

- [3] G. Büchi & H. Wüest, J. org. Chemistry 34, 1122 (1969).
 [4] A. F. Thomas & M. Ozaine, Chem. Commun. 1969, 46.
 [5] A. F. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 91, 3281 (1969).
 [6] H. Normant & G. J. Martin, Bull. Soc. chim. France 1963, 1646.
 [7] a) I. N. Nazarov, S. M. Makin & B. K. Krupstov, Proc. Acad. Sci. USSR., Chem. Sect. (Engl. Transl.) 1959, 3649; b) G. J. Martin, J. P. Gouesnard & M. L. Martin, C. r. Séances Acad. Sci. 264c, 794 (1967); c) G. J. Martin, M. C. Jouet, J. P. Dorie, J. P. Gouesnard, S. Odiot & M. L. Martin, Bull. Soc. chim. France 1969, 2508.
 [8] S. Makin, Proc. Acad. Sci. USSR., Chem. Sect. (Engl. Transl.) 1961, 492.
 [9] H. Rupe & A. Steinbach, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 585 (1911).
 [10] V. K. Howad & A. S. Rao, Tetrahedron 21, 2593 (1965).
 [11] S. T. Ross & D. B. Denney, Analyt. Chemistry 32, 1896 (1960).
 [12] H. Gilman & L. S. Miller, «Organic Reactions» 6, 353; J. Wiley & Sons, New-York 1951.

141. Strahlungschemie von Kohlenwasserstoffen

19. Mitteilung¹⁾

Die Deuteriumabspaltung in isotop-isomeren Cyclohexanen

von M. Ballenegger, A. Ruf und T. Gäumann

Institut für physikalische Chemie der ETH Lausanne

(17. V. 71)

Summary. The G -value for D_2 production has been measured for C_6D_{12} and for *gem*-, *cis*-, and *trans*- $C_6H_{10}D_2$. The G -values for the unimolecular process are 0.24, 0.023, 0.010 and 0.004, resp. In C_6D_{12} two bimolecular processes can be distinguished: one includes 'hot' D-atoms, e.g. a species that shows no isotope effect for the hydrogen abstraction yielding D_2 and HD, resp.; its G -value is 1.22. The other process goes via thermal D-atoms, it has a G -value of 1.97 and gives an isotope effect for abstraction: $k_D/k_H = 0.075$ (10°C). In the partially deuteriated cyclohexanes, only the former process can be observed. Its G -value depends on the irradiation temperature and phase, is independent of the position of the D-atoms in the molecule and amounts to 0.035 (10°C), 0.028 (–40°C solid), 0.040 (–40°C liquid with 25% hexane). The following conclusions can be drawn: the unimolecular detachment shows no intramolecular isotope effect in partially deuteriated molecules and comes only from the *gem*-, *cis*- and *trans*-positions. Most of the G -values for the D_2 and HD production by different reaction paths can be cross-checked by G -values from different mixtures. The agreement between these values is excellent.

Einleitung. – Dyne *et al.* haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, dass man mit Mischungen von leichtem und schwerem Cyclohexan die radiolytische Deuteriumproduktion in einen unimolekularen und einen bimolekularen Anteil aufspalten kann [2] [3] [4]. Das Prinzip der Untersuchung besteht darin, geringe Konzentrationen von schwerem Cyclohexan in leichtem Cyclohexan [2] [3] oder in andern nichtdeuterierten Kohlenwasserstoffen [4] zu bestrahlen und die reduzierte Ausbeute $G(D_2)/x$ als Funktion des Molenbruchs x zu bestimmen. Der Achsenabschnitt ergibt den Anteil, der über einen unimolekularen Prozess gebildet wird. Die Autoren untersuchten ebenfalls den Einfluss verschiedener Additive [3]. Wir konnten in der Folge für C_6D_{14} in Hexan zeigen, dass einesteils diese Darstellung bei tiefen Bestrahlungs-

¹⁾ 18. Mitteilung, s. [1].

temperaturen eine Gerade liefert, d. h., dass sie auch gestattet, den bimolekularen Anteil zu bestimmen, und dass andererseits verdünnte Lösungen von C_6H_{14} in schwerem Hexan auch die Abschätzung der entsprechenden Parameter für die H_2 -Produktion gestatten [1] [5]. In einer weiteren Arbeit wiesen wir darauf hin, dass eine partielle Deuterierung von Hexan Rückschlüsse auf die Beteiligung einzelner Stellen in dieser Substanz an der Wasserstoffproduktion erlauben [6]. In der vorliegenden Arbeit haben wir drei isomere Cyclohexane, die je zwei D-Atome pro Molekel enthielten, mit Hilfe dieser Methode untersucht. Die Resultate werden mit denjenigen aus C_6H_{12} - C_6D_{12} Mischungen verglichen.

