

## 75. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in mässig konzentrierter wässriger Salzsäure<sup>1)</sup>

von A.V. Willi, M.H. Cho<sup>2)</sup> und C.M. Won

College of Pharmaceutical Sciences, Columbia University,  
115 W 68th Street, New York, New York 10023, U.S.A.

(30. I. 70)

*Summary.* The decarboxylation kinetics of 2,4-dihydroxybenzoic acid have been studied in 0.1–8N aqueous HCl at 50°. At low HCl concentrations, the observed first order rate constant,  $k$ , increases with increasing acidity of the solution. In solutions with 3.5–6N HCl,  $k$  remains constant.

The D<sub>2</sub>O solvent isotope effect decreases from  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 2.0$  in 1N HCl to 1.3 in 5N HCl, and it remains unchanged at 1.3 if the HCl concentration is increased further to 8N.

It is concluded that an increase of the acidity of the solution causes a change of the rate determining step from slow proton transfer to rate limiting C–C bond cleavage.

**Einleitung.** – Die Kinetik der Decarboxylierung verschiedener aromatischer Hydroxy- und Aminosäuren in wässrigen Lösungen war vor einiger Zeit ausführlich untersucht worden [1]–[6]<sup>3)</sup>. In fast allen früheren Arbeiten überschritt die Wasserstoffionenkonzentration in den verschiedenen Messreihen nie 0,05N, da es bei Einschluss von Experimenten mit höheren Mineralsäure-Konzentrationen nicht möglich war, alle Messreihen bei der gleichen konstanten Ionenstärke (meist 0,1N) auszuführen. Für die substituierten Salicylsäuren (HA) einschliesslich 2,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure war die folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung gefunden worden [2] [4]:

$$v = k_{\text{HA}}[\text{HA}] = k_{\text{H}}^{\text{A}}[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] . \quad (1)$$

Bei Gültigkeit dieser Gleichung muss die direkt gemessene Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung  $k$  zunächst mit wachsender Wasserstoffionenkonzentration ansteigen, um schliesslich ein konstantes Niveau ( $k = k_{\text{HA}}$ ) zu erreichen, wenn die Ionisation der Säure HA praktisch vollständig zurückgedrängt ist (Gleichungen 2). Das war auch beobachtet worden.

$$k = v/c_{\text{A}} = v/([\text{A}^-] + [\text{HA}]) = k_{\text{HA}}[\text{HA}]/([\text{A}^-] + [\text{HA}]) , \quad (2a)$$

$$k = k_{\text{HA}}[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K) . \quad (2b)$$

In den Beispielen von 4-Aminobenzoesäure [6], 2-Aminobenzoesäure [8] und 4-Aminosalicylsäure [3] trat neben der Reaktion zwischen dem Anion und dem Hydroxonium-Ion noch eine weitere Reaktion zwischen der undissoziierten Säure HA

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 11. September 1969 auf dem 158th National Meeting der American Chemical Society in New York.

<sup>2)</sup> Diese Untersuchung bildet den ersten Teil einer Arbeit von Miss Moon Hae Cho zur Erlangung des Master of Science-Titels am College of Pharmaceutical Sciences, Columbia University, New York.

<sup>3)</sup> Für eine Zusammenfassung der Ergebnisse früherer Arbeiten s. [7].

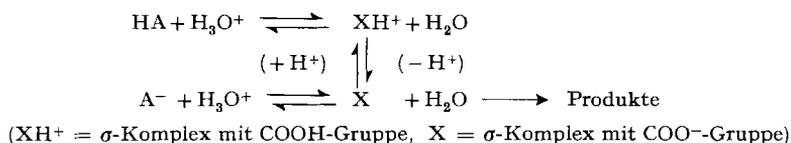
und dem Hydroxonium-Ion auf, – entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (3):

$$v = k_{\text{H}_2\text{A}^+}[\text{H}_2\text{A}^+] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] = k_{\text{H}}^{\text{HA}}[\text{HA}] [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}}^{\text{A}^-}[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] . \quad (3)$$

Auf Grund der Beobachtung von allgemeiner Säurekatalyse [4] sowie der Messung von Substituenteneffekten [4], Lösungsmittel-Isotopeneffekten [5] [6] und  $^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekten [9] konnte der Schluss gezogen werden, dass es sich bei diesen Reaktionen (unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen!) um geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragungen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  auf das C-Atom des Substrates handelt, welches die  $\text{COO}^-$ - bzw.  $\text{COOH}$ -Gruppe trägt. Es bildet sich dabei zunächst die entsprechende  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe. Die Abspaltung der Carboxylat- oder Carboxyl-Gruppe findet in einem oder mehreren schnellen Folgeschritten statt.

