

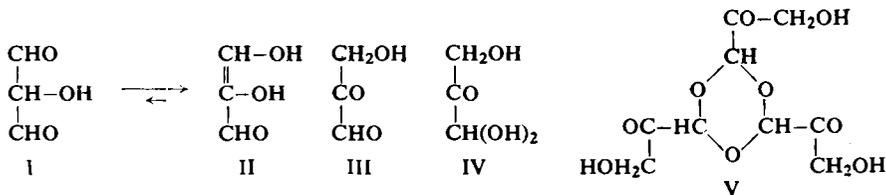
BERND EISTERT*) und FRIEDRICH HAUPTER**)

Zur Isomerie zwischen Hydroxy-brenztraubenaldehyd und Trioseredukton

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 19. August 1958)

Während Hydroxy-brenztraubenaldehyd mit Kupfer(II)-acetat nicht reagiert und mit Semicarbazid und Thiosemicarbazid normale Bis-Derivate gibt, bildet Trioseredukton eine 1:1-Kupferkomplexverbindung bzw. Derivate des Mesoxaldialdehyds. Die Isomerisierung von Hydroxy-brenztraubenaldehyd zum Trioseredukton in konz. Schwefelsäure wird UV-spektroskopisch verfolgt und die „Basizität“ des Triosereduktons bestimmt. — Eine Rückumwandlung des Reduktons in den Hydroxy-brenztraubenaldehyd wurde nicht beobachtet.

Trioseredukton (II) ist die Enolform des *Tartrondialdehyds* (I)¹⁾. Das Tautomeriegleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ liegt in verdünnter wäßriger Lösung praktisch vollständig auf der Seite des reduzierenden Endiols II.



Die α -Ketoaldehydform III dagegen, der *Hydroxy-brenztraubenaldehyd*, wirkt im Gegensatz zu II in schwach saurer Lösung nicht reduzierend. III erleidet also, worauf erstmals F. PETUELY²⁾ hinwies, „keine spontane Enolisierung“ zum Redukton II.

Wir haben uns schon vor einigen Jahren mit dieser, den landläufigen Tautomerievorstellungen widersprechenden Erscheinung beschäftigt, aber aus äußeren Gründen noch nicht darüber berichtet. Inzwischen erbrachten, etwa gleichzeitig und unabhängig, G. HESSE und Mitarbb. weitere experimentelle Stützen dafür, daß „auch in Lösung kein freiwilliger Übergang der Ketoverbindung in ihr Enol II stattfinden kann“³⁾. Wir können uns deshalb im folgenden auf die Mitteilung einiger Befunde beschränken, die in jener Abhandlung nicht enthalten sind.

Für unsere Versuche benützten wir einerseits nach bewährter Vorschrift⁴⁾ hergestelltes Trioseredukton II und andererseits das nach W. EVANS und Mitarbb.⁵⁾ be-

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

***) Aus der Diplomarb., Techn. Hochschule Darmstadt 1955, und der Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1957.

¹⁾ H. VON EULER und C. MARTIUS, *Liebigs Ann. Chem.* **503**, 73 [1933].

²⁾ *Mh. Chem.* **83**, 80, 758 [1952].

³⁾ G. HESSE, F. RÄMISCH und K. RENNER, *Chem. Ber.* **89**, 2137 [1956].

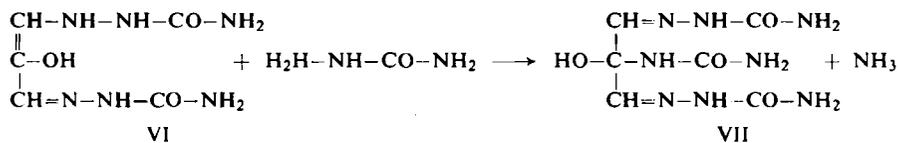
⁴⁾ B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, *Chem. Ber.* **88**, 953 [1955].

⁵⁾ W. E. EVANS, C. J. CARR und J. C. KRANTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1628 [1938].

reitete glasige „Trimere“ des Hydroxy-brenztraubenaldehyds, dem wir, in Analogie zum trimeren Acetaldehyd, die Formel V zuerteilen möchten. Das nach W. EVANS⁵⁾ hergestellte Produkt enthält 1 Mol. Äthanol; dies wurde bei den Versuchen berücksichtigt. In wäßriger Lösung depolymerisiert sich das Trimere V allmählich; da das UV-Spektrum der Lösung im Bereich zwischen 220 und 300 m μ keine den ϵ -Wert 150 übersteigende Absorption zeigt (s. unten), kann sie keine wesentlichen Mengen einer freien α -Dicarbonylverbindung enthalten. Der monomere Hydroxy-brenztraubenaldehyd liegt also in der wäßrigen Lösung als Hydrat, vermutlich der Konstitution IV, vor.

