

Aktivität des Bleidioxid-hydrats sind neben seinem hohen Oxydationspotential von ausschlaggebender Bedeutung für die glatte Durchführbarkeit der Chlordioxid-Oxydation.

#### Beschreibung der Versuche

Das Bleidioxid-hydrat wurde in der üblichen Weise aus alkal. Blei-Lösungen durch Chlor- oder Brom ausgefällt, durch Dekantieren oder Absaugen isoliert und nach der Gehaltsbestimmung in soviel Schwefelsäure suspendiert, daß die Säure in etwa 50-proz. Konzentration vorlag. Es wurde ein Überschuß von etwa 10% an Bleidioxid-hydrat angewandt.

360 Tle. einer etwa 75-proz. Bleidioxid-hydrat-Paste, die mit 50-proz. Schwefelsäure ausgewaschen worden ist und die daher 100 g Schwefelsäure enthält, werden in 500 Tln. 50-proz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren suspendiert und auf 50° erwärmt. Allmählich werden 123 Tle. fein gepulvertes Kaliumchlorat in die Suspension eingerührt, wobei der Geruch nach Chlordioxid nicht zu beobachten ist. Nach beendetem Eintragen wird unter fortgesetztem Rühren allmählich zum Sieden erhitzt und solange unter Rückfluß gekocht, bis die analytische Prüfung einer Probe mit Jodkaliumstärke-Papier die völlige Abwesenheit von Chlorsäure ergibt. Die Lösung wird kochend abgesaugt und der aus Bleisulfat und dem überschüss. Bleidioxid-hydrat bestehende Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis aus den Waschwässern kein Kaliumperchlorat mehr kristallisiert. Die Ausbeute an dem aus dem Filtrat und den Waschwässern kristallisierenden Kaliumperchlorat entspricht der berechneten.

### 177. Leopold Horner und Helmut Stöhr: Zum Verhalten von Diazonium-Salzen gegen tertiäre aliphatische Amine\*) \*\*)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz und aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 7. Mai 1953)

Aryl-diazonium-Salze werden in oxygruppenhaltigen Lösungsmitteln durch Triäthylamin in die Aryl-diazohydroxyde umgewandelt, welche homolytisch zerfallen und je nach der Zusammensetzung des Primärverbandes unter reduktiver Desaminierung, Auslösung der Polymerisation oder „Verharzung“ abreagieren. Durch die Auslösung der Polymerisation und die Autoxydation des reagierenden Systems ist der Zerfall über „Durchgangsradikale“ gesichert.

Die Umsetzung von Diazonium-Salzen mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen führt zu definierten Verbindungen: Mit Ammoniak entstehen Pentazdiene, mit primären und sekundären Aminen Diazo-amino-Verbindungen. Über die Wirkungsweise tertiärer aliphatischer Amine liegt unseres Wissens bis jetzt noch kein Untersuchungsmaterial vor<sup>1)</sup>. Der Anlaß, uns näher mit dieser Umsetzung zu befassen, war ein rein äußerlicher: Feste Diazonium-Salze können sich nämlich nach Zusatz von einem Tropfen Triäthyl-

\*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz gewidmet zur Feier seines 70. Geburtstages.

\*\*) Teil der Dissertat. H. Stöhr, Universität Frankfurt/M., 1952.

<sup>1)</sup> A. Baeyer vermutet, daß sich Trimethylamin gegen Diazonium-Salze wie Ammoniak verhalte (Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 148 [1875]).

amin genau so explosionsartig zersetzen, wie dies bei Diacylperoxyden bei Zusatz eines tertiären Amins der Fall ist<sup>2)</sup>.

