

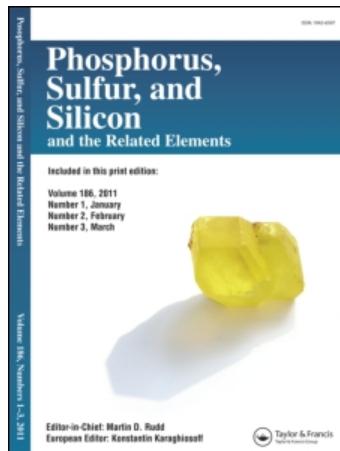
This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 72

Ludwig Maier^a; M. J. Smith^b

^a Agrochemicals Division, Ciba-Geigy Ltd., Basel, Switzerland ^b Central Research, Ciba-Geigy Plastics and Additives Company, Manchester, England

To cite this Article Maier, Ludwig and Smith, M. J.(1980) 'ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 72', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 1, 67 – 71

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078163

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078163>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ORGANISCHE PHOSPHORVERBINDUNGEN 72

Herstellung und Eigenschaften von Bis(N-hydroxycarbonylmethylamino-methyl)phosphinsäure, $(HO_2CCH_2NHCH_2)_2P(O)OH$, und Derivaten¹

LUDWIG MAIER[†]

Ciba-Geigy Ltd., Agrochemicals Division, 4002 Basel, Switzerland

und

M. J. SMITH

Central Research, Ciba-Geigy Plastics and Additives Company, Manchester, England

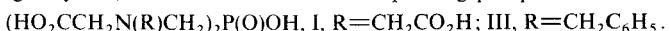
(Received May 14, 1979)

Die Umsetzung von Iminodiessigsäure und Benzylglycin mit Formaldehyd und Unterphosphoriger Säure in stark saurer Lösung führt in guten Ausbeuten zur Bildung der entsprechenden Phosphinsäuren,



Versuche, Bis(N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure, $(HO_2CCH_2NHCH_2)_2P(O)OH$ (IV), durch Oxidation von I herzustellen, misslangen. Dagegen konnte IV durch Debenzylierung von III mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd/C als Katalysator als kristalliner Festkörper vom Schmp. 279-282°C (Zers.) in Ausbeuten von 60-80% gewonnen werden. Die Herstellung und Eigenschaften mehrerer Salze und Carbonsäureester von IV werden mitgeteilt. Die Säure IV und einige Derivate davon zeigen kontaktherbizide und pflanzenwachstumsregulierende Wirkung.

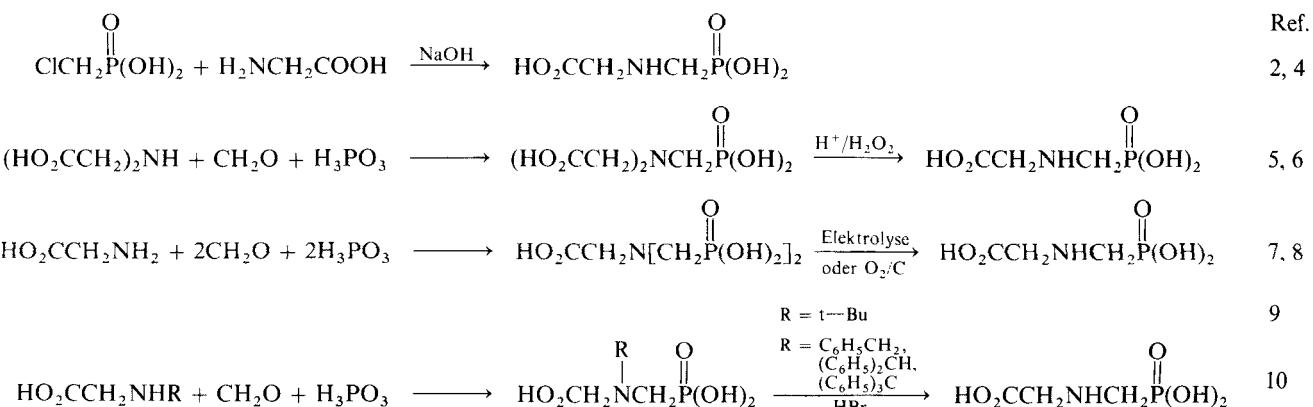
The reaction of iminodiacetic acid and of benzylglycine with formaldehyde and hypophosphorous acid in strongly acidic solution leads, in good yields, to the formation of the corresponding phosphinic acids.



