

Albert Heesing und Reinhard Müller-Matthesius

## Die Disproportionierung von Arylsemicarbaziden

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

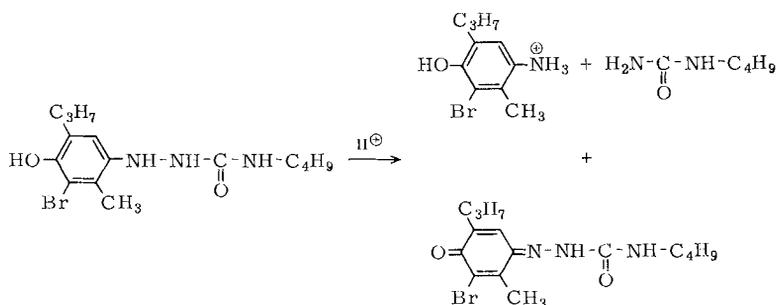
(Eingegangen am 19. April 1971)

1-Aryl-semicarbazide, die durch starke Elektronendonatoren in *o*- und *p*-Stellung des Arylrestes substituiert sind, werden durch Säuren zu Chinoniminen und Harnstoffen disproportioniert. In Abhängigkeit von ihrer Substitution werden die Chinonimine entweder hydrolysiert oder sie oxydieren ein zweites Molekül Arylsemicarbazid. Die Reaktion ist spezifisch säurekatalysiert und folgt in allen Fällen einem Gesetz 1. Ordnung bezüglich  $H^{\oplus}$ -Ionen und Substrat. — Analogien zur Disproportionierung von Hydrazobenzolen und zur Osazon-Reaktion werden aufgezeigt.

### The Disproportionation of Arylsemicarbazides

1-Arylsemicarbazides, when activated with strong electron donating substituents in *o*- or *p*-position, are disproportionated by acids to form quinone imines and ureas. Dependent on their substitution the quinone imines are either hydrolyzed or they oxidize a second molecule of semicarbazide. This reaction shows specific acid catalysis and is of first order in  $H^{\oplus}$  ions and semicarbazide. — Similarities to the disproportionation of hydrazobenzenes and to the osazone reaction are discussed.

Die Spaltung der N—N-Bindung in Hydrazin-Derivaten ist durch viele Reagentien und nach verschiedenen Mechanismen möglich<sup>1)</sup>. Die disproportionierende Spaltung wurde bisher vor allem an Hydrazobenzolen untersucht, wo sie als Konkurrenzreaktion zur Benzidin-Umlagerung auftreten kann<sup>2,3)</sup>.



<sup>1)</sup> P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds, Bd. 2, S. 119, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

<sup>2)</sup> H. J. Shine in B. S. Thyagaran (Herausgeber), Mechanisms of Molecular Migrations, Bd. 2, S. 191, Interscience Publishers, New York 1969.

<sup>3)</sup> D. V. Banthorpe in D. Lloyd (Herausgeber), Topics in Carbocyclic Chemistry, Bd. 1, S. 1, Logos Press Limited, London 1969.

Wir hatten festgestellt, daß ein Semicarbazid-Derivat des Thymols durch Säuren leicht in Chinonsemicarbazon, Aminophenol und Harnstoff gespalten wird<sup>4)</sup>.

Die konstitutiven Voraussetzungen der Reaktion sowie ihr Ablauf sind in dieser Arbeit näher untersucht.

### A) Einfluß der Aryl-Substitution

Aus der großen Zahl an 1-Aryl-semicarbaziden, die wir überprüften, ließen sich nur die *p*-Hydroxy-phenyl-Derivate glatt disproportionieren (Tab. 1). Das *m*-Isomere erwies sich unter diesen Bedingungen als völlig beständig. Auch bei *o*- und *p*-Methoxy-phenyl-semicarbaziden fanden wir eine Spaltung, nicht aber beim *m*-Derivat. Die Reaktionsgeschwindigkeit war bei den Methoxy-Derivaten viel geringer als bei den entsprechenden Hydroxy-Verbindungen.