Setzt man zu einer wäßrigen Lösung von *p*-Chlor- bzw. *p*-Nitro-benzol-diazoniumchlorid in der Kälte Triäthylamin zu, so scheidet sich ein leuchtend gelber Stoff aus<sup>3)</sup>, welcher unter Abspaltung von Stickstoff schließlich verharzt. Die quantitative Verfolgung der Reaktion zeigt, daß 50–60 % an Stickstoff abgespalten, einige Prozent an Chlor- bzw. Nitrobenzol (reduktive Desaminierung) sowie als Hauptprodukt „Harz“ gebildet werden. Das eingesetzte Triäthylamin wird zu 90–100 % unverändert wiedergefunden. Auch *symm.* Trichlorbenzol-diazoniumchlorid, welches nach Zusatz von Triäthylamin in der Kälte in das beständige Nitrosanilid übergeht, verhält sich qualitativ analog. Nach Abspaltung von 30–40 % elementaren Stickstoffs wurden 20–30 % *symm.* Trichlorbenzol und mehr als 90 % unverändertes Triäthylamin sowie wiederum „Harz“ als Hauptprodukt isoliert.

In Methanol als Lösungsmittel werden mit Triäthylamin – ohne daß es zur Abscheidung eines Niederschlages kommt – etwa 80 % an Stickstoff entbunden. An Reaktionsprodukten konnten isoliert werden: etwa 20 % Chlor- bzw. Nitrobenzol, die entsprechende Menge Formaldehyd (reduktive Desaminierung), als Hauptprodukt „Harz“ sowie praktisch quantitativ die eingesetzte Menge an tertiärem Amin.

Beim *symm.* Trichlorbenzol-diazoniumchlorid erhält man neben 70–90 % elementaren Stickstoffs 60–80 % *symm.* Trichlorbenzol sowie die entsprechende Menge Aldehyd; die Verharzung ist gering. Das Triäthylamin ist wiederum an der Reaktion unbeteiligt.

Läßt man die Umsetzung in Benzylalkohol als Lösungsmittel ablaufen, so tritt beim *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid zu 40 % die reduktive Desaminierung neben geringer Verharzung ein; in Trichloräthylalkohol verschiebt sich wiederum der Umsatz zugunsten der Verharzung.

Unser weiteres Studium galt dem Verhalten von Diazohydroxyden, Diazotaten und Diazosulfonaten gegen organisches Lösungsmittel und tertiäres Amin. In Übereinstimmung mit E. Bamberger fanden wir, daß *syn*-Aryldiazohydroxyde – wir untersuchten das verhältnismäßig stabile, zweckmäßigerweise noch feuchte *p*-Chlor-benzol-*syn*-diazohydroxyd – in Berührung mit organischen Lösungsmitteln unter heftiger Stickstoff-Entwicklung verharzen. In Triäthylamin verläuft die Reaktion analog. Trockenes *p*-Chlor-benzol-*syn*-diazohydroxyd – noch leichter das labilere *p*-Nitro-benzol-*syn*-diazohydroxyd – verpuffen bei der Berührung mit jedem organischen Lösungsmittel.

Die *anti*-Diazohydroxyde des *p*-Chlor- bzw. *p*-Nitro-benzols unterliegen mit Triäthylamin der reduktiven Desaminierung und der Verharzung. Die frisch dargestellten *syn*- und *anti*-Diazotate sowie die Diazosulfonate zeigen in Methanol mit Triäthylamin keine Reaktion.

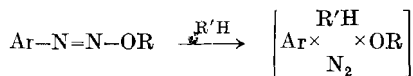
Diese Versuche belegen erneut die wichtige Rolle der Diazohydroxyde bei der reduktiven Desaminierung und Harzbildung. Wir dürfen annehmen, daß

<sup>2)</sup> Vergl. die nachstehende Mitteilung.

<sup>3)</sup> Nach E. Bamberger soll es sich um das Anhydrid zweier *syn*-Diazohydroxyde handeln (Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 446 [1896]).

das tertiäre Amin zunächst das Aryl-diazonium-Salz in die Diazoniumbase verwandelt, welches sich dann in *syn*- bzw. *anti*-Aryl-diazohydroxyd umlagert<sup>4)</sup>. Die Nichtbeteiligung des tertiärenamins am weiteren Reaktionsgeschehen wird ferner dadurch bestätigt, daß man sowohl in wäßriger wie in alkoholischer Lösung<sup>5)</sup> auch mit verdünnter Kaliumhydroxyd-Lösung der Qualität wie auch der Quantität nach die gleichen Reaktionsprodukte erhält wie mit Triäthylamin.

