

Bestimmung der relativen Flüchtigkeit von Sexualpheromonen von Schmetterlingen mittels Closed Loop Stripping*

Determination of Relative Volatility of Lepidoptera Sex Pheromones by Closed Loop Stripping

Hans Jürgen Bestmann, Joachim Erler und Otto Vostrowsky

Institut für Organische Chemie, FAU-Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforschung **45c**, 698–702 (1990); received January 15/April 12, 1990

Volatility, Sex Pheromones, Lepidoptera, Closed Loop Stripping

By means of closed loop stripping the relative evaporation rates of monounsaturated C_{10} - C_{16} -acetates and C_{10} - C_{12} -alcohols have been determined. The results of stimulus released demonstrate the different volatilities of pheromone compounds which should be taken in account with certain biotests and physiological studies.

Zahlreiche Untersuchungen wie z.B. elektro-physiologische Studien an Insekten, Verhaltens-tests und Freilandversuche haben die Bestimmung der biologischen Aktivität von Duftstoffen und flüchtigen Verbindungen zum Ziel. Dabei werden üblicherweise Wirksamkeiten auf Reizquellen- oder Köderbeladungen bezogen. Besitzen die einzelnen Testverbindungen unterschiedliche chemische Strukturen und damit verschiedene Flüchtigkeiten, empfiehlt sich eine Berücksichtigung der Abgaberate der jeweiligen Duftquelle. Konsequenterweise muß man selbst für die einzelnen Komponenten eines Pheromonkomplexes, wenn sie sich durch unterschiedliche Kettenlänge oder funktionelle Gruppen auszeichnen, erwarten, daß sich die quantitative Zusammensetzung und damit

das Verhältnis der Komponenten zueinander in der Gasphase von dem ursprünglichen in der Pheromondrüse unterscheiden.

Die Konzentration bzw. Zusammensetzung des Pheromons in der Gasphase bzw. im Anwendungsgebiet wird einmal durch die Abgaberate des Substanzvorrats, d.i. die pro Zeiteinheit abgegebene Substanzmenge, zum anderen durch den Transport (Diffusion und Konvektion) der Komponenten durch die Luft bestimmt. Mathematisch wurde das physikalische Verhalten von Pheromonen in verschiedenen Formulierungen behandelt [2, 3]. Sowohl Dampfdruck und Diffusionskoeffizient der Substanzen als auch die Form und Größe der Pheromondrüsen wurden in einigen Fällen bei Pheromonanwendungen berücksichtigt [4, 5]. Durch Einbeziehung des Sättigungsdampfdrucks und des Molenbruchs in der flüssigen Mischung wurden die Dampfdruckwerte für einige Pheromonverbindungen mit 10^{-1} bis 10^{-4} mbar ermittelt [5]. Auch mittels verschiedener gaschromatographischer Techniken ließ sich der Dampfdruck einiger Pheromone bestimmen [6, 7]. Durch eine Art headspace-Technik wurde gaschromatographisch die Abgabemenge von Lockstoffen von Filterpapieren bestimmt [8].

Im folgenden beschreiben wir, wie sich mit Hilfe der Closed-Loop-Stripping-Technik CLSA [9], bei der in einem geschlossenen System die von Duftquellen an die umgebende Luft abgegebenen flüchtigen Stoffe analysiert werden und die besonders zur Strukturaufklärung und Bestimmung der Tagesperiodizität der Pheromonemission [10, 11] geeignet ist, quantitativ die Abgaberraten von Pheromonquellen bestimmen und Korrekturfak-