2. Experimentelles. – 2.1. *Synthese der Verbindungen.* 1, 1- D_2 -Cyclohexan wurde auf folgende Weise hergestellt: Reduktion von Cyclohexanon zu Cyclohexanol mit $LiAlD_4$, Tosylierung und Reduktion des Tosylats zum Kohlenwasserstoff mit $LiAlD_4$ -LiD im Verhältnis 1:3. Der Deuterierungsgrad des Produkts betrug 98,4%. *Cis*-1, 2- D_2 -Cyclohexan wurde durch Deuterierung von Cyclohexen in Toluol mit Tris-triphenylphosphorrhodiumchlorid als Katalysator [7] in guter Ausbeute und mit einem Deuterierungsgrad von 97,7% erhalten. Zur Herstellung von *trans*-1, 2- D_2 -Cyclohexan ging man ebenfalls vom Cyclohexen aus, das, nach Deuterierung mit B_2D_6 , durch nachfolgende alkalische Oxydation *cis*- D_1 -Cyclohexanol ergab, dessen Tosylat wie beim *gem*- D_2 -Cyclohexan zum Kohlenwasserstoff reduziert wurde; Deuterierungsgrad 98,0–98,5%. Schweres Cyclohexan wurde aus Benzol durch Gasphasen-Deuterierung und -Austausch mit Ni als Katalysa-

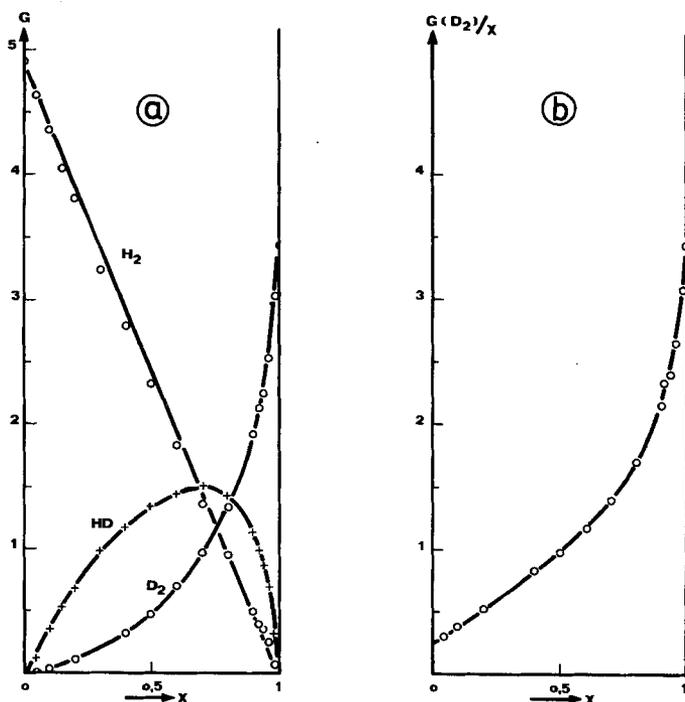


Fig. 1. Die Wasserstoffproduktion in C_6H_{12} - C_6D_{12} für 2 Mrad bei 10° als Funktion des Molenbruchs von C_6D_{12}

a: partielle G-Werte für die Wasserstoffisotope. b: Darstellung des reduzierten G-Werts $g(D_2) \equiv G(D_2)/x$

tor in D₂-Strom hergestellt. Sein Deuterierungsgrad war 99,6%. Alle vier Produkte, wie auch die verwendeten leichten Kohlenwasserstoffe, wurden an einer präparativen Säule gas-chromatographisch gereinigt.

