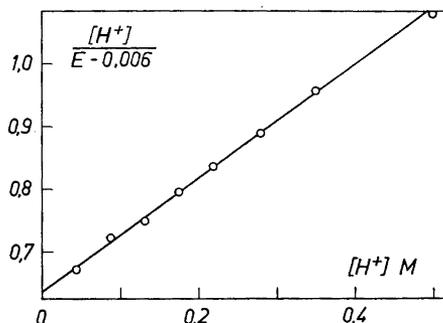


Fig. 5a. $[H^+] / \left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)$ als Funktion von $[H^+]$. (Siehe Fussnote Seite 74). $\lambda = 510 \text{ m}\mu, d = 5 \text{ cm und } C = 3,21 \times 10^{-6} \text{ M. Die Ionenstärke} = 0,50 \text{ M.}$

Die Messungen von E fanden bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum von G_1) für $\text{pH} < 7$ und bei $\lambda = 570 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum von R) für $\text{pH} > 7$ statt. Für $8,5 < \text{pH} < 9,7$ war $d = 2 \text{ cm}$ und $C = 7,8(5) \times 10^{-6} \text{ M}$; für die übrigen pH -Werte war $d = 5 \text{ cm}$ und $C = 3,21 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Die Resultate gehen aus Figur 6, die k als Funktion von pH wiedergibt, hervor. Im Gebiet $9,6 < \text{pH} < 11,5$ war es nicht möglich E_∞ zufriedenstellend zu bestimmen. E_∞ war jedoch zu gross, um vernachlässigt werden zu können; daher konnten in diesem Gebiet keine quantitativen Resultate erhalten werden.

k ist eine zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstante, die aus den einzelnen Konstanten nach Formel (8; II.)¹ gebildet wird

$$k = \frac{k_2 \cdot [H^+]^2 + k_4 \cdot K_3 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_3 \cdot [H^+] + K_3 \cdot K_4} + \frac{k_1 \cdot K_1 \cdot [H^+] + k_3}{1 + K_1 \cdot [H^+]}$$

Bestimmung von k_1 und k_2 erfolgte im Gebiet $5,7 < \text{pH} < 6,6$. In diesem Gebiet, wo die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ dominiert und die Reaktion $R + H_2O \rightleftharpoons F_3$ unberücksichtigt gelassen wird, gilt Formel (9; II.)¹

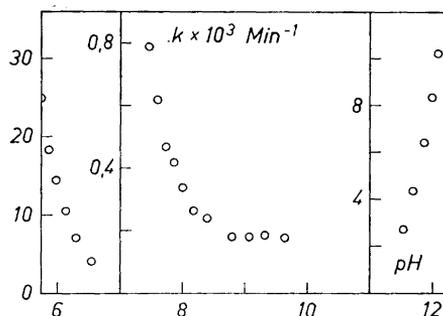


Fig. 6. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH . Die experimentell gefundenen Werte sind mit \circ bezeichnet.

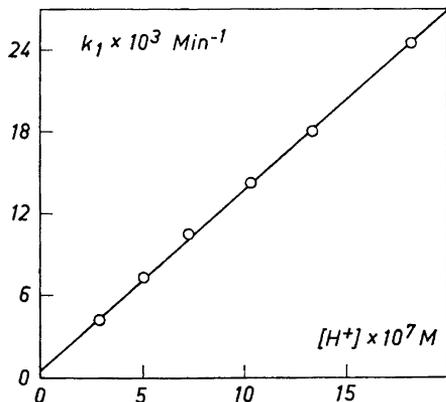


Fig. 7. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[H^+]$.

$$k = k_1 \cdot \frac{K_1 \cdot [H^+]}{1 + K_1 \cdot [H^+]} + k_2$$

Durch Einsetzen in Formel (9; II.)¹ von der Relation $k_2 = k_1/K_2$, den oben erhaltenen Werten von K_1 und K_2 ($0,46 \times 10^8$ bzw. 29) und zusammengehörigen, experimentell bestimmten Werten von k und $[H^+]$ wurde k_1 bei verschiedenen $[H^+]$ -Werten berechnet. Es zeigte sich, dass k_1 , wie früher, linear mit $[H^+]$ nach Formel (10; II.)¹ wächst.