Somit schien vor 9 Jahren der Mechanismus dieser Decarboxylierungsreaktionen völlig geklärt zu sein. Eine neue Entwicklung trat 1965 auf, als *Dunn, Leggate & Scheffler* [10] berichteten, dass die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung bei der Decarboxylierung von 4-Methoxy- und 4-Methylantranilsäure mit steigender Hydroxoniumionen-Konzentration stark absinken, sobald diese wesentlich grösser als 0,1 N wird. Auf Grund von Gleichung 3 wäre zu erwarten, dass  $k$  in diesem Aciditätsbereich konstant bliebe, da das Substrat dort fast vollständig in Form des Kations  $\text{H}_2\text{A}^+$  vorliegt. *Dunn et al.* deuteten ihre Beobachtungen richtig durch Postulierung der Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in stark sauren Lösungen (siehe Schema).

*Schema der Decarboxylierung in saurer Lösung*



Offenbar findet die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bedeutend leichter statt als diejenige von  $\text{COOH}^+$ . Tatsächlich ist unseres Wissens bis heute noch kein Beispiel bekannt, in dem die Zersetzung von  $\text{XH}^+$  unter Abspaltung von  $\text{COOH}^+$  mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Erst nachdem das Proton von der Carboxylgruppe von  $\text{XH}^+$  abdissoziiert ist, kann sich die konjugate Base  $\text{X}$  unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zersetzen. Wenn aber in der stark sauren Lösung die Ionisation der Carboxylgruppe der  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe hinreichend stark zurückgedrängt ist, dann kann die Konzentration von  $\text{X}$  so klein werden, dass der Zerfall von  $\text{XH}^+$  über  $\text{X}$  in die Produkte nicht mehr schnell im Vergleich zur Rückreaktion von  $\text{XH}^+$  (unter Bildung von  $\text{HA}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sein kann. Die totale Reaktionsgeschwindigkeit wird dann kleiner als die Geschwindigkeit der Bildung des  $\sigma$ -Komplexes  $\text{XH}^+$ , und demzufolge sinkt  $k$  ab. Bei genügend starker Erhöhung der Acidität der Lösung wird schliesslich die  $\text{CO}_2$ -Abspaltung von  $\text{X}$  zum langsamen und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.  $\text{X}$  steht dann im Gleichgewicht mit  $\text{HA}$ . Es enthält ein Proton weniger als  $\text{H}_2\text{A}^+$ , die vorliegende Form der Ausgangsverbindung, und deshalb muss nun die Geschwindigkeit der Produktbildung mit steigender Acidität der Lösung absinken. Eine quantitative Behandlung des im Schema dargestellten Mechanismus lässt sich mit Hilfe der Methode des

stationären Zustandes durchführen [8] [10] [11] [12]. Dabei bedient man sich zweckmässigerweise der *Hammett*'schen  $H_0$ -Funktion [13], wie das in früheren Arbeiten gezeigt worden ist [8] [12].

Nach Erscheinen der Arbeit von *Dunn et al.* sind weitere Beispiele für derartige Änderungen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei der Decarboxylierung von 4-Aminobenzoesäure [12], substituierten 4-Aminobenzoesäuren [11], Azulen-1-carbonsäure [14] und 4-Aminosalicylsäure [12] gefunden worden.

Mit Ausnahme von Azulen-1-carbonsäure handelt es sich in allen erwähnten Beispielen um aromatische Aminosäuren. Es ist das Ziel dieser Arbeit zu untersuchen, ob auch bei aromatischen Hydroxysäuren in stark sauren Lösungen Änderungen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes eintreten können. Als erstes Beispiel wird hier die Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in mässig konzentrierten wässrigen Salzsäurelösungen näher untersucht. Wie in früheren Arbeiten [3] lässt sich der Ablauf der Reaktion durch Beobachtung der Abnahme der UV.-Absorption bei 290 und 295 nm gut verfolgen.