Attempts to oxidize I to bis(N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinic acid, $(HO_2CCH_2NHCH_2)_2P(O)OH$ (IV), failed. However, IV could be obtained by debenzylation of III with hydrogen in the presence of Pd/C as a catalyst as a crystalline solid, m.p. 279-282°C (dec.) in 60-80% yield. The preparation and properties of several salts and carbonic acid esters of IV are reported. The acid IV and some of its derivatives exhibit contact herbicidal and plant growth regulating properties.

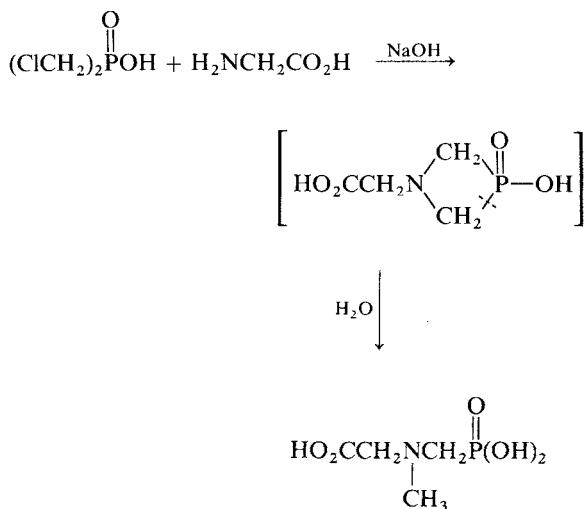
In den vergangenen 10 Jahren wurden die N-Phosphonomethylglycine eingehend untersucht, da einige dieser Verbindungen, wie z.B. das Glyphosphate $HO_2CCH_2NHCH_2P(O)(OH)_2$ ² und Glyphosphine $HO_2CCH_2N[CH_2P(O)(OH)_2]_2$ ³

herbizide bzw. wachstumsregulierende Eigenschaften besitzen. Für die Herstellung diester Verbindungen wurden mehrere Verfahren entwickelt,⁴ z.B.

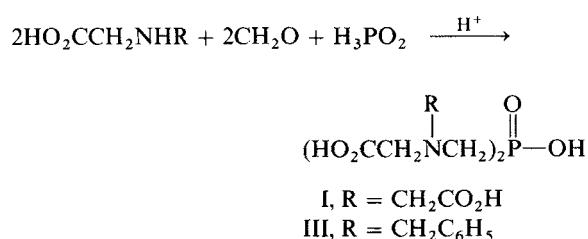


[†] Prof. Dr. K. Issleib in freundschaftlicher Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

Versuche, *Bis*(N-hydroxycarbonylmethyl-amino-methyl)phosphinsäure auf ähnlichem Wege herzustellen, schlugen fehl. So wurde bei der Umsetzung von *Bis*(chlormethyl)phosphinsäure mit Glycin in Gegenwart von Natronlauge nicht obige Phosphinsäure, sondern N-Methyl-N-phosphonomethylglycin erhalten.¹¹ Die Bildung dieser Phosphonsäure kann durch die Hydrolyse des intermediär gebildeten Vierringes erklärt werden.¹¹