Durch die Untersuchungen von R. Huisgen und H. Nakaten<sup>6)</sup> sowie durch eigene Befunde<sup>7)</sup> kann der radikalische Ablauf der reduktiven Desaminierung als bewiesen gelten. Die vorliegende Arbeit liefert aber einen weiteren Beitrag dafür, daß die Homolyse aus der Stufe des Diazohydroxyds bzw. Esters erfolgt:



R = H, CH<sub>3</sub><sup>8)</sup> R'H = Alkohol, Ar-N=NOH, Vinyl-Verbindung.

Aus der Tatsache, daß unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen keine nachweisbaren Mengen an Arylätthern (in Methanol z.B. substituierte Anisole) entstehen, läßt sich der Schluß ableiten, daß die Vorstufe der nach einem polaren Chemismus gebildeten Arylätther anderer Natur sein muß.

Der radikalische Charakter der Primärprodukte des Zerfalls kann durch 2 Befunde als bewiesen gelten:

1.) Durch Autoxydation der Zwischenprodukte. Leitet man nämlich durch eine Lösung von *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid in Methanol einen lebhaften Strom von Sauerstoff, so tritt praktisch weder Chlorbenzol, noch Aldehyd in Erscheinung (unter Stickstoff etwa 20 % Chlorbenzol, die entsprechende Menge Formaldehyd und etwa 50 % Harz), wohl aber eine Steigerung der Harzbildung auf 80 %. Der Einbau des Sauerstoffs läßt sich auch analytisch erfassen: Unter Stickstoff beträgt der Sauerstoff-Gehalt 2.0 bzw. 2.2 %, unter Sauerstoff steigt er auf 8.0 bzw. 8.2 % an. Es kommt hierbei offenbar auch

<sup>4)</sup> Ob tertiäres Amin auf die Umlagerung beschleunigend wirkt, muß noch geprüft werden.

<sup>5)</sup> Bei Ausschluß eines oxygruppenhaltigen Lösungsmittels ist trockenes Diazonium-Salz gegen trockenes Triäthylamin völlig beständig. Läßt man jedoch die im allgemeinen hygroskopischen Diazonium-Salze nur ganz kurze Zeit an der Luft liegen, so tritt bei Zusatz von Triäthylamin sofort heftige Verpuffung ein. An der Berührungsstelle der beiden Komponenten bildet sich in geringer Menge das gelbe Diazoanhydrid, welches dann als „Initialzündler“ für das übrige Diazonium-Salz wirkt. Das Triäthylamin selbst ist aber — im Überschuß angewandt — genau so anfällig gegen die primären Zerfallsprodukte der *syn*-Diazohydroxyde wie jede andere organische Komponente. Man findet nämlich, wenn man eine hochkonzentrierte wäßrige Diazoniumsalz-Lösung in vorgelegtes überschüssiges Triäthylamin eintropfen läßt, eine geringe Menge an sek. Amin, welches als Nitrosamin nachgewiesen werden kann.

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 573, 181 [1951].

<sup>7)</sup> Chem. Ber. 85, 993 [1952].

<sup>8)</sup> Unmittelbar nach Zusatz der ersten Tropfen Triäthylamin tritt in alkoholischer Lösung der intensive Geruch nach Diazoester auf.

teilweise zum Totalabbau des aromatischen Kerns, da bei Verwendung von *p*-Chlor-benzol-diazoniumsulfat etwa 5% an ionogenem Chlor nachgewiesen werden können.

2.) Durch Auslösung der Polymerisation von Vinyl-Verbindungen. In Ansätzen von *p*-Chlor- bzw. *symm.* Trichlorbenzol-diazoniumchlorid (1 mMol) in wenig Methanol und Acrylnitril (0.1 Mol) läuft nach Zusatz von 1–2 mMol Triäthylamin unter schwacher Stickstoff-Entwicklung eine Polymerisation ab<sup>9)</sup>.

Die Polymerisate enthalten durch den Einbau der halogen-substituierten Phenylradikale als Endgruppe etwa 1% Chlor.