Alle anderen Substituenten (vgl. Tab. 1) vermochten keine Spaltung zu bewirken, oder die Tendenz dazu war so gering, daß sie infolge von Neben- und Folgereaktionen, besonders der Hydrolyse der Semicarbazide<sup>5)</sup> und Harnstoffe und der Zersetzung der Semicarbazone, nicht zu erkennen war.

Als Beweis für die Disproportionierung der Semicarbazide wurde stets ein Nachweis des Harnstoffs angesehen, da die Azoverbindung auch durch Autoxydation, das aromatische Amin durch andersartige Spaltungen entstanden sein konnte. Damit ergeben sich ganz andere Regeln als bei der Disproportionierung von Hydrazobenzolen (Tab. 1).

Tab. 1. Einfluß der Arylsubstitution auf die Disproportionierung

	Die Substituenten bewirken:	
	Disproportionierung	keine (oder geringfügige) Disproportionierung
Hydrazobenzole <sup>3,6)</sup>	4-J, 4'-J/4-Br, 4'-Br/ 4-CH <sub>3</sub> , 4'-CH <sub>3</sub> /4-Cl/ 4-NO <sub>2</sub> /4-CH <sub>3</sub> O/2-OH/4-OH	3-OH/2-CH <sub>3</sub> O/ 2-CH <sub>3</sub> , 2'-CH <sub>3</sub> / 2-Cl, 2'-Cl
1-Phenyl-semicarbazide	4-OH/4-OH, 3-CH <sub>3</sub> / 4-OH, 3-Cl/ 4-OH, 3-Br, 5-Br/ 4-OH, 2-CH <sub>3</sub> , 3-Br, 5-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> / 2-OCH <sub>3</sub> /4-OCH <sub>3</sub>	3-OH/3-OCH <sub>3</sub> / 4-F/2-Cl/3-Cl/4-Cl/ 2-NO <sub>2</sub> /3-NO <sub>2</sub> /4-NO <sub>2</sub> / 3-CH <sub>3</sub> /2-CH <sub>3</sub> /2-CO <sub>2</sub> H/ 4-SO <sub>3</sub> H

Bei Hydrazobenzolen kann die Disproportionierung — relativ zur Umlagerung — durch sterische und elektronische Effekte der unterschiedlichsten Substituenten gefördert werden (vgl. auch die Zusammenstellung in Lit.<sup>3)</sup>). Allerdings zeigen auch hier Derivate, die Hydroxy- und Amino-Gruppen in *o*- oder *p*-Stellung tragen, eine besonders hohe Tendenz zur Spaltung<sup>6,7,8)</sup>.

<sup>4)</sup> A. Heesing und K. Hoppe, Chem. Ber. **100**, 3649 (1967).

<sup>5)</sup> J. B. Aylward und F. L. Scott, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 1080; E. Enders in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/2, 4. Aufl., S. 178, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

<sup>6)</sup> P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. **428**, 76 (1922).

<sup>7)</sup> P. Ruggli und W. Wüst, Helv. chim. Acta **28**, 781 (1945), und frühere Arbeiten.

<sup>8)</sup> D. V. Banthorpe, A. Cooper und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] **B 1968**, 609.

Von den Theorien zur Umlagerung und Disproportionierung der Hydrazobenzole sind zwei, die das intermediäre Auftreten von Radikalen<sup>9)</sup> oder Chinolimin<sup>3)</sup> postulieren, prinzipiell auch auf Aryl-semicarbazide übertragbar, wenngleich sie den extremen Unterschied zwischen Elektronendonatoren in *o*- und *p*-Stellung und allen anderen Substituenten nicht oder nur schlecht wiedergeben. Die dritte Theorie (von *M. J. S. Dewar*<sup>2)</sup>) fordert eine  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen zwei Arylresten und ist daher nicht auf die Disproportionierung der Aryl-semicarbazide anwendbar.

Über die in diesem Zusammenhang am meisten interessierenden Hydroxy- und Amino-hydrazobenzole liegen kaum mechanistische Arbeiten vor<sup>8)</sup>.