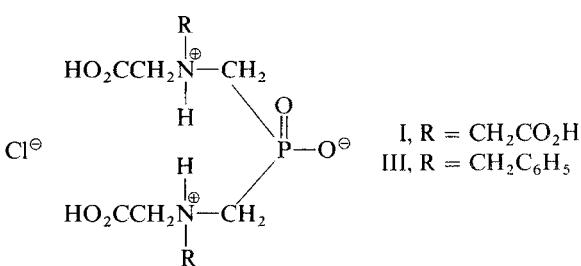


Vor einiger Zeit berichteten wir, dass Unterphosphorige Säure mit Formalin und sekundären Aminen in stark saurer Lösung zu den *Bis*(dialkylaminomethyl)phosphinsäuren reagiert.¹² Wie wir jetzt fanden, lässt sich diese Reaktion auch auf funktionell substituierte Amine übertragen. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es notwendig, die Reaktion zur Vermeidung von Oxidationen unter Sauerstoffausschluss durchzuführen und den pH der Lösung unter 1 zu halten. Unter den gleichen Bedingungen reagieren auch Phosphonige Säuren zu den entsprechenden Phosphinsäuren.¹³ Beide

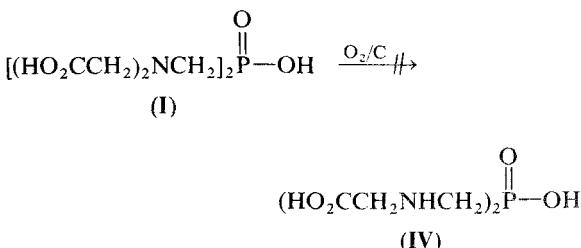


Säuren fallen als Monohydrochloride an. Offensichtlich ist nur das Phosphinsäureproton sauer genug, ein Betain zu bilden. Der zweite Aminstickstoff wird durch HCl protoniert, was zu folgender

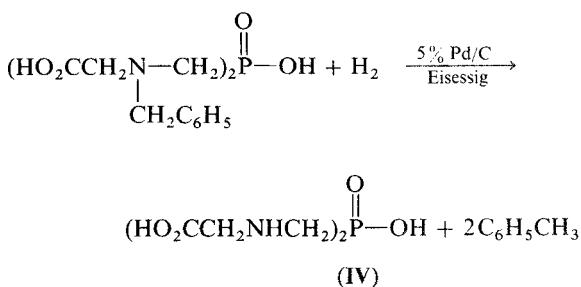
Struktur führt:



Versuche, die Verbindung (I) analog der von Hershman beschriebenen Methode⁷ zur entsprechenden *Bis*(N-hydroxycarbonylmethylamino-methyl)phosphinsäure zu oxidieren, waren nicht erfolgreich. Bei Behandlung von (I) mit O₂ bei 2–3 atü und 90–110°C in Gegenwart von Aktivkohle als Katalysator wurden Gemische erhalten, in denen sich nur Spuren der entsprechenden Phosphinsäure befanden (nachgewiesen durch ³¹P-NMR Spektroskopie).



Dagegen wurde gefunden, dass sich das N-Benzylderivat (III) mit Wasserstoff in Gegenwart von 5% Pd auf Kohle als Katalysator in H₂O/Eisessig oder H₂/O Aethanol bei Raumtemperatur und Normaldruck in guter Ausbeute zu (IV) debenzylieren lässt.



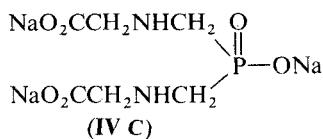
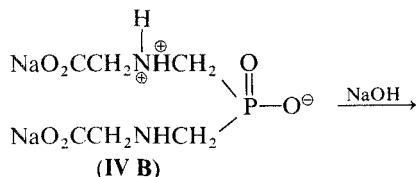
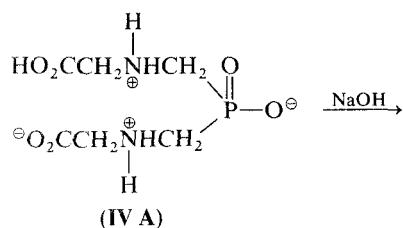
Die Säure fällt als kristalliner, farbloser Festkörper mit hohem Zersetzungspunkt an. Sie lässt sich mit 0.1 N-Tetramethylammonium-hydroxyd (TMAH)-Lösung in Wasser als zweibasige Säure mit zwei Potentialsprüngen titrieren. Der dritte Sprung ist sehr schwach und nicht auswertbar

