

### g) Erzeugung von Wasserstoff

$\text{LiAlH}_4$  enthält 21 Gew.-% H,  $\text{NaAlH}_4$  15 Gew.-% H. Bei der Einwirkung von Wasser entstehen die doppelten Gewichtsmengen Wasserstoff, s. Gl. (17).

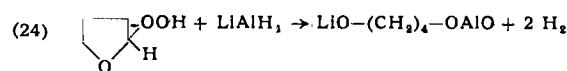
### h) Reinigung von Lösungsmitteln

Aether läßt sich von Wasserspuren durch Kochen mit Lithiumalanat, Tetrahydrofuran auch durch Kochen mit Natriumalanat, vollständig befreien. Andere Lösungsmittel, die indifferent gegen Alanate sind, diese aber nicht lösen, lassen sich ebenfalls, jedoch langsamer, entwässern. Enthält das Medium größere Wassermengen, so muß man das Alanat langsam zusetzen weil die Reaktionswärme beträchtlich ist und zur Entzündung des entstehenden Wasserstoffs sowie ggf. des Mediums führen kann. Im allgemeinen stehen für eine Vorentwässerung andere Methoden zur Verfügung. Im Falle des Tetrahydrofurans eignet sich hierfür besonders der Zusatz von festem Natriumhydroxyd, weil es zugleich das an der Luft entstehende Peroxyd zerstört<sup>25)</sup>.

Der folgende Versuch zeigt, daß sich in Tetrahydrofuran so lange kein Peroxyd bildet, als noch gelöstes Alanat vorliegt. Das Tetrahydrofuran-Hydroperoxyd ist gefürchtet,

weil es bei einer Konzentrierung zu Explosionen führen kann<sup>26, 66-68)</sup>.

Durch 20-stündiges Durchleiten von Sauerstoff durch Tetrahydrofuran bei 50 °C wurden 28 mg des Hydroperoxyds/cm<sup>3</sup> gebil-



det. Es setzte sich nach Gl. (24) mit einer Lösung von Lithiumalanat bei Raumtemperatur spontan unter Wasserstoffentwicklung um.

Während auch andere Hydroperoxyde mit Alanat-Lösung bei Raumtemperatur schnell reagieren, sind Dialkylperoxyde bekannt, die erst bei erhöhter Temperatur langsam reduziert werden<sup>69)</sup>. Da Aether die brauchbarsten Lösungsmittel für Alanate sind und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger stabile Peroxyde bilden, müssen diese vorher entfernt werden.

Eingegangen am 3. Februar 1961 [A 116]

<sup>25)</sup> H. Rein, Angew. Chem. 62, 120 [1950].

<sup>26)</sup> R. Criegee, ebenda 62, 120 [1950].

<sup>68)</sup> J. Schurz u. H. Stübchen, ebenda 68, 182 [1956].

<sup>69)</sup> G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 75, 5011 [1953].

## Zur Kenntnis neuer, wenig toxischer Insektizide auf der Basis von Phosphorsäureestern

Von Dr. G. SCHRADER

Aus dem Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Wuppertal-Elberfeld

Zahlreiche Versuche, die Molekel Methyl-Parathion so abzuwandeln, daß wenig giftige, aber insektizid wirksame Mittel entstehen, führten zum 4-Methylmercapto-3-methylphenyl-dimethyl-thiophosphat (Lebaycid®). Das entgiftende Prinzip (Einführung einer Methyl-Gruppe in o-Stellung zur Methylmercapto- oder zur Nitro-Gruppe) wird auf entsprechende N-Methylcarbamate übertragen.

### Lebaycid und andere Phosphorsäureester

Eine Veröffentlichung von Yoshihiko Nishizawa<sup>1)</sup> über mindertoxische insektizide Phosphorsäureester veranlaßt uns, unseren Entwicklungsstand auf diesem Gebiete bekanntzugeben. Ausgehend von dem im Handel befindlichen, durch seine geringe Warmblüter-Toxizität<sup>2)</sup> bekannten Thionophosphorsäureester (Chlorthion<sup>3)</sup>) versuchten wir, durch weitere Substitution eine Entgiftung bei gleichbleibender insektizider Wirkung zu erreichen. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über diese Versuche.