Während die wäßrige Lösung des Hydroxy-brenztraubenaldehyds (III) bei Raumtemperatur nicht mit Kupfer(II)-acetat reagiert (worauf bereits G. HESSE³⁾ mit Nachdruck hinwies), fällt beim Versetzen einer *kalten* wäßrigen Lösung von Trioseredukton II mit kalter Kupfer(II)-acetatlösung *sofort* ein mausgrauer, feinkristalliner Niederschlag aus, der in allen Solvenzien praktisch unlöslich ist und der Analyse zufolge je Cu-Atom *einen* Reduktonrest enthält. Erst beim Erwärmen tritt Redox-Reaktion ein. Besonders eindrucksvoll ist die Bildung des prächtigen, gut haftenden *Kupferspiegels*, den man erhält, wenn man eine Suspension der Komplexverbindung in Pyridin im Reagenzglas erwärmt. Auf die Konstitution dieser merkwürdigen Redukton-Kupfer-Komplexverbindung, deren Zusammensetzung von der der üblichen 1:2-Kupferchelate der Enolformen von β -Dicarbonylverbindungen abweicht, werden wir in einer späteren Arbeit zurückkommen⁶⁾.

Mit *Semicarbazid* fällt aus der wäßrigen, schwach essigsauren Lösung des Hydroxy-brenztraubenaldehyds (III) bei 70° rasch das Disemicarbazon vom Zers.-P. 221° aus⁷⁾. Aus Trioseredukton II erhielten wir unter den gleichen Bedingungen erst nach längerem Stehenlassen in etwa 35-proz. Ausbeute ein Produkt vom Zers.-P. 210°, das weder mit dem obigen Disemicarbazon von III noch mit dem Di- oder dem Trisemicarbazon des Mesoxaldialdehyds identisch ist. Nach der Analyse, die einigermaßen befriedigend auf die Summenformel C₆H₁₂N₈O₄ paßt, könnte es sich um das *Disemicarbazon des Ureido-tartrondialdehyds* (VII) handeln. Man kann sich dessen Entstehung so erklären, daß zunächst aus 1 Mol. Redukton und 2 Moll. Semicarbazid das „Semicarbazido-Semicarbazon“ VI gebildet wird; dieses reduziert (als „Enaminol“⁸⁾) ein weiteres Mol. Semicarbazid zu 1 Mol. NH₃ und 1 Mol. Harnstoff, worauf sich der Harnstoff an die Carbonylgruppe des aus VI entstandenen Mesoxaldialdehyd-1.3-disemicarbazons unter Bildung von VII anlagert:



⁶⁾ Über einen 1:1-Kupferkomplex einer anderen reduzierenden Verbindung, des α -Pyridoin-Endiols, s. B. B. EISTERT und W. SCHADE, Chem. Ber. 91, 1407, 1410 [1958].

⁷⁾ A. T. KÜCHLIN und J. BÖSEKEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47, 1011 [1928]; G. HESSE und Mitarb.³⁾.

⁸⁾ Siehe H. VON EULER und B. EISTERT, Chemie und Biochemie d. Reduktone und Reduktonate, Verlag F. Enke, Stuttgart 1957, S. 253 ff.

Die Bildung von Ureido-carbinolen aus Harnstoff und Ketonen, deren CO-Gruppe durch flankierende Doppelbindungen aktiviert ist, ist durch einige Beispiele belegt⁹⁾. Es gelang uns jedoch bisher nicht, die Verbindung VII auf anderen Wegen zu synthetisieren.

Mit *Thiosemicarbazid* erhielten wir aus der salzsauren wäßr.-methanolischen Lösung von Hydroxy-brenztraubenaldehyd (III) dessen Bis-thiosemicarbazon vom Zers.-P. 203°. Aus Trioseredukton dagegen entstand unter den gleichen Bedingungen ein braungelbes Pulver. Aus seiner Lösung in Dimethylformamid fiel beim Versetzen mit Methanol ein khakifarbenes Produkt vom Zers.-P. 225° aus, dessen Analyse auf ein Mono-Methanol-Addukt des Tris-thiosemicarbazons des Mesoxaldialdehyds paßte. Es war also hier ebenfalls Redox-Reaktion zwischen dem Redukton bzw. seinem gemäß V zu formulierenden „Thiosemicarbazido-thiosemicarbazon“ und weiterem Thiosemicarbazid eingetreten, doch hatte sich dann nicht Harnstoff angelagert, sondern es war weitere Thiosemicarbazonbildung erfolgt.