Abkürzungen: CLSA, Closed Loop Stripping Analysis; Z5-10:Ac, (Z)-5-Decenylacetat; Z5-11:Ac, (Z)-5-Undecenylacetat; Z7-12:Ac, (Z)-7-Dodecenylacetat; Z7-13:Ac, (Z)-7-Tridecenylacetat; Z9-14:Ac, (Z)-9-Tetradecenylacetat; Z9-15:Ac, (Z)-9-Pentadecenylacetat; Z11-16:Ac, (Z)-11-Hexadecenylacetat; cyProp-Z5-6:Ac, (Z)-6-cyclo-Propylhex-5-enylacetat; cyBut-Z5-6:Ac, (Z)-6-cyclo-Butylhex-5-enylacetat; cyPent-Z5-6:Ac, (Z)-6-cyclo-Pentylhex-5-enylacetat; cyHex-Z5-6:Ac, (Z)-6-cyclo-Hexylhex-5-enylacetat; cyProp-Z11-12:Ac, (Z)-12-cyclo-Propyldodec-11-enylacetat; cyBut-Z11-12:Ac, (Z)-12-cyclo-Butyldodec-11-enylacetat; cyPent-Z11-12:Ac, (Z)-12-cyclo-Pentyldodec-11-enylacetat; cyHex-Z11-12:Ac, (Z)-12-cyclo-Hexyldodec-11-enylacetat; Z5-10:OH, (Z)-5-Decen-1-ol; Z5-11:OH, (Z)-5-Undecen-1-ol; Z7-12:OH, (Z)-7-Dodecen-1-ol.

* Pheromone 73 [1].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Bestmann.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341-0382/90/0600-0698 \$ 01.30/0

toren hinsichtlich der Flüchtigkeit der Substanzen errechnen lassen.

Material und Methode

Das verwendete CLSA-System basiert auf der von Boland *et al.* beschriebenen Apparatur [9]. Im geschlossenen Kreislauf wird von einer Membranpumpe Luft (1,5 l/min) durch einen 100 ml fassenden Glascontainer, wie er von uns zur Pheromonanalyse verwendet wird [10, 11], gepumpt und anschließend über ein Mikroaktivkohlefilter (1,5 mg) zur Pumpe zurückgeführt. Vom Luftstrom mitgeführte flüchtige Verbindungen werden dabei auf dem Filter adsorbiert und können heruntergelöst und gaschromatographisch analysiert werden.

Jeweils 30 µl einer Hexanlösung, die insgesamt 300 µg eines Gemisches der Testsubstanzen (30–75 µg/Substanz) enthielt, wurden auf 2 × 4 cm große, gefaltete Filterpapierstücke aufgetragen, während 1 min der Großteil des Lösungsmittels bei Raumtemperatur verdampft, und dann das Papier in den Container gelegt. Je nach Flüchtigkeit der Substanzen wird nun im Kreislauf 1–5 min Luft über die Filterpapierstücke geblasen, wobei die Zeitspanne so gewählt wurde, daß von der flüchtigsten Komponente maximal 5% verdampften. Dadurch war gewährleistet, daß für alle Testverbindungen bei der anschließenden quantitativen GC-Analyse vergleichbare Konzentrations- und Nachweisbedingungen vorlagen und daß außerdem die Abgabemenge für alle Substanzen im oberen, linearen Bereich der exponentiell abfallenden Verdampfungskurven lag. Die an die Luft abgegebenen und vom Luftstrom mitgeführten Verbindungen wurden auf der Aktivkohle absorbiert, mit 2 × 20 µl CS₂ wie in Ref. [10] beschrieben von der Kohle heruntergelöst, die Lösung eingeeengt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die Signalflächen des Chromatogramms wurden quantitativ ausgewertet, auf das Signal der flüchtigsten Komponente ($\triangleq 100$) normiert, und damit die relativen Flüchtigkeiten der Testsubstanzen zueinander bestimmt. Zur Eliminierung systembedingter Fehler, die z. B. durch Adsorptionsverluste bestimmter Substanzen entstehen können, wurden in einer früheren Arbeit [10] die spezifischen Wiederfindungsraten einzelner Pheromone und Pheromonanaloger bestimmt. Da die Verlustwerte fast immer unter 10% der Absolut-