TABELLE I

pH-Abhängigkeit der ^{31}P -chemischen Verschiebung von $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (IV) in wässriger Lösung

pH	1	2	3	4	5	6
^{31}P -chemische Verschiebung in ppm (85% H_3PO_4 als Ref. [†])	+16.5	+17.04	+17.14	+17.49	+18.19	+20.56
pH	7	8	9	10	11	
^{31}P -chemische Verschiebung in ppm	+23.02	+23.22	+32.22	+32.57	+32.07	

[$\text{pK}_1 < 2$; $\text{pK}_2 6.8$; $\text{pK}_3 \sim 9.4$]. Es ist anzunehmen, dass die Säure die Struktur eines Betains besitzt.



Daraufhin deutet auch die starke pH-Abhängigkeit der ^{31}P -chemischen Verchiebung (Tabelle I).[†] Die reine Säure (IV A) in Wasser gelöst zeigt einen pH von 3 und eine ^{31}P -chemische Verschiebung von +17.14 ppm. Beim pH 7 (eingestellt mit NaOH) wird offensichtlich das Monobetain (IV B) mit einer ^{31}P -chemischen Verschiebung von +23.02 ppm gebildet, und beim pH 9 liegt das Trianion (IV C) mit einer ^{31}P -chemischen Verschiebung von +32.22 ppm vor. Die Säure und einige Derivate davon zeigen kontaktherbizide und pflanzenwachstumsregulierende Wirkung.¹⁴

[†] Die δ Werte sind negativ bei höherem und positiv bei tieferem Feld als die Referenz.

Wir danken dem Physikalischen Zentrum der Ciba-Geigy AG für die analytischen und spektroskopischen Daten und Herrn H. Spörri für experimentelle Mitarbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -NMR Spektren wurden mit einem Varian EM 370 und die ^{31}P -NMR Spektren mit einem Bruker Elektrospin WP 90 Spektrometer aufgenommen.

1 *Bis[di(-N-hydroxycarbonylmethyl)-aminomethyl]-phosphinsäure-Hydrochlorid, $[(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (I)*

Eine Mischung aus 13.2 g (0.1 Mol) einer 50%-igen Lösung H_3PO_4 , 26.6 g (0.2 Mol) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ und 20 ml (0.11 Mol) conc. HCl wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und dann innerhalb von 2 Std. 32.4 g (0.4 Mol, 37%-ig) Formaldehydlösung zugetropft. Nach weiteren zwei Stunden Kochen unter Rückfluss scheidet sich ein farbloser Feststoff ab. Die Mischung wird zur Trockene eingedampft, mit verdünnter HCl und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet. Man erhält 21.8 g (55.6%) I vom Schmp. 203–205°C. Titration von I mit 0.1 N TMAH-Lösung in Wasser gibt zwei Potentialsprünge, 1. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 109 (ber. für 3 Aquiv. 109.56); 2. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 86 (ber. für 4 Aquiv. 82.15). ^1H -NMR (in D_2O): δ 3.65 (d, J_{PC_H} 10 Hz, 4H, CH_2P); 4.31 (s, 8H, CH_2N); 4.8 (s, OH, NH) [ppm]. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P} \cdot \text{HCl}$ (392.68)
Ber.: C 30.59, H 4.62, N 7.13%
Gef.: C 29.8, H 4.9, N 7.2%

2 *Bis[di(-N-hydroxycarbonylmethyl)-aminomethyl]-phosphinsäure-Hydrat (II) $[(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)*

9.292 g des Salzes I, gelöst in destilliertem Wasser, wird mit 1N NaOH Lösung (22.9 ml) titriert. Die Lösung wird filtriert und dann auf etwa 20 ml eingedampft und stehen gelassen. Der abgeschiedene Festkörper wird abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Durch Konzentration des Filtrates werden weitere Kristalle von II erhalten. Ausbeute 7.7 g (87.5%) II vom Schmp. 191–194°C (Zers.) und nach Umkristallisation, Schmp.