2.2. *Gas-Messungen.* Die entgasten Ampullen mit 250 µl Lösung wurden in einer Co-Quelle (1,5 Mrad/h) mit 20 Mrad bestrahlt; dann wurden die bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff nicht kondensierbaren Gase abgepumpt und mit einem Membranmanometer gemessen. Das zu bestimmende D₂ liegt in Mengen von Nanomolen und in Verdünnungen von 10⁻³ bis 10⁻⁴ in einem H₂-HD-Gemisch vor. Über die verwendete Messmethode haben wir an anderer Stelle berichtet [8]. Sie besteht im wesentlichen in der gas-chromatographischen Auftrennung des D₂/HD-Gemisches an einer kurzen Säule mit geätzten Glaskugeln als fester Phase und H₂ als Trägergas. Durch sorgfältige Eliminierung aller Störfaktoren konnten wir die benötigte Empfindlichkeit erreichen. Mit Hilfe von Eichmessungen wurden die systematischen Fehler nach Möglichkeit eliminiert. Es ist uns nicht möglich, sie genauer abzuschätzen, aber wir glauben, dass sie 10–15% nicht übersteigen. Die bei den Resultaten angegebenen Fehler entsprechen den statistischen Werten, wie sie sich aus einer Regressionsgeraden von 5–9 Punkten unter Anwendung des *Student-t*-Tests für ein Konfidenzintervall von 95% berechnen lassen, d.h. ca. 2,5 σ. Bei den bestrahlten C₆H₁₂-C₆D₁₂-Gemischen sind die prozentualen Unterschiede der H₂-HD-D₂-Konzentrationen nicht so extrem. Die Lösungen wurden daher nur mit 2 Mrad bestrahlt und die Isotopenbestimmung des Wasserstoffs erfolgte mit Hilfe eines Quadrupolspektrometers, das mit einem Computer gekoppelt war. Letzterer war als «signal-averager» programmiert [9].

3. **Resultate.** – Der G-Wert für die Wasserstoffproduktion der Mischreihe C₆H₁₂-C₆D₁₂ lässt sich als lineare Funktion des Molenbruchs *x* des schweren Cyclohexans ausdrücken:

$$G(\text{Wasserstoff}) = 4,9 \pm 0,07 - (1,48 \pm 0,10) \cdot x .$$

Werte für die Wasserstoffentwicklung in Dideuteriocyclohexanen

Bestrahlungstemp.	– 40°C fest	– 40°C flüssig ^{a)}	10°C
Stellung der Deuteriumatome	<i>G</i> (H ₂) extrapoliert auf <i>x</i> = 0		
<i>gem</i>	4,0 ± 0,5	4,0 ± 0,2	4,1 ± 0,8
<i>cis</i>	4,8 ± 0,4	4,1 ± 0,2	4,6 ± 0,2
<i>trans</i>	4,0 ± 0,4	4,2 ± 0,5	4,3 ± 0,5
	<i>g</i> ₁ (HD) ₀		
<i>gem</i>	0,66 ± 0,14	0,67	0,62 ± 0,10
<i>cis</i>	0,58 ± 0,07	0,73 ± 0,01	0,73 ± 0,05
<i>trans</i>	0,74 ± 0,06	0,61	0,71 ± 0,06
	<i>g</i> ₁ '(D ₂), unimolekularer Anteil		
<i>gem</i>	0,023 ± 0,002	0,018 ± 0,001	0,027 ± 0,009
<i>cis</i>	0,009 ± 0,004	0,009 ± 0,005	0,011 ± 0,003
<i>trans</i>	0,005 ± 0,005	0,005 ± 0,002	0,003 ± 0,002
	<i>g</i> ₂ '(D ₂), bimolekularer Anteil		
<i>gem</i>	0,024 ± 0,005	0,042 ± 0,003	0,026 ± 0,014
<i>cis</i>	0,030 ± 0,008	0,040 ± 0,008	0,038 ± 0,004
<i>trans</i>	0,031 ± 0,010	0,039 ± 0,004	0,040 ± 0,004

Dosis: 20 Mrad. Bestrahlte Menge: 0,25 ml. Die angegebenen Fehler entsprechen einer Konfidenzgrenze von 95% für 5–9 Messpunkte.

a) Mischung von 25 Vol% *n*-Hexan und 75 Vol% Cyclohexan.