An Stelle des tertiärenamins bewirkt eine verdünnt alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd ebenfalls eine Polymerisation. Auch isoliertes *p*-Chlorbenzol-*syn*-diazohydroxyd löst in methyalkoholischer Lösung die Polymerisation von Acrylnitril aus.

Nicht nur den Ablauf der reduktiven Desaminierung führen wir auf die Bildung kurzlebiger, unfreier und hinsichtlich ihres weiteren Schicksals an die Natur des Primärverbandes gebundener Radikale zurück (Durchgangsradikale<sup>10)</sup>) — auch die Verharzungsreaktion scheint uns durch die Individualität des Primärverbandes bereits vorbestimmt. Ist R'H im Primärverband Aryl-diazohydroxyd (z. B. in wässrigem Medium), so kommt es unter Ablauf einer R'H-Reaktion bevorzugt zur Verharzung<sup>11)</sup>. In alkoholischer Lösung ist durch die Beteiligung der Alkoholemolekel am Aufbau des Primärverbandes die Verharzung bereits deutlich vermindert. Sie tritt praktisch völlig zugunsten der reduktiven Desaminierung in den Hintergrund, wenn man nach R. Huisgen und H. Nakaten<sup>6)</sup> Aryl-diazoacetate (geringere Assoziationsneigung) in alkoholischer Lösung zersetzt. Stellt aber R'H die Vinylkomponente dar, so erfolgt Polymerisation. Diese Überlegungen weisen dem Primärverband eine für den Reaktionsverlauf entscheidende Rolle zu.

Dem Fonds zur Förderung der Chemie und den Farbwerken Höchst danken wir für die gewährte Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der festen Diazonium-Salze erfolgt nach Vorschriften von E. Knoevenagel<sup>12)</sup> oder A. Hantzsch<sup>13)</sup>. Die Diazonium-Salze enthalten alle überschüssig, nicht stöchiometrisch gebundene freie Salzsäure. Diese wurde jeweils durch Titration ermittelt und ein entsprechender Überschuß an tertiärem Amin verwandt.

Umsetzung in Wasser: Zu einer Lösung von 5–10 g Diazoniumchlorid in etwa 50 cm Wasser läßt man in einem Rundkolben, welcher einen Tropftrichter und eine Ableitung zu einer Gasbürette enthält, unter Schütteln allmählich 1–2 Mol Triäthylamin zulaufen. Die Temperatur wird durch geeignete Kühlung auf Zimmertemperatur gehalten. Es entwickelt sich sofort Stickstoff, und dunkelbraune Harze scheiden sich ab.

Aufarbeitung: Nach beendeter Stickstoff-Entwicklung wird die Reaktionslösung schwach angesäuert und die Reaktionsprodukte (Chlor-, Trichlor- bzw. Nitrobenzol) werden mit Wasserdampf übergetrieben; *symm.* Trichlorbenzol (Schmp. 63°) scheidet sich kristallin ab, und kann ausgewogen werden. Chlor- bzw. Nitrobenzol werden —

<sup>9)</sup> Ohne die Base tritt keine Polymerisation ein.

<sup>10)</sup> Zur Definition: *Angew. Chem.* **62**, 359 [1950]; *Chem. Ber.* **85**, 804 [1952].

<sup>11)</sup> Dafür spricht, daß auch in wässriger Lösung neben überwiegender Harzbildung die „reduktive Desaminierung“ zu beobachten ist. Die Bildung dieser „Diazoharze“ erfolgt also anders als beim Vorgang des Verkochens; vergl. H. Gies u. E. Pfeil, *Liebigs Ann. Chem.* **578**, 11 [1952].

<sup>12)</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **28**, 2053 [1895]; B. Hirsch, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 1148 [1897]. <sup>13)</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 89 [1897], **34**, 3337 [1901].

bei den Alkoholansätzen nach ausreichender Verdünnung mit Wasser — mit Äther ausgeschüttelt, fraktioniert destilliert und dann bestimmt. Aus dem alkalisch gemachten Rückstand der Wasserdampfdestillation werden die flüchtigen Amine direkt in vorgelegte Salzsäure übergetrieben und der Trockenrückstand ausgewogen. Die nach der Entfernung der flüchtigen Basen zurückbleibenden Harze enthalten noch erhebliche Mengen an Stickstoff. Alle Versuche, aus den Harzen noch einheitliche Bestandteile herauszuarbeiten, verliefen negativ.