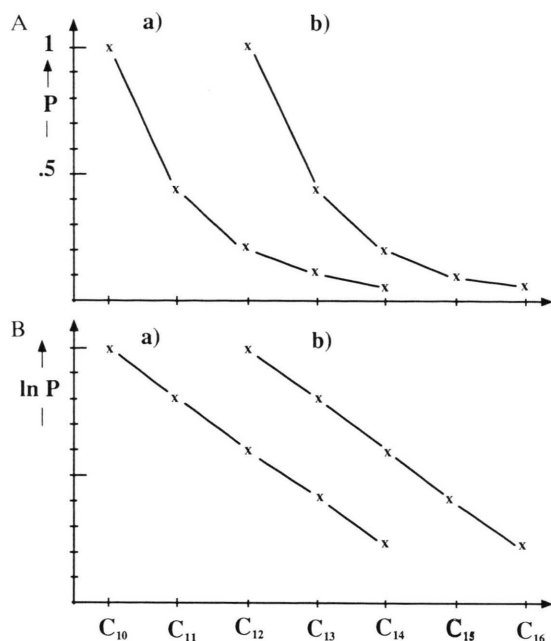
werte lagen, wurden sie bei der Bestimmung dieser Relativwerte nicht berücksichtigt.

Ergebnisse und Diskussion

Trägt man eine Serie einfach-ungesättigter Alkenylacetate wie (Z)-5-Decenylacetat, (Z)-5-Undecenylacetat, (Z)-7-Dodecenylacetat, (Z)-7-Tridecenylacetat und (Z)-9-Tetradecenylacetat [Z5-10:Ac, Z5-11:Ac, Z7-12:Ac, Z7-13:Ac und Z9-14:Ac], von denen einige als Sexuallockstoffe von Lepidopteren bekannt sind [12], auf Filterpapier auf und bläst sie unter den beschriebenen Bedingungen 2 min ab, so erhält man die in Tab. IA aus jeweils 3 Messungen gemittelten Werte der relativen Flüchtigkeiten *P*. Daraus ist ersichtlich, daß vom C₁₀-Acetat etwa 2,2mal mehr abdampft [Abdampfrate = abgegebene Substanzmenge pro Zeit] als vom C₁₁-Acetat, und von diesem wiederum etwa um 2,6mal mehr als vom C₁₂-Acetat usw. Diese Werte entsprechen einer mittleren Zunahme der Abdampfrate bzw. relativen Flüchtigkeit um den Faktor *F* = 2,56 [Tab. IA, a)] pro Methylen-Gruppe im Bereich der Kettenlänge C₁₄ bis C₁₀. In einem zweiten Experiment [b] in Tab. IA] mit einem Alkenylacetatgemisch der Kettenlängen C₁₂–C₁₆ [Z7-12:Ac, Z7-13:Ac, Z9-14:Ac, Z9-15:Ac und Z11-16:Ac] erhält man analog einen Faktor *F* von 2,48 pro CH₂-Gruppe. Über den Gesamtbereich C₁₆–C₁₀ entspricht dies einer mittleren Zunahme der Flüchtigkeit bzw. Abdampfrate von 2,52 bei Verkürzung um eine CH₂-Gruppe (Tab. IA).

Trägt man die Werte der relativen Flüchtigkeit *P* aus den beiden Experimenten [a) und b)] aus Tab. IA gegen die C-Zahl der Alkenylketten der Testacetate auf, so erhält man die beiden Kurven a) und b) der Abb. 1A, aus denen man die allgemeine Formel $P = P_0 \cdot e^{-mk}$ [*P* = Abgabemenge der Duftquelle mit der aktuellen Testverbindung oder Pheromon, *P*₀ = Abgabemenge der flüchtigsten Verbindung, *k* = Anzahl der Methylengruppen, *m* = Steigung der Geraden ln(*P*₀/*P*)] ableiten kann. Eine logarithmische Auftragung der *P*-Werte gegen die Kettenlänge gibt die beiden Geraden a) und b) in Abb. 1B.