209°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (in D_2O): δ 3.53 (d, J_{PCH} 10 Hz, 4H, CH_2P); 4.1 (s, 8H, CH_2N); 4.6 (s, OH, H_2O) [ppm].
 $^{31}\text{P-NMR}$ (in D_2O) +35.24 ppm (Tri-Na-Salz).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (374.36)
Ber.: C 32.13, H 5.12, N 7.48, P 8.27%
Gef.: C 32.51, H 5.24, N 7.66, P 8.10%

3 Bis(N-benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)-phosphinsäure-Hydrochlorid, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{HO}_2\text{CCH}_2)\text{NCH}_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (III)

Eine Mischung aus 38.3 g (0.18 Mol) N-Benzylglycinhydrochlorid,¹⁵ 12.54 g (0.095 Mol) 50%-ige H_3PO_2 -Lösung in Wasser und 200 ml (2 Mol) konz. HCl wird unter Röhren solange zum Rückfluss erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann werden innert 30 Minuten 60.03 g 38%-ige wässrige Formaldehydlösung (0.76 Mol) zugetropft (vierfacher Uberschuss) und weiterhin 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach 14 Stunden Stehen bei 20°C wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt, 2 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung kleiner Mengen Benzyl-glycin-hydrochlorid wird das Produkt in 250 ml Ethanol aufgekocht und heiß filtriert. Als Rückstand erhält man nach dem Trocknen 29.5 g (67.9%) rein weisses III vom Schmp. 211–214°C (Zers.). Diese Säure ist löslich in Wasser, Wasser-Ethanol und Wasser-Methanol, unlöslich in abs. Ethanol und Dimethylsulfoxid. Titration von III mit 0.1N TMAH-Lösung in Wasser gibt zwei Potentialsprünge, 1. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 235 (ber. für 2 Aequiv. 230); 2. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 158 (ber. für 3 Aequiv. 153.2). IR (in KBr) Banden bei: 2.9 (OH), 3.35 (C_6H_5) und 8.5 (P=O) ($\mu\mu$). $^1\text{H-NMR}$ (in D_2O): δ 3.5 (d, J_{PCH} 9.4 Hz, 4H, CH_2P); 4.14 (s, 4H, CH_2N); 4.63 (s, 4H, CH_2Ph); 4.7 (s, OH); 7.53 (m, 10H, C_6H_5) [ppm]. $^{31}\text{P-NMR}$ (in D_2O) +15.03 ppm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}\cdot\text{HCl}\cdot0.2\text{ H}_2\text{O}$ (460.47)
Ber.: C 52.12, H 5.78, N 6.08, Cl 7.70, P 6.73, H_2O 0.78%
Gef.: C 52.0, H 5.8, N 6.2, Cl 7.8, P 6.7, H_2O 0.8%

4 Bis(N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure, $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (IV)