Umsetzung in Methanol: Die oben bereits beschriebene Versuchsanordnung und Aufarbeitungsmethode hat sich auch in diesem Lösungsmittel gut bewährt. Formaldehyd geht, wie Blindversuche gezeigt haben, bei der Wasserdampfdestillation quantitativ über. Es empfiehlt sich, den Formaldehyd unmittelbar nach der Destillation zu bestimmen (mit Wasserstoffperoxyd und Alkalihydroxyd), da in dem schwach alkalischen Reaktionsmedium Formaldehyd offenbar durch Kondensationsreaktionen verbraucht wird.

In Äthanol als Reaktionsmedium bildet sich Acetaldehyd, der mit Fuchsin-schwefeliger Säure nachgewiesen und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt wird.

Bei der Umsetzung von *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid in Trichloräthanol wird das bei der Wasserdampfdestillation erhaltene Gemisch von Chlorbenzol und Trichloräthanol durch partielle Zersetzung des letzteren mit 25% Alkali zerlegt.

Das in Benzylalkohol als Lösungsmittel anfallende Gemisch von Benzylalkohol, Benzaldehyd und Chlorbenzol wird durch fraktionierte Destillation annähernd getrennt. Bei 172°/24 Torr folgt ein Öl noch unbekannter Zusammensetzung.

#### Versuche mit Diazohydroxyden, Diazotaten und Diazosulfonaten von *p*-Chlor-, *p*-Nitro- und *symm.*-Trichlorbenzol

Die *syn*-Aryl-diazohydroxyde wurden nach der Vorschrift von E. Bamberger<sup>14)</sup> sowohl aus *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid als auch durch Ansäuern der entsprechenden Diazotate mit Essigsäure in der Kälte gewonnen.

Setzt man zu einer kleinen Probe des auf Filterpapier getrockneten *syn*-Diazohydroxyds einen Tropfen Triäthylamin oder etwas Benzol, so erfolgt Explosion mit lautem Knall. Die *anti*-Aryl-diazohydroxyde zersetzen sich im organischen Lösungsmittel gemäßiger als die *syn*-Isomeren unter reduktiver Desaminierung und Verharzung. Die Diazotate sind als Salze in organischen Lösungsmitteln unlöslich und zeigen keinerlei Reaktion. *p*-Chlor-benzol-*syn*(bzw. *anti*)-diazosulfonate wurden nach A. Hantzsch<sup>14)</sup> dargestellt. Die *anti*-Verbindung ist in organischem Solvens völlig stabil, während das *syn*-Isomere in Alkoholen leicht zerfällt.

#### Polymerisationsversuche

Es wurden umgesetzt: *p*-Chlor- und Trichlorbenzol-diazoniumchlorid mit Triäthylamin in Methanol b. Ggw. von Acrylnitril, Vinylacetat und Styrol. Ein Zusatz von Methanol erwies sich als notwendig, da die Diazonium-Salze auf Grund ihrer Salznatur in den genannten Vinyl-Verbindungen nicht löslich sind. Es wurde so verfahren, daß etwa 1 mMol Diazoniumchlorid in möglichst wenig Methanol gelöst und hierauf mit 0.1 Mol Acrylnitril versetzt wurde. Unter Stickstoff wurden 2 mMol Triäthylamin unter Schütteln tropfenweise zugefügt. Umsätze mit Triäthylamin ohne Methanol — also in Suspension — führen ebenfalls zur Polymerisation. Mit *p*-Chlor- und *symm.* Trichlorbenzol-diazoniumchlorid tritt b. Ggw. von Acrylnitril und Zusatz von Triäthylamin Stickstoff-Entwicklung, Rotfärbung und Polymerisation ein. Das Polyacrylnitril wird scharf abgesaugt und zur Reinigung entweder mehrere Stunden mit Methanol extrahiert oder aus Dimethylformamid mit Methanol umgefällt. Mit Styrol oder Vinylacetat als Monomerem erfolgt keine oder nur sehr langsame Stickstoff-Entwicklung und selbst nach tagelangem Stehen keine Polymerisation (nachgewiesen durch Wasserdampfdestillation)<sup>15)</sup>.