Für elektrophysiologische Untersuchungen zur Wirksamkeit cyclischer Pheromonanaloger mit *Agrotis segetum* und *Mamestra brassicae* (Noctuidae), die Z5-10:Ac bzw. Z11-16:Ac als Pheromon-



hauptkomponenten benutzen [13, 14], bestimmten wir die relativen Flüchtigkeiten von (Z)-6-cyclo-Alkylhex-5-enylacetaten [cyProp-Z 5-6:Ac, cyBut-Z 5-6:Ac, cyPent-Z 5-6:Ac und cyHex-Z 5-6:Ac] bzw. (Z)-12-cyclo-Alkyldodec-11-enylacetaten [cyProp-Z 11-12:Ac, cyBut-Z 11-12:Ac, cyPent-Z 11-12:Ac und cyHex-Z 11-12:Ac] (Formel 1). Dabei ergab sich, bezogen wiederum auf die jeweils flüchtigsten Cyclopropylderivate, eine Zunahme der relativen Abdampfrate im Mittel um das 2,16fache bei Ringverengung um ein Glied (CH₂-Gruppe) für die (Z)-5-Verbindungen, und um den Faktor 2,67 für die (Z)-11-Verbindungen (jeweils 4 bzw. 3 Bestimmungen, Tab. I B).

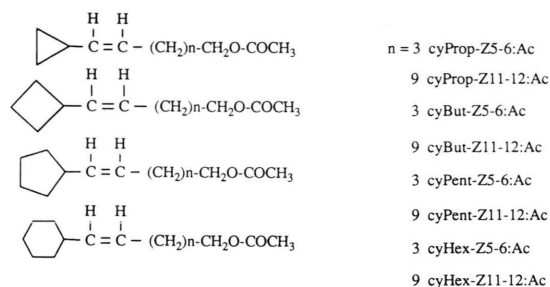
Abb. 1. Bestimmung der relativen Flüchtigkeit P mono- ungesättigter Decenyl- bis Hexadecenylacetate Z 5-10:Ac, Z 5-11:Ac, Z 7-12:Ac, Z 7-13:Ac, Z 9-14:Ac, Z 9-15:Ac, Z 11-16:Ac; A numerische, B logarithmische Auftragung, normiert auf a) Decenylacetat Z 5-10:Ac und b) Dodecenylacetat Z 7-12:Ac.

Tab. I. Relative Flüchtigkeit P von Lepidopterenpheromonen und Pheromonanalogen, bestimmt durch CLSA von Filterpapierquellen. P in %, flüchtigste Komponente/Versuch = 100, Verhältnis der Flüchtigkeiten zweier Verbindungen zueinander als Koeffizient F und Mittelwert der Koeffizienten \bar{F} (N = Anzahl der Experimente).

