

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE—XXVIII¹

ÜBER DAS REAKTIONSVERHALTEN VON DIELDRIN IN LÖSUNG UND IN DER GASPHASE

H. G. NAGL, W. KLEIN und F. KORTE

Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlenforschung m.b.H. München

Herrn Professor Dr. R. Tschesche zum 65. Geburtstag Gewidmet

(Received in Germany 2 July 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

Zusammenfassung—Bei Bestrahlung von Dieldrin (I) in n-Hexan oder Methanol/Wasser mit UV-Licht verschiedener Wellenlänge entstehen drei bisher unbekannte unverbrückte bzw. verbrückte Dechlorierungsprodukte neben den bekannten Photoprodukten des Dieldrins, die durch Variation der Bestrahlungsbedingungen präparativ herstellbar sind (IV–VI).

Bei Bestrahlung in der Gasphase entsteht unter den bisher benutzten Bedingungen, wie erwartet, lediglich das bekannte Isomerisierungsprodukt Photodieldrin (II).

Abstract—Upon irradiation of dieldrin (I) in n-hexane or methanol/water with UV light having different wavelengths, 3 unbridged or bridged dechlorination products, respectively, are formed besides the known photoproducts of dieldrin, which can be prepared on a preparative scale by variation of irradiation conditions (IV–VI).

Upon irradiation in the gaseous phase under the conditions used, merely the known isomerization product, photodieldrin (II) is formed, as expected.

DURCH die zunehmende Kontamination der Atmosphäre mit persistenten Chemikalien ist die Frage nach dem Schicksal pestizid wirksamer chlorierter Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluss von Sonnenlicht und UV-Strahlung interessant geworden.

Da Dieldrin in Luft nachgewiesen ist² und bereits zwei Photoprodukte bekannt sind und Photodieldrin (III) zuerst in pflanzlichen Ölen, später auf Pflanzen und in tierischen Fetten nachgewiesen wurde,³ wählten wir Dieldrin als Modellsubstanz für unsere Versuche. Bisher sind zwei UV-Bestrahlungsprodukte von Dieldrin (I) bekannt, das Dieldrinisomere Photodieldrin (II), dessen Entstehung unter Umweltbedingungen nachgewiesen ist,^{3, 6, 11} sowie die monodechlorierte Verbindung (III), die durch Photolyse einer C—Cl-Bindung und Wasserstoffanlagerung bei Bestrahlung in Hexan entsteht.⁴

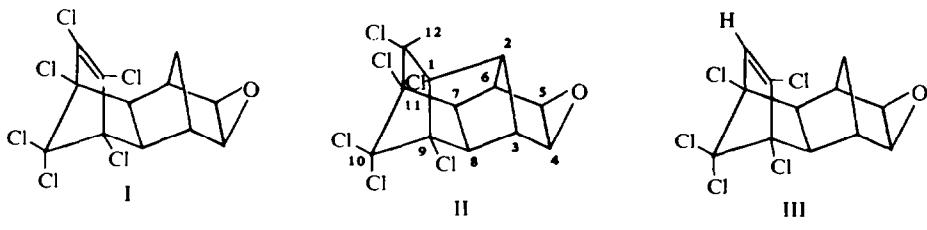


ABB. 1.

Das UV-Spektrum einer Lösung von I in Hexan zeigt eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 215 nm, die bis 260 nm reicht. Über 260 nm findet daher ohne

Sensibilisatoren keine wesentliche Aufnahme von Lichtenergie statt. Die UV-Absorptionsspektren von I und III sind sehr ähnlich, woraus zu erwarten ist, dass bei Wellenlängen, die unter 260 nm liegen, wie sie von einer Quecksilber-Mitteldrucklampe ausgestrahlt werden, auch das zweite Chlor-Atom an der C=C-Doppelbindung abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird.

Die Bestrahlungen von Dieldrin in Lösung und in der Gasphase wurden mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe (125 Watt) durchgeführt. Die kürzesten emittierten Wellenlängen liegen etwa bei 230 nm.

