

g) Erzeugung von Wasserstoff

LiAlH_4 enthält 21 Gew.-% H, NaAlH_4 15 Gew.-% H. Bei der Einwirkung von Wasser entstehen die doppelten Gewichtsmengen Wasserstoff, s. Gl. (17).

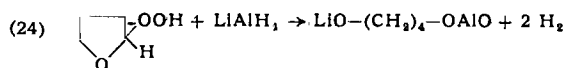
h) Reinigung von Lösungsmitteln

Äther 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 zerstört⁸⁵⁾.

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^{25, 66-68)}.

Durch 20-stündiges Durchleiten von Sauerstoff durch Tetrahydrofuran bei 50 °C wurden 28 mg des Hydroperoxyds/cm³ gebildet.



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 werden⁶⁹⁾. Da Äther 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]

⁶⁶⁾ H. Rein, Angew. Chem. 62, 120 [1950].

⁶⁷⁾ R. Criegee, ebenda 62, 120 [1950].

⁶⁸⁾ J. Schurz u. H. Stübchen, ebenda 68, 182 [1956].

⁶⁹⁾ 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-dimethylthiophosphat (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 Nishizawa¹⁾ über mindertoxische insektizide Phosphorsäureester veranlaßt uns, unseren Entwicklungsstand auf diesem Gebiete bekanntzugeben. Ausgehend von dem im Handel befindlichen, durch seine geringe Warmblüter-Toxizität²⁾ bekannten Thionophosphorsäureester *Chlorthion³⁾ 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 6426⁴⁾) bringt nur eine geringe Toxizitäts-Verbesserung bei gleichzeitigem weitgehendem Verlust der insektiziden Wirkung. Der Stellungsaustausch der Chlor- und Nitro-Gruppe im Isochlorthion ergibt gegen Chlorthion eine geringe Toxizitätsänderung bei völlig erhaltener insektizider Wirkung.

¹⁾ Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 24, 744 [1960].

²⁾ DL₅₀ Ratte per os 625 mg/kg.

³⁾ O,O-Dimethyl-O-(3-chlor-4-nitrophenyl)-thionophosphat DBP. 921 870, Erf. G. Schrader; vgl. Angew. Chem. 66, 265 [1954].

⁴⁾ Die toxischen Werte bestimmte Prof. Hecht im Toxikolog. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.

⁵⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

⁶⁾ O,O-Dimethyl-O-(4-chlor-3-nitrophenyl)-thionophosphat. DBP. 961 352, Erf. G. Schrader u. R. Mersch.

		DL ₅₀ ⁶⁾ Ratte p.o. mg/kg	Myzus persicae	
			Konz.	Abtöt.
Methyl-Parathion	 Kp _{0,1} /119 °C	12,5	0,0008 %	100 %
Chlorthion	 Fp 21 °C; Kp _{0,1} /125 °C	625	0,001 %	100 %
S 6426 ⁵⁾	 Fp 53 °C	750	0,1 %	100 %
Isochlorthion ⁶⁾	 Kp _{0,05} /122 °C	500	0,0004 %	100 %

Tabelle 1

Ersetzt man im Methyl-Parathion die im Phenylkern p-ständige Nitro-Gruppe durch die Methylmercapto-Gruppe⁷⁾ (S 784), dann gelangt man zu einem insektizid hochwirksamen Phosphorsäureester, der aber eine relativ

⁷⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Belg. Patent 556 009, Erf. G. Schrader u. E. Schegk.

hohe Warmblüter-Toxizität aufweist. Durch die Einführung einer Methyl-Gruppe in o-Stellung zur Methylmercapto-Gruppe⁹⁾ kommen wir zu einem mindertoxischen, sehr wirksamen Insektizid mit lang anhaltender Residualwirkung, das inzwischen als Handelsprodukt unter der Bezeichnung Lebaycid⁹⁾ bekannt geworden ist.

Wird eine zweite CH₃-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.

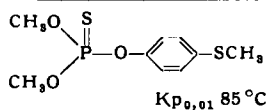
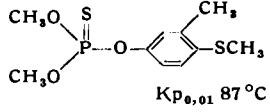
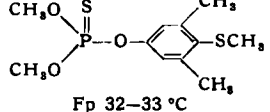
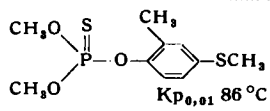
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	Residual- Wirkung ¹¹⁾ <i>Aedes aegypti</i> 1 g Wirkst./m ² Fläche geprüft nach 4 Wochen
S 784 ¹⁰⁾	 Kp _{0,01} 85 °C	10	50 %
Lebaycid (S 1752)	 Kp _{0,01} 87 °C	250	100 %
G 347	 Fp 32–33 °C	1000	0
S 1454	 Kp _{0,01} 86 °C	500	0

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 Chlor¹²⁾ ein (S 1749).