$$k_1 = k_1^0 + k_1' \cdot [H^+]$$

In Figur 7 ist k_1 als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Durch graphische Bestimmung wurde $k_1^0 = 5 \times 10^{-4}$ und $k_1' = 1,3(2) \times 10^4$ erhalten. Folglich ist, mit $[H^+]$ in Mol/l,

$$k_1 = 5 \times 10^{-4} + 1,3(2) \times 10^4 [H^+]; k_2 = 0,17 \times 10^{-4} + 4,5 \times 10^2 [H^+] \text{ Min}^{-1}.$$

Bestimmung von k_3 und k_4 konnte nicht erfolgen, da diese voraussetzt, dass die Konstanten K_4 und K_6 bekannt sind (siehe Formel (12; II.)¹). Aus Figur 6 geht jedoch hervor, dass die starke Zunahme von k mit dem pH-Wert auf eine solche starke Zunahme von k_3 (und k_4) mit $[OH^-]$ zurückzuführen sein muss — wie es schon bei den früher untersuchten Farbstoffen beobachtet werden konnte.

Tabelle 2. Zusammenfassung der Ergebnisse. $[H^+]$ in Mol/l.

K_7	$1/K_1$	$K_3 \cdot K_6$	K_2	$k_1 \text{ Min}^{-1}$	$k_2 \text{ Min}^{-1}$
$2,2(8) \times 10^{-2}$	$2,1(6) \times 10^{-8}$	$0,7(2) \times 10^{-9}$	29,(2)	$5 \times 10^{-4} + 1,3(2) \times 10^4 [H^+]$	$0,17 \times 10^{-4} + 4,5 \times 10^2 [H^+]$

DISKUSSION

Die erhaltenen, in Tabelle 2 zusammengefassten Resultate, können in erster Linie mit den für 4''-Chlor-benzaurin bestimmten Konstanten² am besten verglichen werden. Das Einführen der Methylgruppen hat die Hydratation kräftig verringert; K_2 hat mit dem Faktor 4,7 abgenommen. Ferner haben sich die Protolysenkonstanten verringert, K_7 und $1/K_1$ beide mit dem Faktor 2,1. (Auch K_3 dürfte kleiner geworden sein). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Aufhellung (Hydratation) hat kräftig abgenommen und ist durchgehend 5 bis 10 mal geringer.

Die Lage der Lichtabsorptionsmaxima hat sich verändert. Durch die Einführung der Methylgruppen haben sich das ϵ_R -Maximum und das grosse ϵ_G -Maximum um etwa 15 $m\mu$, und das kleine ϵ_G -Maximum um etwa 5 $m\mu$ gegen Rot verschoben.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse in der Serie "Benzaurinstudien" erscheint anderswo⁶.

Der Verfasser dankt herzlich Herrn Professor Sven Bodfors, Herrn Professor Sture Fronæus und Herrn Dozent Rune Cigén für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Fräulein Lena Hansson war als Assistentin tätig. Die Arbeit wurde mit finanzieller Hilfe von dem *Schwedischen naturwissenschaftlichen Forschungsrat*, Stockholm, und der *Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Lund* durchgeführt.

Die Übersetzung ins Deutsche wurde von Fil.mag. Ingrid Wartenberg besorgt.

LITERATUR

1. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1309 (= Benzaurinstudien II.).
2. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 407 (= Benzaurinstudien III.).
3. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 2021 (= Benzaurinstudien V.).
4. Hansson, H. G. und Nilsson, O. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **29** (1959) No. 9 (= Benzaurinstudien I.).
5. Hansson, H. G. und Nilsson, O. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **30** (1960) No. 3 (= Benzaurinstudien IV.).
6. Hansson, H. G. *Svensk Kem. Tidskr.* **78** (1961) *Im Drucke*.

Eingegangen am 3. Oktober 1960.