8.57 g (0.0357 Mol) III in 200 ml destilliertem Wasser werden mit 1 g 5%-iger Palladiumkohle (Katalysator) versetzt und bei 30–35°C hydriert. Nach Verbrauch von 41% der Theorie an Wasserstoff wird wieder 1 g 5%-iger Pd-Kohle und 200 ml Ethanol zugesetzt, nach 88% H_2 -Aufnahme nochmals 1 g Pd-Kohle, nach 96% H_2 -Aufnahme 100 ml Eisessig und schliesslich nach 98% H_2 -Aufnahme nochmals 2 g Pd-Kohle. Nach 4 Stunden betrug die Wasserstoffaufnahme 106% der Theorie und die Hydrierung kam zum Stillstand. Der Katalysator wird dann abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Als Rückstand verbleiben 0.9 g eines bräunlichen hygroskopischen Festkörpers, der noch Essigsäure enthält. Durch Extraktion des Filterkuchens (Katalysator) mit Wasser während 12 Stunden und Eindampfen der Lösung erhält man weitere 2 g orangegefärbtes Endprodukt. Die Rohausbeute beträgt somit 2.9 g (64.5%). Waschen mit wenig Wasser ergibt eine farblose Verbindung. Zur Analyse werden 1.55 g in 80 ml Wasser heiß gelöst und über Nacht bei 4°C zur Kristallisation gebracht. Der Schmelzpunkt der erhaltenen reinen IV beträgt 279–282°C (Zers.). Die Säure IV lässt sich als zweibasige Säure titrieren mit TMAH in Wasser. Der dritte Sprung ist schwach und nicht auswertbar. 1. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 248 (ber. 240); 2. Sprung: Aequiv. Gewicht gef. 120 (ber. 120). Löslichkeit in

Wasser bei 19°C: 0.5 g pro 100 ml. $^1\text{H-NMR}$ (in D_2O): δ 3.45 (d, J_{PCH} 10 Hz, 4H, CH_2P); 3.96 (s, 4H, CH_2N); 4.77 (s, OH, NH) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (in D_2O bei pH 3) +17.14 ppm (stark pH abhängig s. Tab.). IR (in KBr) Banden bei: 2.9 (OH, NH); 5.3 (br. OH); 5.85 (C=O); 8.5 (P=O); und CH-Banden ($\mu\mu$). $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$ (240.15) Ber.: C 30.01, H 5.46, N 11.67, P 12.90%
Gef.: C 29.68, H 5.65, N 11.58, P 12.84%

In einem zweiten Ansatz wurden 6.45 g Bis(N-benzyl-N-hydroxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure-hydrochlorid in 50 ml Wasser und 200 ml Eisessig mit 1 g 5%-iger Pd-Kohle versetzt und bei Raumtemperatur hydriert. Nach 30 Minuten kam die Wasserstoff-Aufnahme (112% der Th.) zum Stillstand.

Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat, welches das ganze Endprodukt enthielt, wurde eingedampft. Man erhielt so 7.13 g. Einer orangefarbenen Verbindung. Umkristallisieren aus Wasser/Ethanol ergab 2.66 g (78.5%) reine Bis(N-hydroxycarbonylmethylaminomethyl)phosphinsäure.

5 Salze von $(\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$

Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von IV mit einem Uberschuss an Amin erhält man die Monoammonium salze von IV. Folgende Salze wurden hergestellt:

	Schmp.
IV· H_2NCH_3	231–233°C (Zers.)
IV· $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	175–180°C (Zers.)
IV· $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3$	ab 196°C (Zers.)
IV· $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	120–123°C (Zers.)
IV· $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$	269–271°C (Zers.)
$(\text{NaO}_2\text{CCH}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$	158–160°C (Zers.)
	sintert bei 120°C

*6 Bis(N-ethoxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure-Hydrochlorid
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}\cdot1.37\text{ HCl}$ (VI)*

Eine Suspension von 2.4 g IV in 50 ml Ethanol wird zum Rückfluss erhitzt und dann langsam während 15 Stunden unter Röhren Salzsäuregas eingeleitet. Die klare, farblose Lösung wird eingedampft. Man erhält 3.16 g (91.3%) des Esters VI, der als Addukt mit 1.37 Mol HCl anfällt und bei 120°C sintert, zwischen 133–10°C schmilzt und sich oberhalb 150°C zerstetzt. Das Esterhydrochlorid ist löslich in Wasser, Ethanol, Methylcellosolve und Dimethylsulfoxid, aber unlöslich in Aceton.