Die in n-Hexan als Lösungsmittel erhaltenen Reaktionsprodukte II, III, IV und V konnten dünnenschicht- und säulenchromatographisch getrennt werden. Die Trennung der Produkte IV und VI voneinander war auf diesem Wege jedoch nicht möglich, da die R_f -Werte praktisch zusammenfielen. Eine gute Trennung wurde gaschromatographisch erreicht. Die Identität der beiden in n-Hexan als Lösungsmittel erhaltenen Reaktionsprodukte II und III mit dem beschriebenen Photodieldrin^{3,5-11} bzw. dem Monodechlorierungsprodukt⁴ wurde durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren nachgewiesen.

Für die drei neuen Photoprodukte wurden folgende Strukturen aus dem Reaktionsverlauf und den Spektren (siehe unten) abgeleitet:

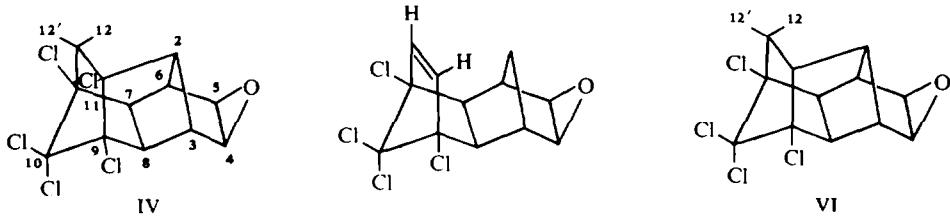


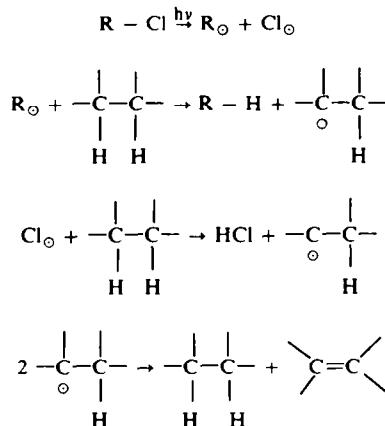
ABB 2.

Die Photodechlorierung läuft demnach über die Stufe der monodechlorierten Verbindung III weiter bis zur zweifach dechlorierten Verbindung V, bei welcher beide Chloratome an der C=C-Doppelbindung durch Wasserstoffatome ersetzt sind. Sowohl III als auch V verbrücken während der Bestrahlung in n-Hexan, wobei sich die Isomerisierungsprodukte IV und VI bilden. Es konnte streng bewiesen werden, dass IV aus III und VI aus V entsteht, da IV und VI auch aus den reinen isolierten Verbindungen III bzw. V durch sensibilisierte Bestrahlung in guten Ausbeuten erhalten wurden.

In der Gasphase konnte unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur II neben unverändertem I nachgewiesen werden. Das gebildete II wurde sowohl dünnenschicht- als auch gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Substanz identifiziert. Nach diesen Ergebnissen müsste der UV-Anteil im Sonnenlicht sogar in Erdnähe ($\lambda > 300$ nm) noch ausreichen, um gasförmig in der Atmosphäre enthaltenes Dieldrin in das verbrückte Isomere II überzuführen. Wesentlich schneller sollte diese Umwandlung in höheren Atmosphärenschichten wegen des kürzerwelligen UV-Anteils ($\lambda < 290$ nm) verlaufen.

Unter Bestrahlungsverhältnissen, die in so verschiedenen Lösungsmitteln wie Hexan und Methanol/Wasser schnelle Photolyse der C—Cl-Bindung verursachen, konnte im festen Zustand (Dieldrin als Film auf Glas) und in der Gasphase (Stickstoff-, Luft- oder Sauerstoffatmosphäre) noch kein Produkt beobachtet werden, welches analog durch Photolyse entstanden wäre.