Verbdg. Abkzg. ^a	Rel. Flücht- igkeit P [%] \pm SD ^b	Koeffi- zient F und \bar{F}	Verbdg. Abkzg. ^a	Rel. Flücht- igkeit P [%] \pm SD ^b	Koeffi- zient F und \bar{F}
A [a] in Abb. 1, $N = 3$]			[b] in Abb. 1, $N = 3$]		
Z 5-10:Ac	100,0		Z 7-12:Ac	100,0	
Z 5-11:Ac	45,0 \pm 1,15	>2,22	Z 7-13:Ac	43,5 \pm 0,35	>2,30
Z 7-12:Ac	17,5 \pm 1,10	>2,57	Z 9-14:Ac	18,7 \pm 1,00	>2,33
Z 7-13:Ac	5,9 \pm 0,66	>2,97	Z 9-15:Ac	6,0 \pm 0,10	>3,12
Z 9-14:Ac	2,4 \pm 0,34	>2,46	Z 11-16:Ac	2,75 \pm 0,25	>2,18
		$\bar{F} \dots 2,56$			$\bar{F} \dots 2,48$
B [$N = 4$]			[$N = 3$]		
cyProp-Z 5-6:Ac	100,0		cyProp-Z 11-12:Ac	100,0	
cyBut-Z 5-6:Ac	58,3 \pm 9,82	>1,72	cyBut-Z 11-12:Ac	34,3 \pm 0,43	>2,92
cyPent-Z 5-6:Ac	20,8 \pm 4,08	>2,80	cyPent-Z 11-12:Ac	12,9 \pm 0,44	>2,66
cyHex-Z 5-6:Ac	10,6 \pm 3,00	>1,96	cyHex-Z 11-12:Ac	5,31 \pm 0,05	>2,43
		$\bar{F} \dots 2,16$			$\bar{F} \dots 2,67$
C [$N = 3$]			D [$N = 3$]		
Z 5-10:Ac	100,0		Z 5-10:OH	100,0	
Z 5-10:OH	28,3 \pm 0,98	>3,53	Z 5-11:OH	50,2 \pm 1,39	>1,99
Z 5-11:Ac	100,0		Z 7-12:OH	22,1 \pm 1,82	>2,27
Z 5-11:OH	31,9 \pm 1,65	>3,13			$\bar{F} \dots 2,13$
Z 7-12:Ac	100,0				
Z 7-12:OH	35,4 \pm 1,41	>2,82			
		$\bar{F} \dots 3,16$			

^a Abkürzungen siehe S. 698.

^b Standardabweichungen $SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n}}$



Formel 1. Strukturformeln cyclischer Pheromonanaloge und verwendete Abkürzungen.

Vergleicht man die Flüchtigkeit einfach-ungesättigter Acetate [Z5-10:Ac, Z5-11:Ac, Z7-12:Ac] mit der von entsprechenden Alkoholen [Z5-10:OH, Z5-11:OH, Z7-12:OH], die ebenso als Sexualpheromonkomponenten vorkommen [12], so sind die Acetate jeweils 3,53-, 3,13- bzw. 2,82mal flüchtiger, d. h. man erhält einen Rückgang der Abdampftrate um den Faktor 0,28, 0,32 bzw. 0,35 beim Übergang des C_{10} -, C_{11} - bzw. C_{12} -Alkenylacetates zum entsprechenden Alkohol (Tab. 1C). Beim Vergleich der Alkohole untereinander erhält man wiederum die mit den Acetaten vergleichbare Zunahme der Flüchtigkeit um den Faktor *F* von 2,13 bei Verkürzung der Kettenlänge um ein C-Atom (Tab. 1D).

Die mittels der CLSA-Technik bestimmten Werte der relativen Abdampftraten bzw. Flüchtigkeiten stimmen gut mit physikalischen Daten bzw. mit auf andere Art gewonnenen Werten überein. So beträgt z. B. für die Alkanhomologen Hexan bis Hexadecan der Faktor für die Dampfdruckänderung bei Kettenverkürzung 3,2 pro C-Atom [15]. Der Dampfdruck für kurzketzige Alkylacetate von Pentyl- bis Methylacetat nimmt jeweils um das 2,8fache pro Methylengruppe zu [16]. Beim Vergleich des Dampfdrucks von Pentylacetat [16] mit dem von Decylacetat [6] entspricht damit die Abnahme des Drucks im Mittel einem Faktor von 2,9 pro CH_2 -Gruppe. Mit der in [8] beschriebenen headspace-Technik wurde eine mittlere Zunahme der Abdampftraten von 3,9 bei Verkürzung der Kettenlänge der gesättigten C_{11} - zu C_6 -Acetaten pro Methylengruppe beobachtet. Durch GC-Messungen [7] ergab sich für die gesättigten C_{14} - bis C_{10} -Acetate ein Faktor von 2,72. Die mit [6] vergleichbaren Dampfdruckwerte für Z7-12:Ac und Z9-14:Ac lagen bei 0,559 bzw. 0,0877 Pa (= 2,52

pro CH_2 -Gruppe). Mit der eingangs erwähnten gaschromatographischen Technik [6] wurden für 30,5 bzw. 35,1 °C die Dampfdrucke von Z5-10:Ac, Z7-12:Ac und Z9-14:Ac mit 4,65, 0,562 und 0,094 Pa (1 Pa = $0,987 \times 10^{-5}$ atm) bzw. 6,91, 0,89 und 0,163 Pa bestimmt. Dies ergibt eine Abhängigkeit von 2,88 und 2,45 bzw. 2,79 und 2,34 pro Methylengruppe für diesen Temperaturbereich und stimmt sehr gut mit dem von uns bestimmten mittleren Faktor *F* = 2,56 überein.