$^1\text{H-NMR}$ (in D_2O): δ 1.1 (t, 6H, CH_3); 3.24 (d, J_{PCH} 10 Hz, 4H, CH_2P); 3.93 (s, 4H, CH_2N); 4.1 (qui., 4H, OCH_2) [ppm].
 $^{31}\text{P-NMR}$ (in D_2O) +16.13 ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}\cdot1.37\text{ HCl}$ (345.96)
Ber.: C 34.7, H 6.46, Cl 14.0, N 8.09, P 8.95%
Gef.: C 33.1, H 6.4, Cl 14.0, N 8.2, P 8.9%

*7 Bis(N-methoxycarbonylmethyl-aminomethyl)phosphinsäure-Hydrochlorid
 $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NCH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}\cdot1.55\text{ HCl}$ (VII)*

Analog 6 aus Methanol, IV und HCl erhält man VII in 91.3% Ausbeute, Schmp. 100–105°C (Zers.), stark hygroskopisch.
 $^1\text{H-NMR}$ (in D_2O): δ 3.25 (d, J_{PCH} 10 Hz, 4H, CH_2P); 3.63 (s, 6H OCH_3); 3.93 (s, 4H, CH_2N); 4.6 (s, OH, NH, HCl) [ppm].
 $^{31}\text{P-NMR}$ (in D_2O) +16.18 ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}\cdot1.55\text{ HCl}$ (324.7)
Ber.: C 29.59, H 6.07, N 8.63, Cl 16.92, P 9.54%
Gef.: C. 28.5, H 6.2, N 8.3, Cl 16.8, P 9.5%

8 *Bis(N-isopropoxycarbonylmethyl-aminomethyl)-phosphinsäure-Hydrochlorid*
(*iso-C₃H₇O₂CCH₂NHCH₂*)₂P(O)OH·HCl (VIII)

Analog 6 aus Isopropanol, IV und HCl erhält man VIII vom Schmp. 211–215°C (Zers.).

¹H-NMR (in D₂O): δ 1.3 (d, 12H, CH₃); 3.41 (d, J_{PCH} 10 Hz, 4H, CH₂P); 4.1 (s, 4H, CH₂N); 4.7 (s, OH, NH, HCl); 5.17 (m, 2H, OCH) [ppm].

REFERENZEN

1. 71. Mitteilung: L. Maier, *J. Organomet. Chem.*, **178**, 157 (1979).
2. Monsanto Co., U.S. Pat. 3,799,758 (1974), Erf. J. E. Franz.
3. Monsanto Co., U.S. Pat. 3,556,762 (1971), Erf. P. C. Hamm.
4. J. E. Franz in *Advances in Pesticide Science*, ed. H. Geissbühler, G. T. Brroks, und P. C. Kearney, Pergamon Press, Vol. 2, 139 (1979).
5. K. Moedritzer und R. R. Irani, *J. Org. Chem.*, **31**, 1603 (1966).
6. Monsanto Co., U.S. Pat. 3,954,848 (1976) und U.S. Pat. 3,950,402 (1976), Erf. J. E. Franz.
7. Monsanto Co., U.S. Pat. 3,969,398 (1976), Erf. A. Hersham.
8. G. H. Alt und J. H. Wagenknecht, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4**, 255 (1974); J. Wagenknecht *ibid.*, **4**, 567 (1974); Imperial Chem. Ind. Ltd., Fr. Pat. 2,253,104 (1975); C.A. **84**, 51531 r (1976).
9. Monsanto Co., U.S. Pat. 3,927,080 (1975), Erf. Van R. Gaertner.
10. Imperial Chem. Ind. Ltd., U.S. Pat. 3,956,370 (1976), Erf. D. R. Parry und C. D. Tomlin.
11. T. A. Zyablikova, I. M. Magdeev, und I. M. Shermergorn, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, **1969**, 623 (Engl. trans.).
12. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1742 (1967); Monsanto Co., DOS 1,620,044 und 1,695,449 (1971), Erf. L. Maier.
13. L. Maier, Publikation in Vorbereitung.
14. Ciba-Geigy AG, DOS 2,813,581 (1978), Erf. L. Maier.
15. W. Baker, W. D. Ollis, und V. D. Poole, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 307.