## B) Kinetik

An *p*-Hydroxy-phenyl-Derivaten, die relativ wenig Neben- und Folgereaktionen (s. u.) gaben, wurden Messungen unter striktem Sauerstoff-Ausschluß in Wasser/Methanol mit HClO<sub>4</sub> als Säure durchgeführt:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stets nur der Konzentration an monoprotoniertem Substrat proportional<sup>10)</sup>. Das zweite stöchiometrisch notwendige Molekül der Ausgangsverbindung greift somit erst in einen schnellen Folgeschritt der Reaktion ein. Übergänge zur zweiten Ordnung an H<sup>+</sup>, von anderen Hydrazin-Reaktionen gut bekannt<sup>3)</sup>, wurden nicht beobachtet.

Der kinetische Isotopeneffekt deuterierter Lösungsmittel — D<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OD beschleunigt die Reaktion gegenüber H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH um den Faktor 2,6 — spricht für eine spezifische Säurekatalyse nach einem Einprotonen-Mechanismus, bei der man Werte dieser Größe findet<sup>2,3,11)</sup>.

Zugleich läßt sich damit eine Wasserstoffübertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausschließen, wie sie für die thermischen Disproportionierungen der Hydrazobenzole<sup>12)</sup> und des Diimins<sup>13)</sup> postuliert wird.

In D<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OD/D<sup>+</sup> werden die NH-Protonen schnell ausgetauscht. Eine nachfolgende geschwindigkeitsbestimmende Deuterium-Übertragung müßte dann erheblich langsamer ablaufen, etwa um den Faktor 3–10<sup>14)</sup>.

Im Übergangszustand tritt offensichtlich keine starke Änderung der Polarität ein: es wurde — verglichen mit ähnlichen Reaktionen<sup>15)</sup> — bei Zusatz von LiClO<sub>4</sub> im Bereich  $\mu = 0.10 - 0.50$  nur ein geringer positiver Salzeffekt ( $d \lg k_1/d \mu = 0.61$ ) gefunden.

<sup>9)</sup> *M. Vecera, L. Synek und V. Sterba*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1992 (1960).

<sup>10)</sup> Da bei allen Versuchen die Säurekonzentration als konstant angesehen werden konnte, sind im folgenden die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ( $k_1$ ) angegeben.

<sup>11)</sup> *W. N. White, C. Hathaway und D. Huston*, J. org. Chemistry **35**, 737 (1970).

<sup>12)</sup> *P. F. Holt und B. P. Hughes*, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1666; *S. Hashimoto und T. Nakajo*, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi] **1968**, 465, C. A. **69**, 51763 (1968).

<sup>13)</sup> *S. Hümg, H. R. Müller und W. Thier*, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 271 (1965).

<sup>14)</sup> *A. A. Frost und R. G. Pearson*, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 320, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

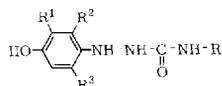
<sup>15)</sup> *D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und C. K. Ingold*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2418.

Bei jeder Änderung von Substitution und Versuchsbedingungen ist zu beachten, daß diese sowohl das Protonierungsgleichgewicht als auch die Geschwindigkeit der Spaltung beeinflussen können. Beide Effekte gehen aber in die Reaktionsgeschwindigkeit ein<sup>16)</sup>.

Da der Einfluß der Ionenstärke auf Protonierungen wenig untersucht ist<sup>3)</sup>, sind Rückschlüsse aus dem Salzeffekt auf die Polarität des aktivierten Komplexes nicht sehr sicher. Dies gilt auch für den Einfluß der Substituenten auf die Protonierungen, so daß die Ermittlung des *Hammettschen*  $\rho$ -Wertes für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt selbst erschwert wird. Hinzu kommt, daß die substituierten Semicarbazide Nebenreaktionen oft in erheblich höherem Umfang zeigen, so daß genaue Messungen schwierig sind. Die Einführung von Chlor in die *m*-Stellung senkt die Geschwindigkeit erheblich, der *Hammettsche*  $\rho$ -Wert liegt bei etwa  $-4$ . Berücksichtigt man die Verschiebung des Vorgleichgewichts durch Vergleich mit ähnlichen Substanzen<sup>17)</sup>, so läßt sich der  $\rho$ -Wert der Spaltung selbst zu etwa  $-3$  abschätzen. Dies spricht für eine Heterolyse des protonierten Substrats.

Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht auch die Invarianz des Reaktionsablaufes bei Zusatz von Radikalfängern. Die Aktivierungs-Enthalpien liegen mit  $\Delta H^\ddagger = 19$  bis  $26$  kcal/Mol (vgl. Tab. 2) in dem für derartige Spaltungen<sup>18)</sup> zu erwartenden Bereich. Die Aktivierungs-Entropien, die sich nur mit geringer Genauigkeit ermitteln ließen, sind klein ( $\Delta S^\ddagger$  ca.  $-5$  bis  $+5$  Cl) und sprechen für einen sterisch anspruchlosen Übergangszustand.

Tab. 2.  $\lg k_1$ - und  $\Delta H^\ddagger$ -Werte für die Disproportionierung von 1-Aryl-semicarbaziden des Typs

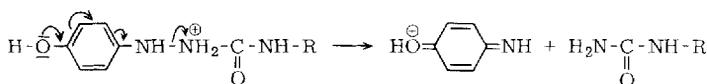


R	Substituenten R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Absorptions- maxima der oxyd. Form nm (lg $\epsilon$ )	HClO <sub>4</sub> [Mol·l <sup>-1</sup> ]	$\mu$	$3 + \lg k_1^a)$ (bei 60.0°)	$\Delta H^\ddagger b)$ [kcal/Mol]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H H	H	358 (4.338)	0.10	0.1	1.25	25.6 ± 0.8
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	361 (4.458)	0.10	0.1	1.40	21.9 ± 1.1
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H H	H	343 (4.235)	0.10	0.1	1.66	23.4 ± 0.5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> H	H	370 (4.352)	0.10	0.1	1.77	22.7 ± 2.0
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> H	H	357 (4.348)	0.05	0.1	1.95	18.9 (±0.7)

a)  $k_1$ : [min<sup>-1</sup>]. Fehlergrenze: siehe Versuchsteil IV, 1.

b) Messungen im Temperaturbereich 40–70°. Fehlergrenze: siehe Versuchsteil IV, 1 und IV, 2e.

Alle diese kinetischen Befunden wie auch die Substituentenabhängigkeit befinden sich mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Heterolyse des monoprotonierten Substrats im Einklang:



<sup>16)</sup> W. N. White und J. R. Klink, J. org. Chemistry **35**, 965 (1970).

<sup>17)</sup> J. Deles, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **1969**, 1165, C. A. **72**, 2912 (1970).

<sup>18)</sup> L. J. Croce und J. D. Gettler, J. Amer. chem. Soc. **75**, 874 (1953); V. Sterba und M. Vecera, Collect. czechoslov. chem. Commun. **31**, 3486 (1966).

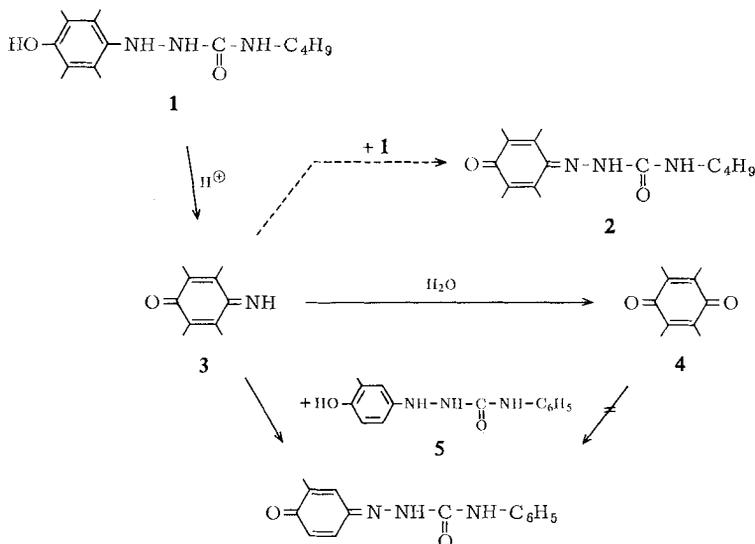
Der Ort der katalytisch wirksamen Protonierung können das  $\beta$ -N-Atom oder das Carbonyl-O-Atom sein. Im Formelbild wurde die erste Möglichkeit gewählt, um einen Vergleich zu analogen Disproportionierungen zu erleichtern. (Zur Protonierung von Amiden vgl. I. c.<sup>19)</sup>). Dagegen würde eine Protonierung am  $\alpha$ -N-Atom zur Spaltung in Aminophenol und — im Endeffekt — Hydroxyharnstoff führen, der auch nicht in Spuren entsteht.