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1728 [1894].

<sup>15)</sup> L. Horner u. H. Pohl, Liebigs Ann. Chem. 559, 48 [1948].

Erhöht man in den oben beschriebenen Ansätzen die Menge an Diazonium-Salz auf etwa 1 g, so erfolgt die Polymerisation sehr schnell und unter Umständen so heftig, daß die Substanz aus dem Gefäß herausgeschleudert wird. Bei Verwendung von *p*-Chlorbenzol-diazoniumsulfat enthält das gereinigte Polyacrylnitril etwa 1% Chlor. Das Anion geht nicht in das Polymere ein, da bei Auslösung der Polymerisation durch Benzoldiazoniumchlorid bzw. -sulfat weder Chlor noch Sulfat in das Polymerisat eingebaut wird.

Versucht man die Polymerisation mit anderen Basen als Triäthylamin einzuleiten, so ergibt sich folgendes Bild: Alkoholisches Kaliumhydroxyd wirkt wie Triäthylamin und bringt unter Stickstoff-Entwicklung Acrylnitril zur Polymerisation. Äthyl- und Diäthylamin geben gelb-rote Lösungen, keine Stickstoff-Entwicklung und keine Polymerisation. Analog verhalten sich die aromatischen Basen: Anilin, Methyl- und Dimethylanilin. Wie bereits erwähnt, löst *p*-Chlorbenzol-*syn*-diazohydroxyd die Polymerisation aus.

### 178. Leopold Horner und Clemens Betzel: Notiz über die explosionsartige Zersetzung von Dibenzoylperoxyd durch Dimethylanilin\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 7. Mai 1953)

Festes Dibenzoylperoxyd zersetzt sich bei Zugabe eines Tröpfchens Dimethylanilin zu Kohlendioxyd, Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat und einem Gemisch partiell benzooylierter und statistisch verknüpfter Polyphenylene. Träger der Reaktion sind Phenyl-Radikale.

In einer Reihe von Untersuchungen haben wir uns mit der Umsetzung von Dibenzoylperoxyd mit tertiären Aminen in Lösung befaßt<sup>1)</sup>. Die vorliegende Mitteilung stellt einen Beitrag zu den stofflichen Veränderungen dar, die eintreten, wenn man festes Dibenzoylperoxyd mit einem Tröpfchen eines tertiärenamins, z. B. Dimethylanilin, in Berührung bringt. Nach einer sich nach Sekunden bemessenden Induktionszeit tritt nämlich unter Ausstoßung eines farblosen Rauchpilzes eine explosionsartige Zersetzung ein. Um in die Natur der bei der Explosion entstehenden Umsetzungsprodukte Einblick zu bekommen, haben wir die Reaktion zunächst in einem großen, enghalsigen Glasgefäß durchgeführt. Als Hauptprodukte konnten wir Diphenyl, Benzoesäure, Phenylbenzoat, Kohlendioxyd sowie hochsiedende Öle isolieren. Wegen der erheblichen Substanzverluste, die beim Arbeiten im offenen Gefäß auftreten, haben wir dann die Umsetzung in einen Autoklaven verlegt. Hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung der so erhaltenen Reaktionsprodukte treten die im offenen System als Hauptprodukte gefundenen Verbindungen auf Kosten der hochsiedenden, öligen Anteile zurück.

Wir haben uns bis jetzt vergeblich bemüht, aus diesen Ölen einheitliche Verbindungen herauszuarbeiten. Durch Destillation bzw. Adsorption gelingt lediglich die Aufteilung in eine nieder- und höhermolekulare Fraktion. Die Analyse des höhermolekularen Anteils zeigt, daß es sich ganz überwiegend um ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vom mitt-

\*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 61, 411 [1949]; Liebigs Ann. Chem. 566, 69 [1949], 579, 175 [1953].