Die partiellen G -Werte für die Wasserstoff-Isomeren sind in Fig. 1a dargestellt²⁾. Der G -Wert für H_2 nimmt beinahe linear mit x ab. In Fig. 1a ist eine Gerade eingezeichnet. Der G -Wert für HD geht durch ein asymmetrisch gelegenes Maximum; $G(D_2)$ nimmt nahezu parabolisch zu. Dies kann bereits als ein Hinweis auf das Vorhandensein thermischer H- und D-Atome als Intermediärprodukte gedeutet werden.

Die Wasserstoffmessungen für die partiell deuterierten Cyclohexane wurden in drei Systemen durchgeführt: Eine erste Messreihe erfolgte in flüssigem Cyclohexan bei 10°C, eine zweite in fester Phase bei -40°C; in der dritten wurde das Cyclohexan mit 25% Hexan verdünnt; dieses System ist noch flüssig bei -40°C. Die Zahlenwerte

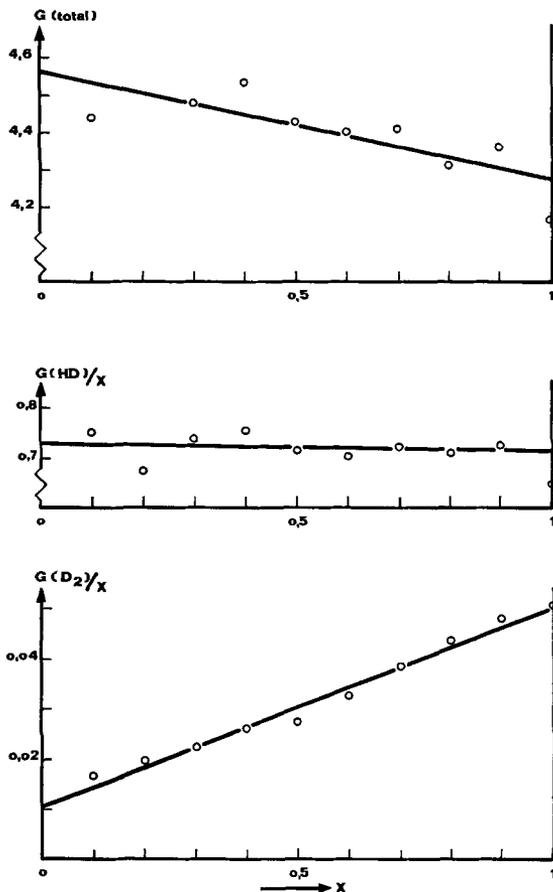


Fig. 2. Die Wasserstoffentwicklung in $\text{cis-C}_6\text{H}_{10}\text{D}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$ für 20 Mrad bei 10° als Funktion der deuterierten Komponente

²⁾ Der Wasserstoff aus reinem C_6D_{12} enthielt infolge der unvollständigen Deuterierung noch 5,0% HD. Die in Fig. 1a dargestellten Werte sind um diesen Betrag korrigiert worden. Diese Korrektur ist eine obere Grenze, denn der Deuterierungsgrad von C_6D_{12} war 99,6%. Offenbar besteht entweder ein intermolekularer Isotopieeffekt für die Wasserstoffabspaltung oder die Messungen sind mit einem systematischen Fehler behaftet. Die Korrektur hat aber keinen Einfluss auf die aus diesen Messungen gezogenen Schlüsse.

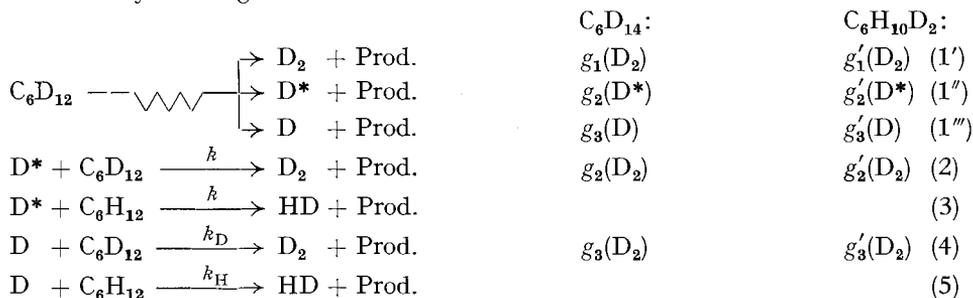
sind tabellarisch zusammengestellt. Die G -Werte für die Wasserstoffentwicklung hängen nicht signifikant von x ab. $G(\text{HD})$, als reduzierter Wert $g(\text{HD}) \equiv G(\text{HD})/x$ dargestellt, ist innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Der auf $x = 0$ extrapolierte Wert ist in der Tabelle angegeben.