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Substitution des p-Nitrophenyl-Restes im Methyl-Parathion in der 3-Stellung durch Chlor zu einer wesentlichen Verminderung der Warmblüter-Toxizität unter Erhaltung der insektiziden Eigenschaften führt. Die weitere Substitution durch Chlor in der 5-Stellung (S 6426) bringt nur eine geringe Toxizitäts-Verbesserung bei gleichzeitigem weitgehenden Verlust der insektiziden Wirkung. Der Stellungsausch der Chlor- und Nitro-Gruppe im Isochlorthion ergibt gegen Chlorthion eine geringe Toxizitätsänderung bei völlig erhaltener insektizider Wirkung.

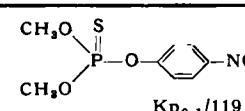
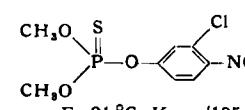
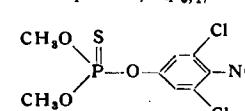
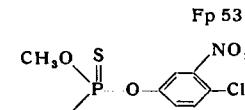
		$DL_{50}^{(4)}$ Ratte p.o. mg/kg	Myzus persicae
		Konz.	Abtöt.
Methyl-Parathion		12,5	0,0008 % 100 %
Chlorthion		625	0,001 % 100 %
S 6426 <sup>5)</sup>		750	0,1 % 100 %
Isochlorthion <sup>6)</sup>		500	0,0004 % 100 %

Tabelle 1

Ersetzt man im Methyl-Parathion die im Phenylkern p-ständige Nitro-Gruppe durch die Methylmercapto-Gruppe<sup>7)</sup> (S 784), dann gelangt man zu einem insektizid hochwirksamen Phosphorsäureester, der aber eine relativ

<sup>1)</sup> Bull. Agri. Chem. Soc. Japan 24, 744 [1960].  
<sup>2)</sup>  $DL_{50}$ , Ratte per os 625 mg/kg.  
<sup>3)</sup> O,O-Dimethyl-O-(3-chlor-4-nitrophenyl)-thionophosphat DBP. 921870, Erf. G. Schrader; vgl. Angew. Chem. 66, 265 [1954].  
<sup>4)</sup> Die toxischen Werte bestimmte Prof. Hecht im Toxikolog. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.  
<sup>5)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.  
<sup>6)</sup> O,O-Dimethyl-O-(4-chlor-3-nitrophenyl)-thionophosphat. DBP. 961352, Erf. G. Schrader u. R. Mersch.

<sup>7)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Belg. Patent 556009, Erf. G. Schrader u. E. Schegk.

hohe Warmblüter-Toxizität aufweist. Durch die Einführung einer Methyl-Gruppe in o-Stellung zur Methylmercapto-Gruppe<sup>9)</sup> kommen wir zu einem mindertoxischen, sehr wirksamen Insektizid mit lang anhaltender Residualwirkung, das inzwischen als Handelsprodukt unter der Bezeichnung Lebaycid<sup>9</sup>) bekannt geworden ist.

Wird eine zweite CH<sub>3</sub>-Gruppe in o-Stellung zur Methylmercapto-Gruppe eingeführt (G 347), dann sinkt die Warmblüter-Toxizität noch weiter ab. Die insektizide Wirkung geht erheblich zurück, während der Residualeffekt völlig verschwindet. Tabelle 2 bringt eine Übersicht über die geschilderten interessanten Beziehungen.

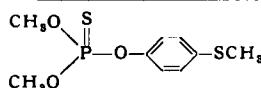
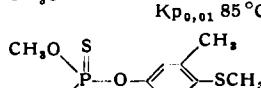
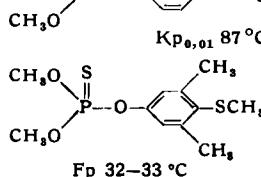
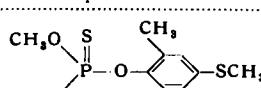
		Ratte p. o. DL <sub>50</sub> mg/kg	Residual-Wirkung <sup>11)</sup> <i>Aedes aegypti</i> 1 g Wirkst./m <sup>2</sup> Fläche geprüft nach 4 Wochen
S 784 <sup>10)</sup>		10	50 %
Lebaycid (S 1752)		250	100 %
G 347		1000	0
S 1454		500	0

Tabelle 2

Die beim Chlorthion gemachten Erfahrungen mit der entgiftenden Wirkung durch die Einführung von Chlor in die o-Stellung zur Nitro-Gruppe übertrugen wir nun auch auf die Lebaycid-Stoffklasse. An Stelle einer Methyl-Gruppe führten wir im Lebaycid ein Chlor<sup>12)</sup> ein (S 1749).