### C) Chinonimin als Zwischenstufe

Die somit beim Zerfall der *p*-Hydroxy-aryl-semicarbazide intermediär zu erwartenden Chinonimine sind als reaktive Oxydationsmittel bekannt<sup>20)</sup>. Andererseits werden sie in saurer Lösung sehr schnell hydrolysiert<sup>21)</sup>. Beim nicht oder wenig substituierten Chinonimin läuft offensichtlich die Redoxreaktion schneller ab: ein Molekül der Ausgangsverbindung — in geeigneten Fällen auch das eines anderen zugesetzten Semicarbazids („gekreuzte Oxydation“) — wird zum Semicarbazon dehydriert.

Da Redox-Potential wie -Geschwindigkeit von Chinoniminen durch Methylsubstitution im Ring herabgesetzt werden<sup>20)</sup>, war zu erwarten, daß hier die Hydrolyse des Chinonimins der Redoxreaktion den Rang ablaufen würde.

Bei der Disproportionierung des 4-Butyl-1-[4-hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-semicarbazids (**1**) entsteht besonders im stark sauren Bereich tatsächlich weitgehend Durochinon (**4**), daneben etwas Semicarbazon **2**. Eine sekundäre Bildung von **4** durch Solvolyse des Semicarbazons **2** ließ sich ausschließen.



<sup>19)</sup> G. A. Olah, D. L. Brydon und R. D. Porter, J. org. Chemistry **35**, 317 (1970); M. Liler, Chem. Commun. **1971**, 115.

<sup>20)</sup> O. Dimroth, Angew. Chem. **46**, 394, 571 (1933); **51**, 404 (1938); vgl. L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **52**, 5204 (1930).

<sup>21)</sup> D. Hawley und R. N. Adams, J. electroanalyt. Chem. [Amsterdam] **10**, 376 (1965); J. F. Corbett, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 213.

Hier wird die Redox-Geschwindigkeit noch durch den sterischen Effekt mehrfacher Methylsubstitution in den beiden Komponenten **1** und **3** erheblich gesenkt. Setzt man das sterisch weniger behinderte Substrat **5** hinzu, so tritt in erheblichem Umfang gekreuzte Oxydation ein. (Das zugesetzte Semicarbazid **5** war unter diesen Bedingungen gegen Disproportionierung völlig beständig; vgl. Tab. 2).

Das dehydrierende Teilchen mußte das Chinonimin **3** sein, da Durochinon selbst in einem analogen Versuch **5** nicht zu oxydieren vermochte: nach *Dimroth*<sup>20</sup> zeichnen sich die Chinonimine durch eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Reaktivität aus.

#### D) Ähnliche Hydrazinsysteme

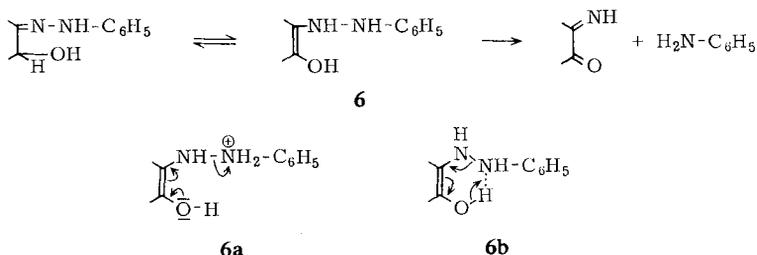
Ein analoger Reaktionsablauf dürfte in vielen anderen Fällen vorliegen, zum Beispiel:

1. Bei der Disproportionierung von *o*- oder *p*-Hydroxy- (und Amino-) -hydrazobenzolen, die extrem leicht abläuft<sup>6,7,8</sup>. Diese Spaltung tritt oft schon bei der Reduktion der entsprechenden Azoverbindungen im sauren Medium ein<sup>6</sup>. Das Chinon-(di)-imin wird dann sofort zum Amin reduziert.

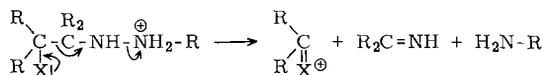
2. Bei der Darstellung von Phenylhydrazinen, die mit Elektronendonatoren in *o*- und *p*-Stellung substituiert sind, aus Diazoniumsalzen nach dem Sulfit-Verfahren<sup>22</sup>. Die intermediär gebildeten Hydrazinsulfonsäuren werden durch Säuren oft weitgehend zum aromatischen Amin gespalten.

3. Beim Redox-Schritt der Osazon-Reaktion. Dieser wird meist intramolekular als Spaltung eines  $\alpha$ -Hydroxy-phenylhydrazins formuliert<sup>23</sup>.

In der tautomeren Form des Enhydrazins **6** erkennt man die Analogie zu der hier untersuchten Spaltung. Wir ziehen aber eine säurekatalysierte Heterolyse **6a** der bisher diskutierten thermischen Reaktion vor, die z. B. über einen 6-Ring-Übergangszustand **6b** mit Wasserstoffbrücke<sup>24</sup> formuliert wird.



4. Bei *Groschen* Fragmentierungen von  $\beta$ -Hydroxy- und  $\beta$ -Amino-hydrazinen ( $X = \text{OH}$ <sup>25</sup> bzw.  $\text{NR}_2$ <sup>26</sup>):



<sup>22</sup> *E. Enders* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. X/2, 4. Aufl., S. 185, 201, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

<sup>23</sup> *H. Simon* und *A. Kraus*, *Fortschr. chem. Forsch.* **14**, 430 (1970).

<sup>24</sup> *M. M. Shemyakin*, *V. I. Maimind*, *K. M. Ermolaev* und *E. M. Bamdas*, *Tetrahedron* [London] **21**, 2771 (1965).

<sup>25</sup> *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1 (1967).

<sup>26</sup> *E. F. Elslager*, *E. A. Weinstein* und *D. F. Worth*, *J. med. Chem.* **7**, 493 (1964).

Der Zerfall in drei Bruchstücke wird in allen anderen hier diskutierten Fällen durch eine Doppelbindung (bzw. aromatische Bindungen) verhindert.

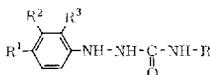
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### 1) Darstellung der Ausgangsstoffe

*1-Aryl-semicarbazide* (ohne Hydroxygruppen im Ring): Zur Lösung der durchweg bekannten<sup>27)</sup> *Arylhydrazine* im aprotischen Lösungsmittel wird bei 20° langsam die äquimol. Menge *Butylisocyanat* bzw. *Phenylisocyanat* — im gleichen Lösungsmittel oder in absol. Äther — getropft. Bei zu hoher Konzentration an Isocyanat entstehen oft weitgehend die *Arylhydrazin-N,N'-dicarbonamide*. Angaben für unbekannte Semicarbazide: Tab. 3.