Das hier als Zwischenprodukt anzunehmende Hydrat des Mesoxaldialdehyd-bis-thiosemicarbazons liegt vermutlich in dem in gelben Nadeln vom Schmp. 161° kristallisierenden Produkt vor, das R. KUHN und Mitarbb.¹⁰⁾ unter anscheinend anderen Bedingungen aus Trioseredukton und Thiosemicarbazid erhalten und als Monohydrat eines Bis-thiosemicarbazons angesprochen haben.

Die geschilderten Vergleichsversuche bestätigen, daß sich in neutralen oder schwach sauren wäßrigen oder wäßrig-methanolischen Lösungen bei Temperaturen bis ca. 70° im Laufe einiger Stunden keine Tautomerie-Gleichgewichte merklichen Ausmaßes zwischen Hydroxy-brenztraubenaldehyd (III) (bzw. seinem Hydrat IV) und Trioseredukton (II) einstellen; andernfalls hätten sich, wenigstens teilweise, die jeweils schwerer löslichen bzw. sich rascher bildenden Derivate der isomeren Form bilden müssen.

Den Grund für das Ausbleiben „tautomerer Verhaltens“ wird man wohl hauptsächlich darin erblicken dürfen, daß der Hydroxy-brenztraubenaldehyd nicht in der freien Form III, sondern als Trimeres V bzw. in wäßriger Lösung als Hydrat IV vorliegt; es fehlt ihm also für eine „spontane Enolisierung“ der elektromere Effekt der Aldehydgruppe¹¹⁾. Das Trioseredukton II seinerseits erleidet, als energiearmes konjugiertes System, keine Rückumwandlung zu III bzw. IV.

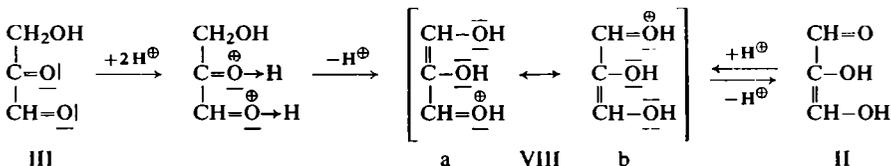
Wir sagten uns, ähnlich wie G. HESSE und Mitarbb.³⁾, daß man die prototrope Umwandlung des Hydroxy-brenztraubenaldehyds zum Trioseredukton dadurch erleichtern könnte, daß man ihm überschüssige Protonen anbietet. Dabei sollte sich unter Addition je eines Protons an die beiden CO-Gruppen von III (unter Ringöffnung von V bzw. Wasserabspaltung aus IV) und Abspaltung eines Protons aus der

⁹⁾ Bildung von Hydroxy-ureido-Verbindungen aus Harnstoff und Mesoxalsäure-diäthylester: R. S. CURTISS und E. K. STRACHAN, J. Amer. chem. Soc. **33**, 400 [1911]; mit Triketohydrinden: G. ERRERA und Mitarbb., Gazz. chim. ital. **43** I, 587 [1913]; **43** II, 630 [1913]; **44** II, 389 [1914]; mit Alloxan: R. BEHREND und R. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. **410**, 351 [1915]; **423**, 144 [1921].

¹⁰⁾ Chem. Ber. **83**, 306 [1950].

¹¹⁾ F. ARNDT und C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. **499**, 228 [1932].

CH₂-Gruppe das gleiche, energiearme mesomere Oxonium-Kation VIIIa ↔ VIIIb bilden, das auch aus Trioseredukton II durch Addition eines Protons entstehen kann:



Durch Hydrolyse von VIIIa ↔ VIIIb sollte dann freies Trioseredukton erhalten werden.

Daß das Trioseredukton, ebenso wie andere enolisierte bzw. enolisierbare β-Dicarbonylverbindungen, mit hinreichend starken Säuren ein mesomeres Oxoniumsalz (hier VIIIa → VIIIb) bildet, erkennt man an der *Halochromie*, d. h. an der bathochromen Verschiebung seiner UV-Absorptionsbande beim Übergang von schwach saurer wäßriger Lösung zur Lösung in konz. Schwefelsäure¹²⁾.