**Experimentelles.** – Bei sämtlichen Messungen war die Anfangskonzentration der 2,4-Dihydroxybenzoesäure  $2,5 \cdot 10^{-3}$  M. Für jede Messreihe wurden 25 ml Lösung hergestellt und in 2-ml-Ampullen gefüllt. Von jeder Ampulle, die eine bestimmte Zeit im Thermostaten erwärmt worden war, wurde mittels einer Mikropipette eine Probe von 0,500 ml in einen 5-ml-Messkolben übergeführt, der mit Wasser zur Marke aufgefüllt wurde. Die verdünnte Lösung wurde für die spektrophotometrische Messung in 1-cm-Küvetten verwendet. Bei der Bestimmung der Isotopeneffekte wurden jeweils gleichzeitig Experimente im Mikromaßstab in  $H_2O$ - und in  $D_2O$ -Lösung mit gleichen Konzentrationen der starken Säure (HCl oder DCl) im gleichen Thermostaten ausgeführt. Für jede Messreihe wurden aus den zu verschiedenen Zeiten gemessenen Extinktionswerten  $D$  Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung gemäss der Gleichung:  $\log(D - D\infty) = \log(D_0 - D\infty) - k t / 2,303$  in einer elektronischen Rechenanlage unter Benutzung eines linearen Regressions-Programmes berechnet.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten der Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in wässriger Salzsäure bei 50,0°*

CHCl	$10^6 k$ (experimentell)	$10^6 k$ (berechnet nach Gl. 4)
N	s <sup>-1</sup>	s <sup>-1</sup>
0,098	1,89	1,86
0,490	2,49	2,47
0,995	3,32; 3,19	3,38
1,48	4,37	4,24
1,99	5,10	5,12
2,50	6,08; 5,86	5,83
3,00	7,30	(6,51)
3,50	7,80	(7,08)
4,00	7,86; 7,52	(7,48)
5,15	7,89; 7,92	(8,09)
6,12	8,06	(8,76)
8,16	7,62	–

**Resultate und Diskussion.** – In Tabelle 1 sind die bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung zusammengestellt. Auf Grund dieser Daten bleibt  $k$  bei Erhöhung der Konzentration der starken

Säure nicht etwa in der Nähe des früher gefundenen Wertes für  $k_{\text{HA}}$  ( $= 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) [4], sondern steigt weiterhin an. Mit zunehmender Salzsäurekonzentration wird das Anwachsen schwächer. Im Bereich von 3,5–6 N Salzsäure ist  $k$  innerhalb seiner Fehlergrenzen konstant. Das leichte Absinken bei Übergang von 6 N zu 8 N mag auf einem Mediumeffekt beruhen.

Die Ergebnisse der Bestimmungen des  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösungsmittel-Isotopeneffektes sind in Tabelle 2 wiedergegeben. In 1 N Salzsäure befindet sich  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$  bei 2,0, um mit steigender Mineralsäurekonzentration abzusinken. Die Geschwindigkeitskonstante in  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung erreicht in ca. 4,5 N Salzsäure ihr konstantes Niveau, und demzufolge bleibt der Lösungsmittel-Isotopeneffekt im Bereich von 5–8 N Salzsäure praktisch unverändert bei 1,3.

Das Ansteigen von  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  um mehr als das 4fache im Bereich von 0,1–3,5 N Salzsäure muss als zu bedeutend betrachtet werden, um durch einen Salzeffekt auf die Bildung des dipolaren,  $\sigma$ -Komplex-ähnlichen Übergangszustandes ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ) aus der neutralen Säure HA erklärt werden zu können. Wahrscheinlicher ist die Annahme einer zusätzlichen Reaktion zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und HA, die ebenfalls mit geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung verläuft, wobei zunächst ein positiv geladener  $\sigma$ -Komplex gebildet wird.

Wie oben im Schema angedeutet, muss erst Ionisation der Carboxylgruppe der  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe stattfinden ( $\text{XH}^+ \rightleftharpoons \text{X} + \text{H}^+$ ), bevor im produktbildenden Schritt  $\text{CO}_2$  von X abgespalten werden kann. Wie bei den aromatischen Aminosäuren kann offenbar auch im Fall der 2,4-Dihydroxybenzoesäure die Ionisation der  $\text{COOH}$ -Gruppe von  $\text{XH}^+$  in stark salzsaurer Lösung so weit zurückgedrängt werden, dass schliesslich der  $\text{CO}_2$ -Abspaltungsschritt von X langsam und geschwindigkeitsbestimmend wird. Der zugehörige Übergangszustand besitzt dann die gleiche Anzahl Protonen wie die Ausgangsverbindung HA, und daher muss in einem solchen Fall im betreffenden Bereich  $k$  unabhängig von der Acidität der Lösung sein, was für  $c_{\text{HCl}} \geq 3,5 \text{ N}$  ja auch tatsächlich zu beobachten ist.