Die D_2 -Entwicklung kann wie folgt in einen unimolekularen und einen bimolekularen Anteil aufgespalten werden:

$$G(D_2) = g_1(D_2) \cdot x + g_2(D_2) \cdot x^2 . \quad (\text{a})$$

In Figur 2 sind die Messpunkte für eines der erwähnten Systeme angegeben.

4. **Diskussion.** – 4.1. C_6H_{12} - C_6D_{12} . Wir legen unseren Berechnungen das folgende Reaktionssystem zugrunde:



Die Reaktion (1') führt zur Bildung von D_2 in einem unimolekularen Prozess. Wir unterscheiden zwei bimolekulare Prozesse (1'', 2, 3) und (1''', 4, 5) mit zwei verschiedenen intermediären Deuteriumatomen. D^* bezeichnet eine Species, die bei der Wasserstoffabstraktion keinen Isotopieeffekt zeigt, d. h., $k_2 = k_3 = k$; es kann sich um «heisse» Atome mit kinetischer Energie oder um ionische Reaktionsträger handeln; unsere Messungen lassen hierüber keine Aussage zu. D bezeichnet ein Atom, das «thermisch» reagiert, d. h. präferentiell H-Atome abstrahiert. Den Isotopieeffekt bezeichnen wir mit $d = k_D/k_H$. Für 10°C und thermische Wasserstoffatome lässt er sich je nach dem Modell, das der Rechnung zugrunde liegt, zu $d = 0,05 \div 0,11$ abschätzen [10]. Das Reaktionssystem (1) ÷ (5) ergibt die folgende algebraische Lösung für die Deuteriumentwicklung:

$$G(D_2)/x = g_1 + g_2 \cdot x + d \cdot g_3 \cdot x / (1 - (1-d)x) .$$

Die Gleichung enthält die vier Parameter g_1 , g_2 , g_3 und d . Eine sinnvolle Minimalisierungsrechnung lässt sich u. E. nicht durchführen. Wir haben daher die Parameter nach folgendem Verfahren bestimmt: Innerhalb gewisser Grenzen wurden die Parameter variiert, die betr. Kurven mit Hilfe einer Rechenmaschine ausgerechnet und zusammen mit den Messpunkten aufgezeichnet. Der beste Parametersatz wurde durch visuellen Vergleich herausgesucht. Die angegebenen Fehler entsprechen denjenigen Fehlern, die eine sichtbare Verschlechterung der Kurvenangleichung zur Folge haben. Folgende Werte wurden erhalten:

$$\begin{aligned} g_1(D_2) &= 0,24 \pm 0,01; & g_3(D) &= 1,97 \pm 0,02; \\ g_2(D^*) &= 0,22 \pm 0,02; & d &= 0,075 \pm 0,002. \end{aligned}$$

In Fig. 1b ist die berechnete Kurve den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die folgenden Schlüsse lassen sich bezüglich der Deuteriumbildung in C_6H_{12} - C_6D_{12} -Gemischen ziehen:

1. Der G -Wert für die unimolekulare D_2 -Produktion beträgt 0,24. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von *Dyne* [2] erhaltenen Wert 0,25. Wie wir an anderer Stelle für Hexan zeigten [5], unterliegt diese Reaktion einem starken Isotopieeffekt. Der Wert für $g_1(H_2)$ ist demzufolge höher anzusetzen.

2. Ein G -Wert von 1,2 entspricht einer Produktion von «heissen» Wasserstoffatomen, d. h. einer Species, die für die Abstraktion von Wasserstoff aus Cyclohexan keinen Isotopieeffekt zeigt.