Für die Photolyse in Lösung schlagen wir den folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren

Substanz III. Die schwache Absorptionsbande bei 3010 cm^{-1} entspricht der C—H-Valenzschwingung im System C=C—H. Die starke Absorption bei 1590 cm^{-1} stammt von der C=C-Valenzschwingung im System C=C—Cl. Die entsprechende Absorption liegt beim Dieldrin bei 1600 cm^{-1} . Bei den beiden starken Banden bei 2920 und 2850 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um die asymmetrische bzw. symmetrische C—H-Valenzschwingung einer Methylengruppe.

Das Vorhandensein einer Methylengruppe wird gestützt durch die starke Doppelbande bei 1460 cm^{-1} . Der starke Peak bei 845 cm^{-1} stammt vom Epoxydring. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des Monodechlorierungsproduktes von Henderson und Crosby überein.⁴ Andererseits lag der Schmelzpunkt mit $150\text{--}153,5^\circ\text{C}$ um mehr als 45° höher.

Das 60-MHz NMR-Spektrum stimmt ebenfalls mit dem des Monodechlorierungsproduktes von Henderson und Crosby überein. Das Signal bei $4\cdot0 \tau$ beweist, dass ein Chlor an der C=C-Doppelbindung durch Wasserstoff ersetzt wurde. Die übrigen Signale sind gegenüber den entsprechenden bei I nur geringfügig verschoben. Außerdem deutet die sehr geringe Aufspaltung der zwei Protonen bei $6\cdot88 \tau$ und der vier Protonen bei $7\cdot28 \tau$, die im 60-MHz-Spektrum nur durch die Signalbreite angedeutet ist, darauf hin, dass die Gerüstsymmetrie erhalten blieb. Die Kopplungskonstante zwischen den Methylenprotonen bei $8\cdot40 \tau$ und $8\cdot80 \tau$ beträgt ca 12 Hz (bei I 13 Hz). Das Massenspektrum zeigt ein Molekülion bei m/e 344. Die Intensitätsverteilung der Peaks M, M + 2 und M + 4 ist 63:100:64, die Verbindung enthält also 5 Chloratome.

Substanz V. Die beiden schwachen Absorptionsbanden bei 2920 und 2850 cm⁻¹ und die mittelstarke bei 1460 cm⁻¹ lassen sich einer Methylengruppe zuordnen. Die intensive Bande bei 840 cm⁻¹ stammt vom Epoxydring. Dass keine Absorption im C=C-Schwingungsbereich festzustellen ist, obwohl das Vorliegen einer C=C-Doppelbindung eindeutig aus dem NMR-Spektrum hervorgeht, hat folgenden Grund: Bei der angenommenen Struktur liegt die Doppelbindung symmetrisch zur Symmetricebene des Moleküls. Man kann erwarten, dass mit der C=C-Schwingung keine

merkliche Änderung des Dipolmomentes erfolgt, die Schwingung daher IR-inaktiv ist.

Das Signal bei 3.93τ , entsprechend zwei Protonen, beweist, dass beide Cl-Atome an der $C=C$ -Doppelbindung durch H-Atome ersetzt wurden. Die übrigen Signale (ausser bei 8.00τ) sind gegenüber den entsprechenden bei I und III nur wenig verschoben: 6.90τ (2 Protonen), 7.26τ (2 Protonen), 7.32τ (2 Protonen), 8.00τ (1 Proton), 8.93τ (1 Proton). Die Kopplungskonstante zwischen den beiden Methylenprotonen bei 8.00τ und 8.93τ beträgt ca $J = 11$ Hz (bei I 13 Hz). Das Signal, das dem der $C=C$ -Doppelbindung benachbarten Methylenproton zugeordnet wird, zeigt von I (8.72τ) über III (8.40τ) zu V (8.00τ) eine paramagnetische Verschiebung entsprechend verminderter Abschirmung. Das der Doppelbindung entferntere Methylenproton erfährt nur geringe Verschiebung.