Die mit CLSA bestimmten Faktoren (25 °C) aus den beiden Meßreihen (Tab. 1A) betragen 2,56 (C_{10} – C_{14}) bzw. 2,48 (C_{12} – C_{16}). Für die ungesättigten Verbindungen gilt natürlich keine strikte Additivität für die Homologenserie, da auch die Lage der Doppelbindung einen geringen Beitrag zur Flüchtigkeit leistet [6, 7].

Die mit der CLSA-Technik erhaltenen Werte der relativen Flüchtigkeiten zeigen, daß bei zwei verschiedenen Duftquellen gleicher Beladung, die z. B. ein Decenyl- bzw. ein um eine Methylengruppe längeres Undecenylacetat abgeben, unter den beschriebenen Bedingungen von der Decenylacetat-Quelle *ca.* das 2,5fache in der gleichen Zeit abdampft als von der mit Undecenylacetat beladenen. Für zwei Duftquellen, deren abgegebene Moleküle sich um zwei Methylengruppen unterscheiden, bedeutet dies einen Faktor von 6,25 ($2,5^2$) der unterschiedlichen Flüchtigkeit; für Verbindungen, die sich um 6 Methylengruppen unterscheiden, wie Z5-10:Ac und Z11-16:Ac, ist die Abdampftrate zweier solcher Quellen sogar um den Faktor 250 ($2,5^6 = 244,1$) verschieden.

Besonders deutlich sind die Flüchtigkeitsunterschiede zwischen Alkenylacetaten und den entsprechenden Alkenolen. Obwohl die Alkohole um die Acetatgruppe, also zwei C-Atome, kürzer sind und ihr Molekulargewicht damit um *ca.* 20% geringer ist als das der Acetate, sind sie dennoch dreimal weniger flüchtig als letztere (mittlerer Faktor *F* = 3,16 in Abb. 1C). Das ist sicher auf die größere Polarität der Alkohole und auf stärkere Wechselwirkungen mit dem Papier, von dem die Verbindungen abgedampft werden, zurückzuführen. Dies weist darauf hin, daß neben der aus dem Dampfdruck resultierenden Flüchtigkeit auch der Desorptionsprozeß vom Filterpapier für die Abgaberate einen erheblichen Beitrag leistet.

Die CLSA-Technik, eine heute in der Pheromonanalytik häufig angewandte Methodik, er-

weist sich damit als geeignet, die Flüchtigkeit bzw. Abdampftrate chemischer Signalstoffe zu bestimmen. Sie zeichnet sich durch einfachen apparativen Aufbau aus und erfordert nicht das relativ hohe Niveau an gaschromatographischer Ausrüstung und Technologie, wie sie für die Methoden in [6] und [7] erforderlich sind.

Aufgrund der hier vorgestellten Resultate empfiehlt es sich, beim Vergleich der Wirksamkeiten von Signalstoffen unterschiedlicher Strukturen im Rahmen der verschiedenen, eingangs erwähnten biologischen Untersuchungen Korrekturfaktoren zur Flüchtigkeit zu berücksichtigen. Vor allem für elektrophysiologische Meßmethoden wie z.B. Elektroantennogramm und Einzelzellableitung empfehlen wir die rechnerische Korrektur der Reizquellenbeladungen um den Faktor 2,5 bei