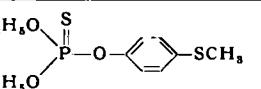
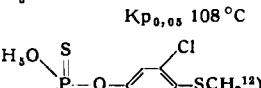
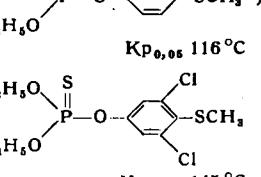
		Ratte p. o. DL <sub>50</sub> mg/kg	Myzus persicae <sup>13)</sup> Konz.	Abtöt.
S 753		10	0,01 %	100 %
S 1749		17	0,001 %	50 %
G 346		25	0,01 %	100 %

Tabelle 3

<sup>9)</sup> Vgl. G. Schrader: Die Entwicklung des Bayer-Präparates „S 1752“ Höfchen-Briefe 1/1960, S. 1–13.

<sup>10)</sup> H. F. Jung: A New Phosphoric Ester Residual Insecticide with a Low Order of Toxicity, Bull. org. mond. Santé 27, 215 [1959]; vgl. a. Farbenfabriken Bayer AG., Belg. Patent 579006, Erf. E. Schegk u. G. Schrader.

<sup>11)</sup> Vgl. Farbenfabriken Bayer AG., DAS 1063177 und DAS 1081863 Erf. K. Wedemeyer und D. Delfs.

<sup>12)</sup> Die Werte wurden von Dr. Küenthal u. Dr. Jung im Biologischen Institut der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, ermittelt.

<sup>13)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Belg. Pat. 579006, Erf. E. Schegk u. G. Schrader.

<sup>14)</sup> Die biologischen Werte ermittelte Prof. Unterstenhöfer im Biologischen Institut der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Da wir damit keine wesentliche entgiftende Wirkung erreichen konnten, führten wir ein zweites Chlor in die o-Stellung zur Methylmercapto-Gruppe ein (G 346). Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, konnten wir auch durch die Einführung eines zweiten Chlor-Atoms nur eine geringe Minderung der Giftigkeit erreichen.

Aus den Daten der Tabellen 2 und 3 geht klar hervor, daß eine oder zwei o-ständig zur SCH<sub>3</sub>-Gruppe stehende Methyl-Gruppen im Lebaycid ganz wesentlich entgiftend wirken, während ein oder zwei Chlor-Atome in o-Stellung zur SCH<sub>3</sub>-Gruppe diesen Effekt nur angedeutet bringen. Der Wirkungsmechanismus von Lebaycid und Chlorthion muß also wesentlich verschieden sein.

### Versuche über Konstitution und Wirkung

Um Material zu der Frage: Konstitution und Wirkung zu sammeln, führten wir im Methyl-Parathion eine Methyl-Gruppe<sup>14)</sup> in o-Stellung zur Nitro-Gruppe ein (S 5660). Wir erreichten durch diese Substitution eine wesentliche Entgiftung. Wenn die insektizide Wirkung beider Präparate den gleichen Wert erreichen soll, muß allerdings von S 5660 eine höhere Menge genommen werden. Die Einführung einer zweiten Methyl-Gruppe<sup>15)</sup> o-ständig zur NO<sub>2</sub>-Gruppe (S 6319) bringt wiederum eine wesentliche Entgiftung der Molekel, jedoch unter weitgehendem Verlust der insektiziden Wirkung.

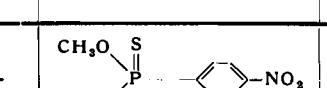
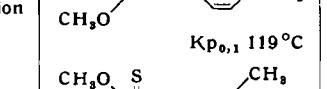
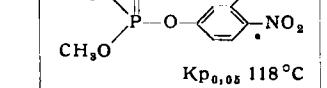
		Ratte p. o. DL <sub>50</sub> mg/kg	Myzus persicae
		Konz.	Abtöt.
Methyl-Parathion		12,5	0,0008 % 100 %
S 5660		250	0,004 % 100 %
S 6319		1000	0,1 % 40 %

Tabelle 4

Die Verbindung S 5660 ist wegen ihrer geringen Warmblüter-Toxizität interessant. Gegenüber Methyl-Parathion ist S 5660 hydrolytisch etwas beständiger.