Das Molekülion im Massenspektrum befindet sich bei $m/e 310$. Die Intensitätsverteilung der Peaks M, M + 2 und M + 4 ist 78:100:48, die Verbindung enthält also 4 Chloratome. Abgesehen von den infolge des verschiedenen Chlorgehaltes unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind die Massenspektren von I, III und V im wesentlichen nur um 34 bzw. 68 Masseneinheiten gegeneinander verschoben.

Substanz IV. Die mittelstarke Absorptionsbande bei 2920 cm^{-1} , die schwache bei 2850 und die mittlere bis starke bei 1470 lassen sich einer Methylengruppe zuordnen. Die starke Bande bei 840 cm^{-1} stammt vom Epoxydring. Im Bereich der $C=C$ -Schwingungen fehlt jede Absorption. Die Bande bei 1470 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$) fehlt bei II.

Um die NMR-Spektren von II und IV zu vergleichen, werden die Lagen und Zuordnungen der Signale von II von Parsons und Moore übernommen, die eine detaillierte Deutung des 100-MHz-NMR-Spektrums geben, da das 60-MHz-NMR-Spektrum von II wegen der starken Überlagerung von ca 6.6τ bis ca 7.1τ schlecht auszuwerten ist.¹⁰

τ (60 MHz)	Zahl der Protonen	Zuordnung	entsprechendes Signal von II bei 100 MHz ¹⁰
6.54	1	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{C} \end{array}$	6.51
6.75	1	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	6.73
~6.92	1		6.81
~7.0	1		6.92
~7.1	1		6.95
7.16	1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	5.13
7.42	1	$\left. \begin{array}{c} \text{J}_{12,12} = 12.5 \text{ Hz} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \right\}$	
~7.56	1		7.45
~7.65	1		7.34

Hier werden zwei scheinbare Singulets bei 7.23τ und 7.35τ beobachtet, die als das innere Linienpaar zweier Dubletts gedeutet werden können. Nach dem 60-MHz-

NMR-Spektrum könnten die beiden schwächeren Satelliten bei 7.02τ bzw. 7.56τ liegen, entsprechend einer Kopplungskonstanten $J = 12.5$ Hz. Sowohl die Grösse der Konstanten als auch die Lage der Signale würde mit den Protonen der Methylengruppe in der angeschriebenen Struktur übereinstimmen. Die Signale bei 6.54τ und 6.75τ stammen mit grosser Wahrscheinlichkeit wie die entsprechenden bei II von den beiden Protonen am Epoxydring. Die Aufspaltung ist die gleiche wie bei II. Die Signale bei 6.92τ , 7.0τ und 7.1τ sind im 60-MHz-Spektrum stark überlagert, lassen aber in der Aufspaltung Ähnlichkeit mit dem 100-MHz-Spektrum von II erkennen.

Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e 344$. Die Intensitätsverteilung der Peaks M, M + 2, M + 4 und M + 6 ist 60:100:63:19, die Verbindung enthält also 5 Chloratome. Ausserdem ist dieser Peak der intensivste im Spektrum wie bei II.

Substanz VI. Die Absorptionsbanden bei 2920, 2850 und 1475 cm^{-1} lassen sich einer Methylengruppe zuordnen. Die intensive Absorption bei 840 cm^{-1} entspricht dem Epoxydring. Im Bereich der $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung fehlt jede Absorption.

Die Signale bei 6.54τ und 6.75τ stammen sehr wahrscheinlich wie die entsprechenden bei II und IV von den beiden Protonen am Epoxydring. Die Aufspaltung dieser Signale ist bei diesen drei Verbindungen gleich. Die Signale zwischen 7.0τ und 7.35τ sind durch sehr starke Überlagerung so undeutlich, dass eine Ähnlichkeit mit II und IV in der Aufspaltung nicht mit Sicherheit festzustellen ist. Die Signale der 4 Protonen zwischen 7.4τ und 7.8τ sind zwar auch sehr stark überlagert, es lässt sich aber noch ein Dublett erkennen, das zu dem bei 8.12τ gehören sollte. Die diamagnetische Verschiebung dieser Methylenprotonen gegenüber IV wird durch eine Verkleinerung des induktiven Effektes bewirkt, nachdem Cl am C 1 durch H ersetzt wurde: Das überlagerte Dublett bei 7.59τ scheint durch Kopplung mit H 1 deutlich stärker aufzuspalten als das bei 8.12τ .