Das UV-Spektrum einer Lösung von Trioseredukton in 2 n H₂SO₄ (in der es als freies, nichtdissoziiertes Endiol vorliegt) zeigt eine kräftige „Enolbande“ mit dem Maximum bei 266 mμ (ε 19000), die an der Luft rasch an Intensität abnimmt. Löst man das Redukton in konzentrierter oder auch schon in ca. 75-proz. Schwefelsäure, so findet man ein etwas intensiveres Maximum bei 294 mμ (ε 20 400), das auch nach Tagen kaum absinkt. Der Halochromie-Effekt beträgt also ca. 28 mμ. Bemerkenswert ist, daß das Redukton in Form seines Oxoniumsalzes sehr luftbeständig ist.

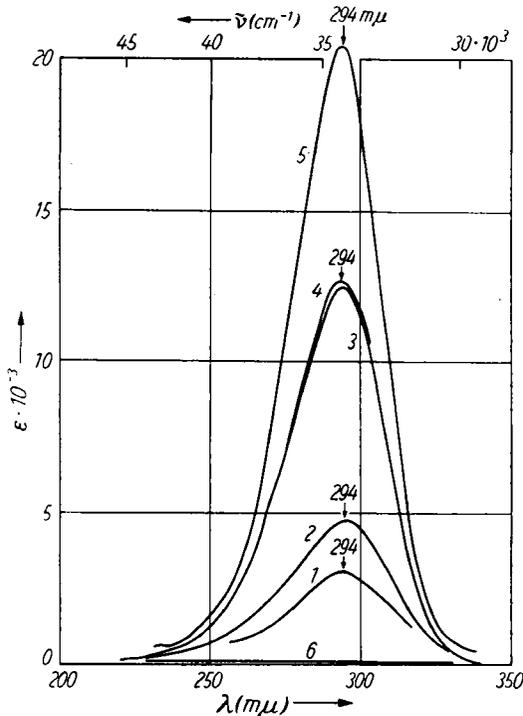
Löst man (trimeren) Hydroxy-brenztraubenaldehyd in Wasser, so findet man im Bereich zwischen 220 und 300 mμ auch nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur unter Stickstoff keine den ε-Wert 150 übersteigende Absorption. Hierbei tritt also keine Isomerisierung zu II ein (siehe Abbildung, Kurve 6).

Als wir (trimeren) Hydroxy-brenztraubenaldehyd in konz. Schwefelsäure lösten, fanden wir im ersten Augenblick ebenfalls keine oder höchstens eine schwache Bande, deren Schwerpunkt jedoch von vornherein bei ca. 294 mμ lag. Die Intensität dieser Bande nahm im Laufe von 24 Std. ständig zu, bis sie den ε-Wert ca. 13000 erreichte; auf dieser Höhe blieb sie einige Tage nahezu konstant (s. Kurven 1–4 der Abbild.). Aus dem Vergleich mit der Extinktionshöhe der Bande der Lösung von Trioseredukton in konz. Schwefelsäure (Kurve 5 der Abbild.) ergibt sich, daß ca. 70% des Hydroxy-brenztraubenaldehyds in das Trioseredukton-Oxonium-Kation VIIIa ↔ VIIIb umgewandelt wurden; der Rest wurde in andere Produkte verwandelt. (Dabei wird unterstellt, daß das benützte Präparat reiner trimerer Hydroxy-brenztraubenaldehyd war und keine nicht zu VIIIa ↔ VIIIb umwandelbaren Beimengungen enthielt).

Eine Isolierung oder ein chemischer Nachweis des entstandenen Reduktons II wurde hierbei wegen der bei den UV-Messungen angewendeten hohen Verdünnungen nicht versucht. Wir haben die Isomerisierung von V zu II jedoch, wie G. HESSE und Mitarbb.³⁾, auch mit geringen Mengen konz. Salzsäure ausgeführt und das ent-

¹²⁾ B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. 87, 1513 [1954].

standene Trioseredukton durch Umwandlung in sein „Dianil-hydrochlorid“ $[C_6H_5NH-CH=C(OH)-CH=NH-C_6H_5]Cl^{\ominus}$ identifiziert¹³⁾. G. Hesse und Mitarbb.³⁾ dampften die nach dem Kochen von V mit konz. Salzsäure erhaltene Lösung zur Trockne und isolierten aus dem Rückstand das freie Trioseredukton durch Vakuum-Sublimation. Die Ausbeute war dabei ebenfalls mäßig.