	50-proz. Verselzung	
	sauer bei 100 °C	alkalisch bei 100 °C
Methyl-Parathion	12,7 h	5 min
S 5660	14 h	12 min

Tabelle 5. Hydrolyse von S 5660

Um zu sehen, wie sich eine Verschiebung der Methyl-Gruppe im S 5660 auswirkt, synthetisierten<sup>16)</sup> wir den Ester S 6315. Die Einführung der Methyl-Gruppe in m-Stellung zur Nitro-Gruppe bringt wiederum eine erhebliche Entgiftung. Allerdings geht mit dieser Entgiftung ein Teil der insektiziden Wirkung verloren. Während S 5660 ein

<sup>14)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

<sup>15)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

<sup>16)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

insektizides und akarizides Mittel ist, bleibt bei S 6315 — wie aus der Tabelle 6 hervorgeht — nur die insektizide Wirkung erhalten.

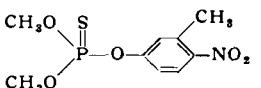
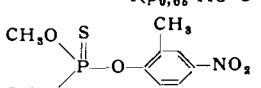
		Ratte p. o. $D_{L_{50}}$ mg/kg	<i>M. persicae</i>		<i>T. telarius</i>	
			Konz.	Abtöt.	Konz.	Abtöt.
S 5660		250	0,004 %	100 %	0,02 %	100 %
S 6315		1000	0,0001 %	100 %	0,1 %	0

Tabelle 6

Wird im S 5660 bzw. im S 6315 die Methyl-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe<sup>17)</sup> ersetzt, dann resultieren die Verbindungen S 7167 und S 1372. Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, ist S 7167 — bei guter insektizider Wirkung — toxisch, während das mindertoxische S 1372 in seiner insektiziden Wirkung durchweg mit einer Zehnerpotenz unter der Wirkung von Methyl-Parathion liegt.

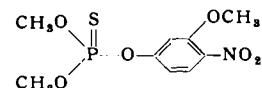
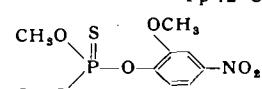
		Ratte p. o. $D_{L_{50}}$ mg/kg	<i>Myzus persicae</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 7167		50	0,001 %	100 %
S 1372		250	0,05 %	100 %

Tabelle 7

Wird im S 5660 die Methyl-Gruppe durch die Trifluormethyl-Gruppe<sup>18)</sup> ersetzt, dann entsteht eine Verbindung, die unter der Bezeichnung „Hoechst 2675“ als Versuchspräparat bekannt geworden ist. Die Trifluormethyl-Gruppe zeigt die gleiche entgiftende Wirkung wie die Methyl-Gruppe. Darüber hinaus bringt die Einführung der Trifluormethyl-Gruppe noch eine Steigerung der insektiziden Wirkung — besonders bei der Bekämpfung von Fliegen (*Musca domestica*) — wie Tabelle 8 zeigt.

Wenn in der Moleköl Methyl-Parathion die Nitro-Gruppe durch den Cyan-Rest<sup>19)</sup> ersetzt wird, dann gelangt man zu

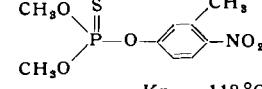
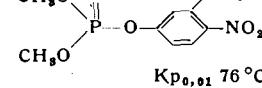
		Ratte p. o. $D_{L_{50}}$ mg/kg	<i>Musca domestica</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 5660		250	0,0008 %	90 %
Hoechst 2675		250	0,0001 %	100 %

Tabelle 8

<sup>17)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., DBP. 814152, Erf. G. Schrader; vgl. a. Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.  
<sup>18)</sup> Farbwirke Hoechst, DBP. 958968 v. 11. 11. 1954, Erf. O. Scherer, G. Stähler u. H. Frensch.  
<sup>19)</sup> Vgl. G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. Monographie Nr. 62, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr., 1952, S. 59.

der Verbindung S 3536. Der Ester S 3536 zeigt bei geringer Warmblüter-Toxizität eine mittlere insektizide Wirkung. Die Einführung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe in o- oder m-Stellung<sup>20)</sup>

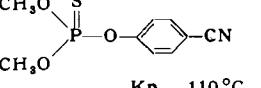
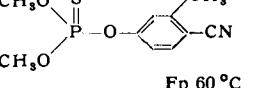
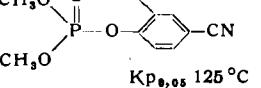
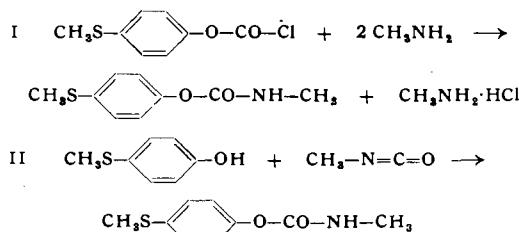
		Ratte p. o. $D_{L_{50}}$ mg/kg	<i>Myzus persicae</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 3536		400	0,01 %	100 %
		25	0,01 %	100 %
		2500	0,01 %	40 %

Tabelle 9

### p-Methylmercapto-N-methylcarbamate

Das Studium der angeführten Thionophosphorsäureester hat ergeben, daß es durchaus möglich ist, durch geeignete Substitution einzelne Verbindungen so abzuwandeln, daß mindertoxische, in der Praxis brauchbare Insektizide entstehen.