3. Thermische Wasserstoffatome werden mit einem G -Wert von ca. 2 gebildet. Diese Wasserstoffatome dürfen als thermisch bezeichnet werden, weil der Isotopieeffekt für die Abstraktion innerhalb der vorausgesagten Werte liegt. Obwohl die Trennung der Wasserstoffatome in thermische und heisse einer vielgeübten Usanz entspricht, ist sie willkürlich. Wir vermögen nicht zu sagen, wie weit die Resultate durch Wasserstoffatome mit einem gesamten G -Wert von 3,2 und einem vorgegebenen Energiespektrum ebenfalls dargestellt werden könnten.

4.2. $C_6H_{10}D_2$: Der unimolekulare Anteil $g'_1(D_2)$ der Deuteriumentwicklung hängt signifikant von der Stellung der beiden Deuteriumatome in der Molekel ab. Demgegenüber haben Temperatur und Phase keinen Einfluss auf die Abspaltung. Aus den drei Werten für $g'_1(D_2)$ (vgl. Tabelle) lässt sich ein Wert für $g_1(D_2)$ in C_6D_{12} wie folgt abschätzen: $g_1(D_2)_{ber} = 6 \cdot g'_1(D_2)_{gem} + 12 \cdot (g'_1(D_2)_{cis} + g'_1(D_2)_{trans}) = 6 \cdot 0,023 + 12(0,011 + 0,004) = 0,31$. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ist dieser Wert nicht wesentlich von $g_1(D_2) = 0,24$ verschieden. Daraus darf man zwei Schlüsse ziehen:

1. Die molekulare Deuteriumabspaltung erfolgt ausschliesslich aus den drei Stellungen *gem*, *cis* und *trans* im Verhältnis von ca. 6:3:1.

2. Die molekulare Deuteriumabspaltung zeigt keinen intramolekularen Isotopieeffekt in partiell deuterierten Molekeln.

Der bimolekulare Anteil $g'_2(D_2)$ hängt nicht von der Stellung, jedoch von Temperatur und Phase ab. Er beträgt 0,035 für 10°C, 0,040 für –40°C (flüssig) und für –40°C (fest) 0,028. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass der Isotopieeffekt für thermische D-Atome beträchtliche Werte annimmt. Es darf daher in sehr guter Annäherung angenommen werden, dass alles bimolekular gebildete Deuterium aus einer Reaktion analog (2) stammt, d. h. $g'_2(D_2) = g'_2(D^*)$. Da nur $1/6$ aller Wasserstoffatome in der Molekel durch D ersetzt ist, muss unter Vernachlässigung eines intramolekularen Isotopieeffekts gelten, dass $g_2(D^*) = 1,22 \cong 36 \cdot g'_2(D^*) = 1,27$. Die Übereinstimmung ist besser als den Fehlergrenzen entsprechen würde. Im gemessenen Bereich ist die Bildung von HD signifikant unabhängig von Temperatur, Stellung, Phase und Konzentration. Für die HD-Abspaltung lässt sich ein Reaktionsschema analog (1)–(5) aufstellen. Unter Vernachlässigung von Termen, die den Wert des Isotopieeffekts (0,075) als Multiplikator enthalten und demzufolge nur einen kleinen Beitrag ergeben [1], lässt sich der folgende Ausdruck berechnen:

$$G(\text{HD}) = A \cdot x - B \cdot x^2, \quad (\text{b})$$

wobei

$$A = g_1'(\text{HD}) + g_2'(\text{D}^*) + g_3'(\text{D}) + g_2(\text{H}^*)/6 = g_1(\text{HD})_0 = 0,67;$$

$$B = g_2'(\text{D}^*) + g_2(\text{H}^*) - g_2'(\text{H}^*) \cong g_2(\text{HD}) \cong 0 \pm 0,1.$$