UV-optischer Nachweis der Isomerisierung von Hydroxy-brenztraubenaldehyd (HBT) zu Trioseredukton ($c_{HBT} = 3.5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

Kurven 1–4: Lösung von trimerem HBT in konz. Schwefelsäure (1) nach ca. 2 Min., (2) nach 20 Min., (3) nach 24 Stdn., (4) nach 3 Wochen

Kurve 5: Lösung von Trioseredukton in konz. Schwefelsäure (sofort und nach 3 Wochen)

Kurve 6: Lösung von trimerem HBT in Wasser

Aus den UV-Spektren des Triosereduktons in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren haben wir schließlich noch in der früher¹⁴⁾ ausführlich beschriebenen Weise die „Basizität“ des Triosereduktons bzw. die Säure-Dissoziationskonstante des Oxonium-Kations VIIIa \leftrightarrow VIIIb berechnet (s. Versuchsteil). Als Mittelwert wurde

$$p_K^* = -3.7$$

gefunden. Der „Neutralpunkt“, bei welchem gleiche Mengen freies II und Oxoniumkation VIII vorliegen, wird also in ca. 55-proz. Schwefelsäure erreicht. Trioseredukton

¹³⁾ B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. 88, 957 [1955].

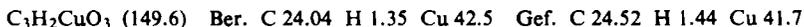
¹⁴⁾ B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. 87, 1520 [1954]; s. a. Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 3/2, S. 757, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

ist demnach eine um ca. 3 Zehnerpotenzen schwächere „Base“ als das *trans*-fixierte β -Diketon-Enol *Dimedon*, dessen p_H -Wert zu -0.8 gefunden wurde¹⁴⁾.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sachbeihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

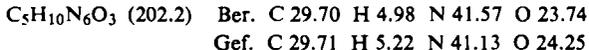
Kupfer-Komplexverbindung des Triosereduktions: Man versetzte eine kalte wäbr. Lösung von *Triosereduktion* mit etwas weniger als der äquimolekularen Menge wäbr. *Kupfer(II)-acetat*-Lösung. Dabei fiel sofort ein blaugrauer, feinkrist. Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.



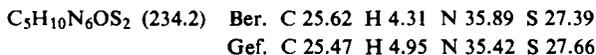
Die Verbindung hat keinen definierten Schmp. und ist in den üblichen Solvenzien praktisch unlöslich. Beim Erhitzen einer Suspension in Pyridin im Reagenzglas entstand ein prächtiger, gut haftender Kupferspiegel.

Umsetzungen des Hydroxy-brenztraubenaldehyds

a) Zur Lösung von 50 mg *trimerem Hydroxy-brenztraubenaldehyd (V)* in 2 ccm Wasser wurde die Lösung von 140 mg *Semicarbazid-hydrochlorid* und 210 mg Natriumacetat in wenig Wasser gegeben. Nach kurzem Erwärmen auf 70° fielen Kristalle aus, die nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Ausb. 71 mg (62 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Wasser zeigte das *Disemicarbazon* den Zers.-P. 221°.



b) Zur Lösung von 350 mg *trimerem Hydroxy-brenztraubenaldehyd (V)* und 800 mg *Thiosemicarbazid* in 30 ccm 80-proz. Methanol gab man 5 Tropfen konz. Salzsäure und ließ dann 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 650 mg (70 % d. Th.). Zur Analyse wurde er in Dimethylformamid gelöst; durch vorsichtige Zugabe von Methanol wurde das *Bis-thiosemicarbazon* in dünnen, fast farblosen Nadeln vom Zers.-P. 203° abgeschieden.



Umsetzungen des Triosereduktions (II)

a) 500 mg *Reduktion II* wurden in eine Lösung von 1.4 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 2.1 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser eingetragen. Man erwärmte 10 Min. auf 70° und ließ dann stehen. Im Laufe von etwa 30 Min. schieden sich 520 mg eines feinkrist. Niederschlags aus. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte das Produkt (*Ureido-tartrondialdehyd-disemicarbazon (VII) ?*) den Zers.-P. 210°.



b) 0.5 g *Reduktion II* und 1 g *Thiosemicarbazid* wurden in 50 ccm 90-proz. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Salzsäure 1 Stde. auf 70° erwärmt. Nach einigen Stdn. hatte sich ein braungelbes Pulver ausgeschieden. Ausb. 510 mg, Zers.-P. 210°. Zur Analyse wurde das Produkt in Dimethylformamid gelöst; durch vorsichtiges Versetzen mit

Methanol schied sich das Mono-Methanol-Addukt des *Mesoxaldialdehyd-tris-thiosemicarbazons* (Zers.-P. 225°) aus.