Es schien uns interessant, die gewonnenen Erfahrungen auf eine Verbindungsklasse zu übertragen, die hinsichtlich ihrer cholinergischen Wirkung<sup>21)</sup> den Phosphorsäureestern nahe steht. Wir wählten für unsere Versuche die N-Methylcarbamate des p-Methylmercaptophenols<sup>22)</sup>. Das p-Methylmercaptophenol läßt sich entweder über den Chlorameisensäureester (I) oder über Methylisocyanat (II) in das N-Methylcarbamat umwandeln:



<sup>20)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

<sup>21)</sup> H. Gysin, Chimia 8, 221 [1954].

<sup>22)</sup> Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

		Rate p: o. $D_L^{50}$ mg/kg	Plutella maculipennis Konz.	Abtöt.
S 2614	<chem>CH3S-c1ccc(OCC(=O)NCH3)cc1</chem> Fp 88 °C	750	0,1 %	0
S 2758	<chem>CH3S-c1ccc(OCC(=O)NCH3)cc1</chem> Fp 72 °C	50	0,1 %	100 %
H 321	<chem>CH3S-c1ccc(OCC(=O)NCH3)cc1</chem> Fp 119 °C	100	0,01 %	100 %

Tabelle 10

Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, nimmt die insektizide Wirkung der p-Methylmercapto-N-methylcarbamate — auch gegen fressende Insekten, wie z. B. Raupen — mit der Einführung von ein oder zwei Methyl-Gruppen zu. In diesem Falle zeigt die Einführung keine entgiftende Wirkung.

Die Versuche zeigen, daß trotz eines erheblichen Aufwandes an experimenteller Arbeit neben dem insektiziden Thionophosphorsäureester Lebaycid kein gleichwertiges Produkt in der E 605®-Reihe gefunden werden konnte. Andererseits geht aus den Arbeiten aber auch hervor, daß wir zur Zeit weder in der Phosphorsäureester- noch in der Carbamat-Reihe hinsichtlich Konstitution und Wirkung eine bestimmte Beziehung aufstellen können.

Eingegangen am 15. Februar 1961 [A 131]

## Trimere Aldoketene

Von Dr. E. ENK und Dr. H. SPES

Forschungslaboratorium der Wacker-Chemie G.m.b.H., Werk Burghausen

Während das Keten bei der Polymerisation ein einheitliches Dimeres ergibt, führt die kontinuierliche Polymerisation der Aldoketene zu neuen, einheitlichen, trimeren Verbindungen. Daneben entstehen nur geringe Mengen dimerer Produkte mit einer dem Diketen analogen Struktur. Auf Grund der Bildungsweise, der Abbaureaktionen und des Vergleichs der IR-Spektren der di- und trimeren Aldoketene konnte für letztere die Struktur von Dialkyl-cyclobutenolonacylaten bewiesen werden. Als Zwischenstufe treten dimere Aldoketene mit Dialkyl-cyclobutenolon-Struktur auf, was durch ihre Reaktion mit Keten und Diäthylketen bewiesen wurde, die gemischte Trimere ergibt. Zur Trimerisation sind lediglich die Aldoketene befähigt.

### I. Einleitung

Die Polymerisationsfreudigkeit der Ketene ist seit der Entdeckung dieser Körperlasse durch H. Staudinger<sup>1)</sup> bekannt. Die Polymerisation führt überwiegend zu dimeren Produkten, deren Struktur von der Art des Ketens abhängt. Maßgebend für die Konstitution des Dimeren ist die Anzahl der Substituenten des Ketens. So liefert der Grundkörper — das unsubstituierte Keten — ein strukturell anderes Dimeres als die disubstituierten Ketene — die Ketoketene. Die Polymerisation der monosubstituierten Ketene — der Aldoketene — führt neben-einander zu verschiedenen Dimeren<sup>2)</sup>, von denen das eine mit Sicherheit als strukturell gleichartig mit dem Dimeren des Ketens angesehen werden kann; das zweite Dimere verhält sich dagegen in mancher Hinsicht anders als das Ketoketen-Dimere.