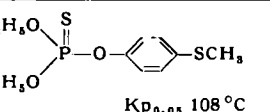
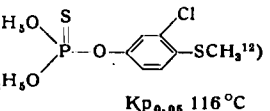
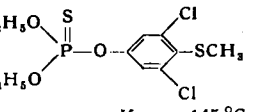
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Myzus persicae</i> ¹³⁾	
			Konz.	Abtöt.
S 753	 Kp _{0,05} 108 °C	10	0,01 %	100 %
S 1749	 Kp _{0,05} 116 °C	17	0,001 %	50 %
G 346	 Kp _{0,01} 145 °C	25	0,01 %	100 %

Tabelle 3

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

¹⁰⁾ 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.

¹¹⁾ Vgl. Farbenfabriken Bayer AG., DAS 1063 177 und DAS 1051 863 Erf. K. Wedemeyer und D. Delfs.

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

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

¹⁴⁾ 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 SCH₃-Gruppe stehende Methyl-Gruppen im Lebaycid ganz wesentlich entgiftend wirken, während ein oder zwei Chlor-Atome in o-Stellung zur SCH₃-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-Gruppe¹⁴⁾ 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-Gruppe¹⁵⁾ o-ständig zur NO₂-Gruppe (S 6319) bringt wiederum eine wesentliche Entgiftung der Molekel, jedoch unter weitgehendem Verlust der insektiziden Wirkung.

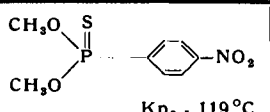
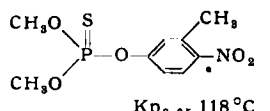
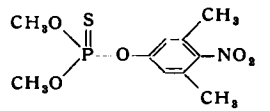
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Myzus persicae</i>	
			Konz.	Abtöt.
Methyl- Parathion	 Kp _{0,1} 119 °C	12,5	0,0008 %	100 %
S 5660	 Kp _{0,05} 118 °C	250	0,004 %	100 %
S 6319	 Fp 24–25 °C	1000	0,1 %	40 %

Tabelle 4

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

	50-proz. Verseifung	
	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, synthetisierten¹⁶⁾ 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

¹⁴⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

¹⁵⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

¹⁶⁾ 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.

der Verbindung S 3536. Der Ester S 3536 zeigt bei geringer Warmblüter-Toxizität eine mittlere insektizide Wirkung. Die Einführung einer CH_3 -Gruppe in o- oder m-Stellung²⁰⁾

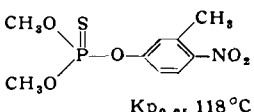
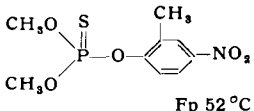
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>M. persicae</i>		<i>T. telarius</i>	
			Konz.	Abtöt.	Konz.	Abtöt.
S 5660	 Kp _{0,05} 118 °C	250	0,004 %	100 %	0,02 %	100 %
S 6315	 Fp 52 °C	1000	0,0001 %	100 %	0,1 %	0

Tabelle 6

Wird im S 5660 bzw. im S 6315 die Methyl-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe¹⁷⁾ 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.

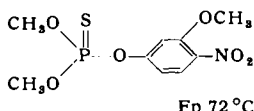
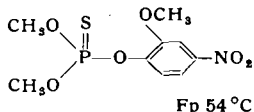
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Myzus persicae</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 7167	 Fp 72 °C	50	0,001 %	100 %
S 1372	 Fp 54 °C	250	0,05 %	100 %

Tabelle 7

Wird im S 5660 die Methyl-Gruppe durch die Trifluormethyl-Gruppe¹⁸⁾ 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 Molekel Methyl-Parathion die Nitro-Gruppe durch den Cyan-Rest¹⁹⁾ ersetzt wird, dann gelangt man zu

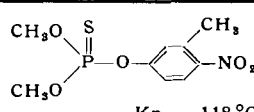
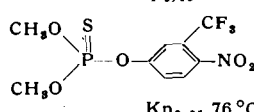
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Musca domestica</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 5660	 Kp _{0,05} 118 °C	250	0,0008 %	90 %
Hoechst 2675	 Kp _{0,01} 76 °C	250	0,0001 %	100 %

Tabelle 8

¹⁷⁾ Farbenfabriken Bayer AG., DBP. 814 152, Erf. G. Schrader; vgl. a. Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

¹⁸⁾ Farbwerke Hoechst, DBP. 958 968 v. 11. 11. 1954, Erf. O. Scherer, G. Stähler u. H. Frensch.

¹⁹⁾ 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.

zur Cyan-Gruppe verändert die Toxizität ganz erheblich. Während die o-ständige Methyl-Gruppe eine wesentliche Erhöhung der Toxizität ergibt, führt die m-ständige CH_3 -Gruppe zu einer sehr starken Entgiftung. Eine Übersicht über diese Beziehungen vermittelt die Tabelle 9.