$C_6H_{11}N_9S_3 \cdot CH_3OH$ (337.5) Ber. C 24.91 H 4.48 N 37.36 S 28.5

Gef. C 24.78 H 4.49 N 38.04 S 28.5

Ein Produkt¹⁰⁾ vom Schmp. 161° entstand hierbei nicht.

Die UV-spektroskopischen Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. UNICAM ausgeführt. Es wurden Quarzküvetten mit 1 cm Schichtdicke und Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l gewählt. Als Stammlösung diente einerseits eine Lösung von Trioseredukton in 2 n H_2SO_4 , andererseits eine solche in konz. Schwefelsäure. Sie wurden durch Zugabe von stärker bzw. schwächer konzentrierter Schwefelsäure auf die gewünschten Konzentrationen gebracht. So wurde z. B. durch Lösen von 22.0 mg Redukton in 100 ccm konz. Schwefelsäure eine Stammlösung bereitet, aus der 2 ccm entnommen und mit 69.48-proz. Schwefelsäure ($d_{15} 1.609$) auf 100 ccm aufgefüllt wurden. Man erhielt so eine Lösung von 4.4 mg Redukton ($5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) in 70-proz. Schwefelsäure.

*Gefundene Absorptionsdaten*¹⁵⁾

Schwefelsäure:	2 n	50-proz.	55-proz.	60-proz.	70-proz.	96-proz.
λ_{max}	267	270	285	289	294	294 m μ
ϵ	18960	15200	14600	15500	18200	20400

Für die Berechnung der Säure-Dissoziationskonstante p_K^* des Oxonium-Kations VIIIa \leftrightarrow VIIIb wurde die früher¹⁴⁾ abgeleitete Formel

$$p_K^* = p_H - \log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{gef.}}{\epsilon_{gef.} - \epsilon_B}$$

benützt. In dieser bedeutet p_H den Protonaktivitäts-Exponenten („acidity function“) der jeweils benutzten Schwefelsäure; die Werte wurden der HAMMETT-Skala¹⁶⁾ entnommen. $\epsilon_{gef.}$ ist der Extinktionswert der untersuchten Lösung bei einer der Meßwellenlängen, ϵ_B der Extinktionswert der Lösung in 2 n H_2SO_4 (in der die undissoziierte „Base“ Trioseredukton vorliegt) und $\epsilon_{BH^{\oplus}}$ der Extinktionswert der Lösung in 96-proz. Schwefelsäure (in der das gesamte Trioseredukton als Oxonium-Kation vorliegt), jeweils bei der gleichen Meßwellenlänge.

Beispiel: Berechnung der „Basizität“ des Triosereduktons aus UV-Absorptionsmessungen in 50-proz. Schwefelsäure ($p_H - 3.23$)

Messwellenlängen:	255	260	265	270	290	295	300 m μ
$\epsilon_{gef.}$	5550	6550	7250	7600	5500	4470	3330
$\epsilon_{PH^{\oplus}}$	1030	1630	2520	3740	9740	10100	9240
ϵ_B	7350	8700	9420	9300	3300	1930	1020

$$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{gef.}}{\epsilon_{gef.} - \epsilon_B} \quad 0.399 \quad 0.359 \quad 0.338 \quad 0.356 \quad 0.285 \quad 0.346 \quad 0.408$$

(Mittelwert: 0.36)

$$\text{Also } p_K^* = -3.23 - 0.36 = -3.59$$

Aus analogen Messungen in 55-proz. ($p_H - 3.79$) bzw. 60-proz. Schwefelsäure ($p_H - 4.32$) ergaben sich die Werte -3.60 bzw. -4.0 . Der Mittelwert aus allen Messungen beträgt also $p_K^* = -3.73$.

¹⁵⁾ Kurven s. l. c.⁸⁾, S. 60.

¹⁶⁾ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York und London 1940, S. 268, z. Tl. korr. Werte s. J. C. D. BRAND, *J. chem. Soc. [London] 1950*, 1002.