Die Strukturzuordnung für diese Dimeren wurde dadurch erschwert, daß allein für das Diketen fünf Strukturen in die engere Wahl gezogen werden mußten (I—V, R=H)<sup>3)</sup>.

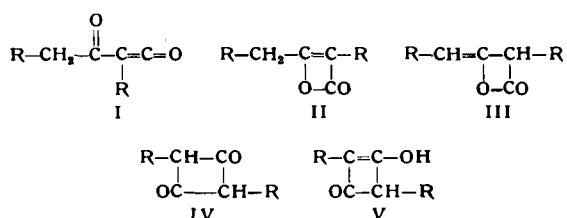
Da viele Reaktionen des Diketens durch mehrere Strukturen beschrieben werden konnten, war eine definitive Strukturaufklärung von chemischer Seite allein kaum zu erwarten.

Erst in neuerer Zeit gelang es, teils mit Hilfe physikalisch-chemischer und physikalischer Methoden, den einzelnen Dimeren bestimmte Strukturen zuzuordnen.

So kann für Diketen, das einzige Dimere des Ketens, auf Grund der in Tabelle 1 angeführten Methoden die Struktur III (R=H) als gesichert angesehen werden.

	spricht für Formel (R=H)	spricht gegen Formel (R=H)
Ozonolyse <sup>4)</sup> .....	III	I, II,
Pyrolyse zu Allen <sup>5)</sup> .....	III	I, II,
Halogenierung in Allylstellung <sup>6)</sup> .....	III	I, II,
Dipolmoment <sup>7)</sup> .....	I, II, III	V
Raman-Spektrum <sup>8)</sup> .....	I, III	II,
IR-Spektrum <sup>9)</sup> .....	II $\rightleftharpoons$ III (evtl. IV)	I,
Röntgenograph. Unters. <sup>10)</sup> ...	III	I, II,
Massenspektrograph. Unters. <sup>11)</sup> .....	III	
$CH_3OD$ -Methode <sup>12)</sup> .....	III	I, II, I $\rightleftharpoons$ III, II $\rightleftharpoons$ III, IV $\rightleftharpoons$ V
Elektronenbeugung <sup>13)</sup> .....	III	I, II,
Protonenmagnet. Resonanzspektrum <sup>14)</sup> .....	III	IV, V
UV-Spektrum <sup>15)</sup> .....	III	II

Tabelle 1. Strukturbestimmung des Diketens

<sup>1)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsc. chem. Ges. 38, 1735 [1905].<sup>2)</sup> H. Staudinger, ebenda 44, 533 [1911].<sup>3)</sup> Vgl. Organic Reactions, Bd. III, S. 127, John Wiley & Sons, Inc., New York 1949. J. D. Roberts, R. Armstrong, R. F. Trimble u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. 71, 843 [1949].<sup>4)</sup> C. D. Hurd u. C. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 72, 1461 [1950].<sup>5)</sup> J. T. Fitzpatrick, ebenda 69, 2236 [1947].<sup>6)</sup> A. T. Blomquist u. F. H. Baldwin, ebenda 70, 29 [1948].<sup>7)</sup> P. F. Oesper u. C. P. Smyth, ebenda 64, 768 [1942]; E. C. Hurd u. C. P. Smyth, ebenda 65, 89 [1943].<sup>8)</sup> H. J. Taufen u. M. J. Murray, ebenda 67, 754 [1945].<sup>9)</sup> F. A. Miller u. S. D. Koch, ebenda 70, 1890 [1948].<sup>10)</sup> L. Katz u. W. N. Lipscomb, J. org. Chemistry 17, 515 [1952].<sup>11)</sup> F. A. Long u. L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 75, 2837 [1953].<sup>12)</sup> J. R. Johnson u. V. J. Shiner jr., ebenda 75, 1350 [1953].<sup>13)</sup> J. Bregman u. S. H. Bauer, ebenda 77, 1955 [1955].<sup>14)</sup> P. T. Ford u. R. E. Richards, Discuss. Faraday Soc. 19, 193 [1955]; A. R. Bader, H. S. Gutowsky, G. A. Williams u. P. E. Yankwich, J. Amer. chem. Soc. 78, 2385 [1956].<sup>15)</sup> W. Cleve, Angew. Chem. 68, 157 [1956].