Damit würde dem Dublett bei 7.59τ gemäss der Karplusgleichung das Proton 12' in der Abbildung entsprechen, während das im 60-MHz-Spektrum nich aufgespaltene Dublett bei 8.12τ dem Proton 12 zuzuordnen wäre.

Im Massenspektrum liegt das Molekülion bei $m/e 310$. Die Intensitätsverteilung der Peaks M, M + 2, M + 4 und M + 6 ist 77:100:48:10. Die Verbindung enthält also 4 Chloratome. Das Molekülion ist sehr intensiv wie bei II und IV. Abgesehen von den infolge des verschiedenen Chlorgehaltes unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind die Massenspektren von II, IV und VI im wesentlichen nur um 34 bzw. 68 Masseneinheiten gegeneinander verschoben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chemikalien. Technisches Dieldrin wurde 3 x aus EtOH/Wasser über Aktivkohle umkristallisiert. n-Hexan war gaschromatographisch (EC-Detektor) rein. Handelsübliches Aceton wurde einige Stunden über KOH unter Rückfluss erhitzt und über frischem KOH destilliert. Handelsübliches Methanol wurde destilliert. Petroläther (60–95°) und Benzol nach Destillation über CaCl_2 getrocknet.

Dünnenschicht-Chromatographie. 15 g Kieselgel werden in 35 ml Wasser aufgeschlämmt, auf eine 20×20 -cm-Platte aufgetragen, einige Stunden an der Luft getrocknet und eine Stunde bei 110° aktiviert. Ein gutes Laufmittelsystem für die Trennung von I und Photoproducten ist eine Mischung von Petroläther (60–95°)/Benzol 10:4. Nach dreimaligem Entwickeln über eine Laufstrecke von 10 cm war die Trennung der Verbindungen I, II, III, IV und V gut.

R_f -Werte nach dreimaligem Entwickeln (Laufstrecke 10 cm): I, 0.40; II, 0.11; III, 0.34; IV, 0.19; V, 0.27; VI, 0.16.

Die Platten wurden mit einer Lösung von 0.5 g Diphenylamin in 100 ml EtOH besprüht und ca 3 min mit

einer Quecksilber-Mitteldrucklampe belichtet.¹² Die Verbindungen I, III und V mit einer Doppelbindung geben grüne, die Verbindungen II, IV und VI ohne Doppelbindung graubraune Flecke.

Säulen-Chromatographie. Als Adsorptionsmittel diente Kieselgel. Eluiert wurde mit Petroläther (60–95) und Mischungen von Petroläther und Benzol. Die Fraktionen wurden dünnenschicht- und gaschromatographisch untersucht.

Gas-Chromatographie. 5% QF-1 als stationäre Phase auf Chromosorb W als Trägersubstanz in einem Gaschromatographen "Aerograph" Modell 200 von Varian-MAT (5 foot \times $\frac{1}{8}$ inch); Strömungsgeschwindigkeit ca 80 ml/min; Tritium-EC-Detektor (200°); Säulentemperatur 195°; Retentionszeiten I:II = 1:3.8; 185° I:VI:IV:II = 1:1.25:1.6:4; 140° V:III:I = 1:1.06:1.15.

Die verschiedene Empfindlichkeit des EC-Detektors für die Substanzen wurde bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt.

Reaktionsgefässe für UV-Bestrahlungen. Die Abbildung zeigt die für die Bestrahlungen in Lösungsmitteln verwendete Apparatur.