Bei Anwendung der Methode des stationären Zustandes unter Einführung der *Hammett*'schen Aciditätsfunktion ( $h_0 = 10^{-\text{H}_0}$ ) lässt sich Gleichung 4 ableiten<sup>4)</sup>:

$$k = (a h_0 + b) / (1 + p h_0) . \quad (4)$$

Tabelle 2. Lösungsmittel-Isotopeneffekte auf die Decarboxylierungskinetik von 2,4-Dihydroxybenzoesäure bei 50,0°

$c_{\text{HCl}}$	$10^6 k_{\text{H}_2\text{O}}$	$10^6 k_{\text{D}_2\text{O}}$	$k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$
N	$\text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	
1,02	3,19	1,60	1,99
4,08	7,52	5,13	1,47
5,10	7,92	5,88	1,35
6,12	8,06	6,07	1,33
8,16	7,62	6,03	1,26

<sup>4)</sup> Die Ableitung von Gleichung (4) erfolgt in gleicher Weise wie für das in [12] behandelte analoge Beispiel. Dort wird auch gezeigt, wie die Aktivitätskoeffizienten einzuführen sind.

Gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und mit Hilfe von Gleichung (4) berechneten Geschwindigkeitskonstanten besteht im Bereich von 0,1–2,5 N Salzsäure ( $k_0 = 0,1\text{--}7,4$ ), wenn man von den folgenden Zahlenwerten für die Koeffizienten ausgeht:  $a = 1,70 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ ,  $b = 1,72 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $p = 0,196 \text{ M}^{-1}$ .

In stärker sauren Lösungen treten Abweichungen auf (siehe Tabelle 1). Das ist zu erwarten, denn in  $b$  ist der Aktivitätskoeffizienten-Quotient  $f_{\text{HA}}/f_{\neq}$  enthalten, in welchem sich offenbar die Salzeffekte nicht ganz wegheben. Daher soll hier der Anwendung von Gleichung (4) keine besondere Bedeutung zugemessen werden. Beispiele, auf die sich die  $k_0$ -Funktion mit annehmbarer Präzision anwenden lässt, enthalten gewöhnlich Aktivitätskoeffizienten-Quotienten des Typs  $f_+ f_0' / f_+ f_0$  [15].

Die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus ergibt sich aus den beobachteten Lösungsmittel-Isotopeneffekten<sup>6)</sup>. Im Falle einer geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{A}^-$  gilt Gleichung (5), sofern die 2,4-Dihydroxybenzoesäure praktisch vollständig in Form von HA vorliegt. Der Lösungsmittel-Isotopen-

$$k = k_{\text{HA}} = K_{\text{HA}} \cdot k_{\text{H}}^{\text{A}} \quad (5)$$

effekt ist dann gleich dem Produkt der Quotienten von Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf die Aciditätskonstante von HA und von Isotopeneffekt auf die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante der Protonenübertragung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  auf das C-Atom in 1-Stellung von  $\text{A}^-$ :

$$(k_{\text{HA}})_{\text{H}_2\text{O}} / (k_{\text{DA}})_{\text{D}_2\text{O}} = (K_{\text{HA}} / K_{\text{DA}}) \cdot (k_{\text{H}}^{\text{A}} / k_{\text{D}}^{\text{A}}) \quad (6)$$

In einer früheren Arbeit [5] waren mit Hilfe von Messungen im Bereich um  $(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ N}$  bei  $50^\circ\text{C}$  die folgenden Zahlenwerte gefunden worden:

$$(k_{\text{HA}})_{\text{H}_2\text{O}} / (k_{\text{DA}})_{\text{D}_2\text{O}} = 6,25 = 3,55 \cdot 1,76.$$

Für eine Protonenübertragung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  auf HA als langsamer Schritt ist dementsprechend bei gleichen Mineralsäurekonzentrationen in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  ein Lösungsmittel-Isotopeneffekt von  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = k_{\text{H}}^{\text{HA}}/k_{\text{D}}^{\text{DA}} = 1,7\text{--}4$  zu erwarten [16].