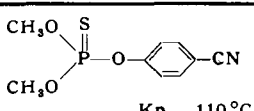
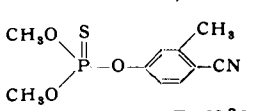
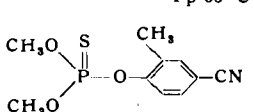
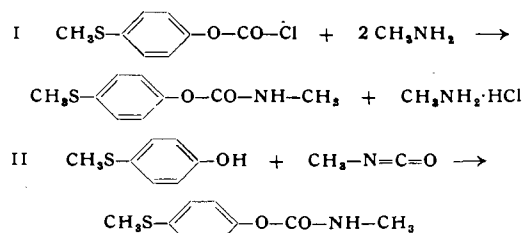
		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Myzus persicae</i>	
			Konz.	Abtöt.
S 3536	 Kp _{0,1} 110 °C	400	0,01 %	100 %
	 Fp 60 °C	25	0,01 %	100 %
	 Kp _{0,05} 125 °C	2500	0,01 %	40 %

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 Wirkung²¹⁾ den Phosphorsäureestern nahe steht. Wir wählten für unsere Versuche die N-Methylcarbamate des p-Methylmercaptophenols²²⁾. Das p-Methylmercaptophenol läßt sich entweder über den Chlorameisensäureester (I) oder über Methylisocyanat (II) in das N-Methylcarbamat umwandeln:



²⁰⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

²¹⁾ H. Gysin, Chimia 8, 221 [1954].

²²⁾ Farbenfabriken Bayer AG., Patent angem.

		Ratte p. o. DL ₅₀ mg/kg	<i>Plutella maculipennis</i> Konz.	Abtöt.
S 2614	<chem>CH3S-C6H4-O-CO-NH-CH3</chem> Fp 88 °C	750	0,1 %	0
S 2758	<chem>CH3S-C6H3(CH3)-O-CO-NH-CH3</chem> Fp 72 °C	50	0,1 %	100 %
H 321	<chem>CH3S-C6H2(CH3)2-O-CO-NH-CH3</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 Körperklasse durch H. Staudinger¹⁾ 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 Dimeren²⁾, 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)³⁾.

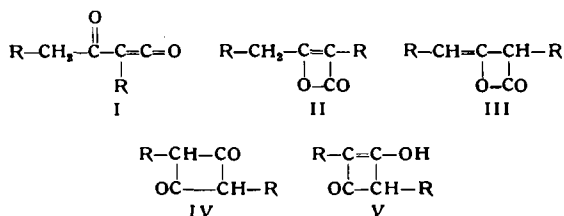
Da viele Reaktionen des Diketens durch mehrere Strukturen beschrieben werden konnten, war eine definitive Strukturaufklärung von chemischer Seite allein kaum zu erwarten.

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 ⁴⁾	III	I, II, IV, V
Pyrolyse zu Allen ⁵⁾	III	I, II, IV, V
Halogenierung in Allylstellung ⁶⁾	III	I, II, IV, V
Dipolmoment ⁷⁾	I, II, III V	IV
Raman-Spektrum ⁸⁾	I, III	II, IV, V
IR-Spektrum ⁹⁾	II \neq III (evtl. IV)	I, V
Röntgenograph. Unters. ¹⁰⁾	III	I, II, IV, V
Massenspektrograph. Unters. ¹¹⁾	III	
CH ₃ OD-Methode ¹²⁾	III	I, II, I \neq III, II \neq III, IV \neq V
Elektronenbeugung ¹³⁾	III	I, II, IV, V
Protonenmagnet. Resonanzspektrum ¹⁴⁾	III	IV, V
UV-Spektrum ¹⁵⁾	III	II

Tabelle 1. Strukturbestimmung des Diketens



¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1735 [1905].

²⁾ H. Staudinger, ebenda 44, 533 [1911].

³⁾ 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].

⁴⁾ C. D. Hurd u. C. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 72, 1461 [1950].

⁵⁾ J. T. Fitzpatrick, ebenda 69, 2236 [1947].

⁶⁾ A. T. Blomquist u. F. H. Baldwin, ebenda 70, 29 [1948].

⁷⁾ P. F. Oesper u. C. P. Smyth, ebenda 64, 768 [1942]; E. C. Hurd u. C. P. Smyth, ebenda 65, 89 [1943].

⁸⁾ H. J. Taufen u. M. J. Murray, ebenda 67, 754 [1945].

⁹⁾ F. A. Miller u. S. D. Koch, ebenda 70, 1890 [1948].

¹⁰⁾ L. Katz u. W. N. Lipscomb, J. org. Chemistry 17, 515 [1952].

¹¹⁾ F. A. Long u. L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 75, 2837 [1953].

¹²⁾ J. R. Johnson u. V. J. Shiner Jr., ebenda 75, 1350 [1953].

¹³⁾ J. Bregman u. S. H. Bauer, ebenda 77, 1955 [1955].

¹⁴⁾ 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].

¹⁵⁾ W. Cleve, Angew. Chem. 68, 157 [1956].