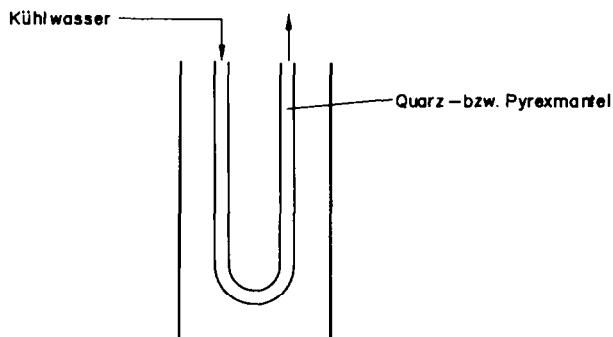


ABB. 1.

Die Lampe wurde in einem doppelwandigen wassergekühlten Pyrex- bzw. Quarzmantel, je nachdem, ob man mit Wellenlängen über ca 300 nm oder im ganzen Emissionsbereich arbeiten wollte, in die Lösung getaucht. Die Reaktionsgefässe hatten verschiedene Abmessungen. Dadurch wurde jedoch nur die Geschwindigkeit der Umsetzung, nicht aber das jeweilige Verhältnis der Konzentrationen der Produkte untereinander verändert.

Die Apparatur, welche für die Untersuchungen in der Gasphase verwendet wurde, unterschied sich in folgenden Punkten von der oben abgebildeten: Als Reaktionsraum diente ein thermostatisierter, horizontal durchströmter 3-1-Rundkolben (Strömungsapparatur). Der doppelwandige Pyrex- bzw. Quarzmantel wurde ebenfalls mit Wasser thermostatisiert. In einem vorgesetzten thermostatisierten Kolben mit I-Film auf der Innenwand wurde das durchströmende Gas mit I beladen und nach dem Verlassen des Reaktionsraumes in zwei hintereinandergeschalteten, mit Methanol/Trockeneis gekühlten Waschflaschen mit n-Hexan gewaschen.

Bestrahlung von I in n-Hexan. Die gas- und dünnenschichtchromatographische Untersuchung der Zusammensetzung in Abständen von 5 min gab folgendes Bild: Zunächst entsteht in schneller Reaktion III, während gleichzeitig in langsamer Reaktion II gebildet wird. III reagiert mit vergleichbarer Geschwindigkeit weiter zu V. Solange III im Reaktionsgemisch vorhanden ist, wird eine langsame Zunahme von IV beobachtet, so dass nach Verbrauch von III ungefähr gleichviel IV und II vorliegen. Die Umsetzung von V zu VI schreitet danach nur sehr langsam voran.

Die Bestrahlung von 1 g I in 250 ml n-Hexan (Quarzmantel) wurde beendet, als III noch nicht verbraucht und VI erst in Spuren entstanden war. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand auf einer Säule mit 300 g Kieselgel mit Petroläther/Benzol 4:1 bis 3:1 getrennt. Die Substanzen waren nach Umkristallisierung aus EtOH/Wasser gaschromatographisch rein.

Ausbeuten:	III	18 mg	Fp.	150–153, 5°
	IV	193 mg	Fp.	108°
	V	125 mg	Fp.	175–179°
	II	50 mg	Fp.	200–201°

Die Bestrahlung von 1 g I in 300 ml n-Hexan (Quarzmantel) wurde beendet, als I ungefähr verbraucht und erst wenig V entstanden war. Die Lösung wurde eingeeignet und die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle aus EtOH/Wasser 2:1 umkristallisiert. Ausbeute: 350 mg III (38,5%).

Die Bestrahlung von 1 g I in 300 ml n-Hexan (Quarzmantel) wurde beendet, als III gerade verbraucht war. Das Hexan wurde abgezogen und das zurückbleibende Öl in ca 5 ml EtOH gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte rohes, mit II und IV verunreinigtes V aus. Nach 1 × Umkristallisieren aus wenig EtOH/Wasser wurde reines V erhalten. Ausbeute: 220 mg V (27%).