homologen Verbindungen pro Methylengruppe. Beim Vergleich der Effektivität von Alkoholen mit der entsprechenden Acetate ist die Verwendung des Multiplikators 3,2 zur Abgaberate wichtig. Die in Tab. IB angegebenen Faktoren zur unterschiedlichen Flüchtigkeit cyclischer Pheromonanaloger wurden bei elektrophysiologischen Untersuchungen verwendet [17]. Zwei Methoden der Faktorberücksichtigung wurden angewandt: Zum einen wurden die verwendeten Reizquellenbeladungen im nachhinein „rechnerisch“ um den Faktor korrigiert, zum anderen wurde der Faktor schon gleich bei der Reizquellenbeladung eingebracht.

Es erscheint uns weiter wichtig, daß bei der Anwendung von Pheromonfallen im Freiland bei der Köderzusammensetzung die hier mitgeteilten Ergebnisse berücksichtigt werden.

- [1] Pheromone 72: H. J. Bestmann, M. Herrig, A. B. Attygalle und M. Hupe, *Experientia* **45**, 778 (1989).
- [2] W. Roth, R. Heinrich, W. Knauf, H. J. Bestmann, T. Brosche und O. Vostrowsky, *Mitt. dtsh. Ges. allg. angew. Ent.* **2**, 79 (1981).
- [3] W. Knauf, W. Roth, H. J. Bestmann, R. Stegmeier und O. Vostrowsky, *Mitt. dtsh. Ges. allg. angew. Ent.* **4**, 11 (1983).
- [4] Y. Hirooka und M. Sunawai, *Appl. Entomol. Zool.* **11**, 126 (1976).
- [5] Y. Hirooka und M. Sunawai, *Appl. Entomol. Zool.* **13**, 38 (1978).
- [6] A.-M. Olsson, J. A. Jönsson, B. Thelin und T. Liljefors, *J. Chem. Ecol.* **9**, 375 (1983).
- [7] R. R. Heath und J. H. Tumlinson, *J. Chem. Ecol.* **12**, 2081 (1986).
- [8] M. Bengtsson, pers. Mitt., Seewiesen, BRD (1989).
- [9] W. Boland, P. Ney, L. Jänicke und G. Gassmann, in: *Analysis of Volatiles* (P. Schreier, Herausg.), S. 371, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York 1984.
- [10] H. J. Bestmann, J. Erler und O. Vostrowsky, *Experientia* **44**, 797 (1988).
- [11] O. Vostrowsky, J. Erler und H. J. Bestmann, *Mitt. dtsh. Ges. allg. angew. Ent.*, im Druck (1990).
- [12] H. Arn, M. Toth und E. Priesner, in: *List of Sex Pheromones of Lepidoptera and Related Attractants*, OILB-SROP (Herausg.), Paris 1986.
- [13] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, K. H. Koschatzky, H. Platz, T. Brosche, I. Kantardjiew, M. Rheinwald und W. Knauf, *Angew. Chem.* **90**, 815; *Intern. Ed. Engl.* **17**, 768 (1978); H. Arn, E. Städler, S. Rauscher, H. R. Buser, H. Mustaparta, P. Esbjerg, H. Philipsen, O. Zethner, D. L. Struble und R. Bues, *Z. Naturforsch.* **35c**, 986 (1980).
- [14] H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, K. H. Koschatzky, H. Platz, A. Szymanska und W. Knauf, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 605; C. Descoins, E. Priesner, M. Gallois, H. Arn, G. Martin, *C.R. Acad. Sci., Paris Ser. D* **286**, 77 (1978); D. L. Struble, H. Arn, H. R. Buser, E. Städler und J. Freuler, *Z. Naturforsch.* **35c**, 45 (1980).
- [15] E. S. Stein, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77**, 1457 (1981).
- [16] T. E. Jordan (Herausg.), in: *Vapor Pressure of Organic Compounds*, Intersci. Publishers, Inc., New York 1954.
- [17] F. Kern, Diplomarbeit, FAU-Universität Erlangen-Nürnberg 1989.