Ist jedoch die Protonenübertragung nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend, so kann der beobachtete kinetische Isotopeneffekt als Produkt aus dem Lösungsmittel-Isotopeneffekt für das Gleichgewicht  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{X}$  ( $\sigma$ -Komplex) und dem sekundären Isotopeneffekt auf die Bildung des Übergangszustandes der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus X betrachtet werden. Der erste der beiden Faktoren ist gleich dem Quotienten der Lösungsmittel-Isotopeneffekte auf die Aciditätskonstanten von HA und X. Der  $\sigma$ -Komplex X ist eine CH-Säure. Unseres Wissens sind Quotienten von Lösungsmittel-Isotopeneffekten auf Aciditätskonstanten von CH-Säuren bisher nicht gemessen worden. Für diese Säuren mögen sie etwas kleiner sein als für OH-Säuren. Somit liegt schätzungsweise der Quotient vom Lösungsmittel-Isotopeneffekt auf das Gleichgewicht  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{X}$  in der Nähe von 1,5. Wenn man für den zweiten Faktor, den Quotienten von sekundärem Isotopeneffekt auf die Bildung des Übergangszustandes (mit Elektronenkonfiguration am C-Atom des Ringes zwischen  $sp^3$  und  $sp^2$ ) aus X ( $sp^3$ -C-

<sup>6)</sup> Die in dieser Arbeit gefundenen Werte erinnern stark an die Resultate von Longridge & Long [14] für die Azulen-1-carbonsäure.

Atom), einen Wert etwas kleiner als 1 annimmt, dann erscheint der bei hohen Salzsäurekonzentrationen gefundene Wert von 1,3 für das Produkt aus beiden Faktoren als durchaus plausibel.

Der in 1N Salzsäure gemessene Wert für  $k_{H_2O}/k_{D_2O}$  (Tabelle 2) ist bedeutend niedriger als 6, obgleich dort noch im wesentlichen die Wasserstoffionenübertragung geschwindigkeitsbestimmend sein sollte ( $1 + \rho h_0 = 1,3$ ). Daraus folgt, dass der Schritt  $H_3O^+ + HA \rightarrow XH^+ + H_2O$  neben dem Schritt  $H_3O^+ + A^- \rightarrow X + H_2O$  stark an der Gesamtreaktion beteiligt sein muss. Das Absinken von  $k_{H_2O}/k_{D_2O}$  von 2,0 auf 1,3 bei Erhöhung der Salzsäurekonzentration kann nur durch Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gedeutet werden. Auf Grund der Daten in Tabelle 2 ist in 5N Salzsäure sowohl in  $H_2O$ - als auch in  $D_2O$ -Lösung die C-C-Bindungsspaltung praktisch allein geschwindigkeitsbestimmend für die Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure.

Dieses Resultat stimmt überein mit den Folgerungen aus den von *Bourns* [17] gemessenen Carboxyl- $^{13}C$ -Isotopeneffekten für diese Reaktion ( $k_{12}/k_{13} = 1,036$  in 7,8N wässriger Perchlorsäure, dagegen 1,006 in 0,1N Perchlorsäure).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. R. Brown, W. W. Elliot & D. L. Hammick*, J. chem. Soc. 1951, 1384.
- [2] *W. M. Schubert & J. D. Gardner*, J. Amer. chem. Soc. 75, 1401 (1953).
- [3] *A. V. Willi & J. F. Stocker*, Helv. 37, 1113 (1954); *A. V. Willi*, Helv. 40, 1053 (1957); 43, 644 (1960).
- [4] *A. V. Willi*, Trans. Faraday Soc. 55, 433 (1959).
- [5] *A. V. Willi*, Z. Naturforsch. 13a, 997 (1958).
- [6] *A. V. Willi*, Z. physik. Chem. [N.F.] 27, 221 (1961).
- [7] *A. V. Willi*, «Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie», S.148–159, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1965.
- [8] *A. V. Willi, C. M. Won & P. Vilh*, J. physic. Chemistry 72, 3142 (1968).
- [9] *W. H. Stevens, J. M. Pepper & M. Lounsbury*, Canad. J. Chemistry 30, 529 (1952); *K. R. Lynn & A. N. Bourns*, Chemistry & Ind. 1963, 782.
- [10] *G. E. Dunn, P. Leggate & I. E. Scheffler*, Canad. J. Chemistry 43, 3080 (1965).
- [11] *J. M. Los, R. F. Rekker & C. H. T. Tonsbeek*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 86, 622 (1967).
- [12] *A. V. Willi & P. Vilh*, Z. physik. Chem. [N.F.] 59, 189 (1968).
- [13] *L. P. Hammett*, «Physical Organic Chemistry». McGraw-Hill, New York 1940.
- [14] *J. L. Longridge & F. A. Long*, J. Amer. chem. Soc. 90, 3092 (1968); *H. H. Huang & F. A. Long*, *ibid.* 91, 2872 (1969).
- [15] *F. A. Long & M. A. Paul*, Chem. Revs. 57, 935 (1957).
- [16] *Op. cit.* [7], S.91–99.
- [17] *A. N. Bourns*, Privatmitteilung 1962. Siehe auch *op. cit.* [7], S.154–155.