Hier wurde die ungefähre Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, nachdem III gerade verbraucht war, gaschromatographisch bestimmt (EC-Detektor): II, 20%; IV, 25%; V, 45%; VI, 10%.

200 mg III wurden in 110 ml Aceton (Pyrexmantel) so lange (100 min) bestrahlt, bis III verbraucht war. Das Produkt wurde aus EtOH/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 150 mg IV (78%).

91 mg V wurden in 110 ml n-Hexan nach Zusatz von 0,5 ml Aceton (Quarzmantel) so lange (60 min) bestrahlt, bis V verbraucht war. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand aus EtOH/Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 42 mg VI (46%). Fp. 127–128°.

V benötigt zur Verbrückung energiereichere Strahlen ($\lambda < 300$ nm trotz Sensibilisierung) als I und III, da die einfache C=C-Doppelbindung kürzere Wellenlängen für elektronische Anregung erfordert als das System Cl—C=C—Cl bzw. C=C—Cl.

Bestrahlung von I in Methanol/Wasser. 40 mg I wurden in einer Mischung von 155 ml Methanol und 100 ml Wasser (Quarzmantel) bestrahlt und die Umsetzung in Zeitabständen von 5 min dünnenschicht- und gaschromatographisch untersucht. Auf Grund der gleichen R_f -Werte und Retentionszeiten wurden dieselben Photoprodukte II, III, IV, V und VI beobachtet, die auch in Hexan entstehen. Sowohl die Photolyse- als auch die Isomerisierungsreaktionen scheinen jedoch in Methanol/Wasser schneller zu verlaufen.

Bestrahlung von I in der Gasphase. In der Vorlage konnte unter folgenden Reaktionsbedingungen nur II neben unverbrauchtem I nachgewiesen werden: Normaldruck.

(1) Stickstoff, 55°, Jenaer Glas-Mantel (Wellenlängen über ca 310 nm), Bestrahlungsdauer ca 20 min.
 (2) Luft, bei 20° mit Feuchtigkeit gesättigt, 60°, Quarzmantel, Bestrahlungsdauer ca 2 Stunden.
 (3) Luft, trocken, 60°, Quarzmantel, Bestrahlungsdauer ca 25 min.
 (4) Sauerstoff, 85°, Quarzmantel, Bestrahlungsdauer ca 20 min.
 (5) 80% Stickstoff: 20%, Sauerstoff, 85%, 2 Lampen!, Pyrexmantel, Bestrahlungsdauer ca 35 min.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ XXVII. Mitteilung: F. Korte, W. Klein und B. Drefahl, Naturwissenschaftliche Rundschau, im Druck
- ² D. C. Abbott, R. B. Harrison, J. O'G. Tatton and J. Thomson, *Nature*, Lond **211**, 259 (1966)
- ³ J. Roburn, *Chem. & Ind.* **38**, 1555 (1963)
- ⁴ G. L. Henderson and D. G. Crosby, *J. Agr. Food Chem.* **15**, 888 (1967)
- ⁵ L. C. Mitchell, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **44**, 643 (1961)
- ⁶ J. Robinson, A. Richardson, B. Bush and K. Elgar, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1**, 127 (1966)
- ⁷ J. D. Rosen, D. J. Sutherland and G. R. Lipton, *Ibid.* **1**, 133 (1966)
- ⁸ D. Scharf and F. Korte, Philipshorn, W.V. unveröffentlicht
- ⁹ M. Fischler, *Dissertation* Universität Bonn (1968)
- ¹⁰ A. M. Parsons and D. J. Moore, *J. Chem. Soc. C*, 2026 (1966)
- ¹¹ R. B. Harrison, D. C. Holmes, J. Roburn and J. O'G. Tatton, *J. Sci. Fd. Agric.* **18**, 10 (1967)
- ¹² V. M. Adamovic, *Kem. Ind. Zagreb* **15** (9), 533 (1966)