Die einzelnen Glieder haben die folgende Bedeutung: $g_1'(\text{HD})$ = molekulare HD-Abspaltung; $g_3'(\text{D})$ = Abspaltung thermischer D-Atome; $g_2(\text{H}^*)$ = G -Wert für heisse H-Atome aus C_6H_{12} ; $g_2'(\text{H}^*)$ = analoger Wert für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{D}_2$. Ein Wert für die Grösse $g_1(\text{HD})_0$ lässt sich wie folgt abschätzen: Der unimolekulare Prozess im geminal substituierten Isomeren ist $g_1(\text{HD}) = 4 [g_1'(\text{D}_2)_{\text{cis}} + g_1'(\text{D}_2)_{\text{trans}}] = 0,06$. In der *cis*- oder *trans*-substituierten Form ist er $g_1(\text{HD}) = 2 [g_1'(\text{D}_2)_{\text{cis}} + g_1'(\text{D}_2)_{\text{trans}} + g_1'(\text{D}_2)_{\text{gem}}] = 0,08$. Ohne Berücksichtigung eines Isotopieeffekts ergibt sich ein mittlerer Wert für $g_1(\text{HD})$ von 0,07. Ferner ist für 10°C $g_2'(\text{D}^*) = 0,035$. Der Wert von $g_3'(\text{D})$ ist nicht bekannt, wir wählen daher als Abschätzung $g_3'(\text{D}) \sim g_3(\text{D})/6 = 0,33$. Auch $g_2(\text{H}^*)$ ist nicht bekannt, aber wir haben an anderer Stelle gezeigt, dass für Hexan $g_2(\text{H}^*) \cong g_2(\text{D}^*)$ [5]. Unter diesen Voraussetzungen und unter Verwendung der in 4.1 aufgeführten Werte erhalten wir

$$A_{\text{ber.}} = 0,07 + 0,035 + 0,33 + 0,20 = 0,64.$$

Dieser Wert stimmt wiederum sehr gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 0,67 überein. Wir dürfen daraus den Schluss ziehen, dass die oben aufgestellten Arbeitshypothesen für $g_3'(\text{D})$ und $g_2(\text{H}^*)$ den Tatsachen gut entsprechen. Die beiden andern Terme tragen so wenig zum Resultat bei, dass sie keine schlüssigen Aussagen erlauben. In der gleichen Annäherung ist $B \cong g_2'(\text{D}^*) = 0,035$, was innerhalb der Fehlergrenzen von B wiederum richtig ist.

Die Zahlen dieser Arbeit zeigen, dass mit Hilfe partiell und total deuterierter Molekeln Aussagen über die Art der Deuteriumabspaltung in Cyclohexan gewonnen werden können. Das Verfahren hat den Vorteil, dass isotop-isomere Molekeln eine Kontrolle gestatten und die Zugabe einer Drittsubstanz als Fänger nicht notwendig ist. Es hat den Nachteil, nicht ohne weiteres für die H_2 -Bildung anwendbar zu sein, da die Herstellung von sehr hoch deuterierten Verbindungen sehr schwierig und kostspielig ist und der Isotopieeffekt der thermischen Atome die Berechnung ausserordentlich kompliziert.

Wir verdanken Herrn *F. Etzweiler* die Herstellung der partiell deuterierten Cyclohexane und Herrn *Ch. Bosshard* diejenige von C_6D_{12} . Dem *Schweiz. Nationalfonds* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Menger & T. Gäumann*, *Helv.* **52**, 2477 (1969).
- [2] *P. J. Dyne & W. M. Jenkinson*, *Canad. J. Chemistry* **38**, 539 (1960); **40**, 1746 (1962).
- [3] *P. J. Dyne & W. M. Jenkinson*, *Canad. J. Chemistry* **39**, 2163 (1961).
- [4] *P. J. Dyne & J. Denhartog*, *Canad. J. Chemistry* **40**, 1616 (1962).
- [5] *T. Gäumann & B. Reipso*, in «Radiation Chemistry-II», S. 441, *R. F. Gould*, ed., Amer. Chem. Soc. Publications **82** (1962).
- [6] «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis», S. 213, ed. by *T. Gäumann & J. Hoigné*, Academic Press 1968.
- [7] *J. A. Osborn, F. H. Jardin, J. F. Young & G. Wilkinson*, *J. chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [8] *T. Gäumann, O. Piringer & A. Weber*, *Chimia* **24**, 112 (1970).
- [9] *R. Houriet, D. Stahl & T. Gäumann*, *Chimie*, in Vorbereitung.
- [10] *L. Melander*, «Isotope Effects on Reaction Rates», p. 22, Ronald Press Co 1960.
- [11] *T. Gäumann*, *Helv.*, in Vorbereitung.