Tab. 3. Dargestellte 1-Aryl-semicarbazide



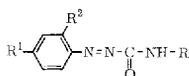
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	umgesetzt in	% Ausb.	Schmp. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N		
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	Äther/ Petroläther	—	118° CHCl <sub>3</sub> / Petroläther	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (207.3)	Ber. 63.74	8.27	20.27
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	Toluol	23.5	61° H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (221.3)	Ber. 65.12	9.03	18.99
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	Ligroin/ Äther	76	138–139° CH <sub>3</sub> OH	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (241.3)	Ber. 69.69	6.26	17.41
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F	H	H	Äther	89	140° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O (225.3)	Ber. 58.65	7.16	18.65
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	H	Benzol	96	133–134° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O (241.7)	Ber. 54.66	6.67	17.38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	Äther	94	194° CH <sub>3</sub> OH	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O (261.7)	Ber. 59.66	4.62	16.06
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	Cl	H	Äther	89	95° CHCl <sub>3</sub> / Petroläther	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O (241.7)	Ber. 54.66	6.67	17.38
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	Cl	Äther	58	74° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O (241.7)	Ber. 54.66	6.67	17.38
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	Benzol	65	168–169°	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (252.3)	Ber. 52.37	6.39	22.21
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	Benzol/ Äther	78	158° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (252.3)	Ber. 52.37	6.39	22.21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	Äther	91	182° CH <sub>3</sub> OH	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.3)	Ber. 65.35	5.88	16.33
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	Äther	78	75° Äther	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (237.3)	Ber. 60.74	8.07	17.71
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	Äther/ Petroläther	65	103–104° CHCl <sub>3</sub> / Petroläther	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (237.3)	Ber. 60.74	8.07	17.71
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	Xylol/ Äther	87	181–182° CH <sub>3</sub> OH	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.3)	Ber. 65.35	5.88	16.33

*C-Benzolazo-formamide*: 4 mMol *1-Aryl-semicarbazid* werden in 50 ccm siedendem Methanol mit 12 mMol gelbem *HgO* dehydriert<sup>28)</sup>. Angaben über unbekannte *C-Benzolazo-formamide* in Tab. 4.

<sup>27)</sup> I. c. 22), S. 209.

<sup>28)</sup> R. Pütter in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/3, 4. Aufl., S. 599, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

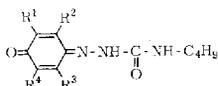
Tab. 4. Dargestellte C-Benzolazo-formamide



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb.	Schmp. (unkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	F	H	76	63° Benzol/Ligroin	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> FN <sub>3</sub> O (223,3)	Ber. 59.18 Gef. 59.07	6.32 6.39	18.82 18.88
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	67	89° Benzol/Ligroin	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O (239,7)	Ber. 55.12 Gef. 55.21	5.89 5.91	17.53 17.55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	84	151 – 152° Benzol/Ligroin	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O (259,7)	Ber. 60.12 Gef. 60.11	3.88 3.69	16.18 15.84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	94	104° Benzol	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (255,3)	Ber. 65.87 Gef. 65.84	5.13 5.27	16.46 16.21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	91	129° Benzol/Ligroin	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (255,3)	Ber. 65.87 Gef. 65.71	5.13 5.27	16.46 16.57

6-Oxo-3-semicarbazono-cyclohexadiene-(1.4) („Chinon-monosemicarbazone“): Man löst das Chinon in der geringsten Menge Tetrahydrofuran und tropft unter Rühren die gesätt. wäbr. Lösung von 4-Butyl-semicarbazid-hydrochlorid (bzw. des 4-Phenyl-Derivats) zu. Die Kondensation mit Carbonylgruppen, welche von ein oder zwei Methylgruppen flankiert sind, erfordert längeres Erhitzen. Angaben für unbekannte Chinon-semicarbazone: Tab. 5.

Tab. 5. Dargestellte 6-Oxo-3-semicarbazono-cyclohexadiene-(1.4) („Chinon-monosemicarbazone“)



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	% Ausb.	Schmp. (unkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	N
H	H	H	H	56	119° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (221,3)	Ber. 59.71 Gef. 59.64	6.83 6.89	18.99 18.81
CH <sub>3</sub>	H	H	H	84	181° Benzol/Ligroin	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (235,3)	Ber. 61.26 Gef. 61.90	7.28 7.70	17.86 17.63
Cl	H	H	H	75.5	171° Benzol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (255,7)	Ber. 51.67 Gef. 51.41	5.52 5.49	16.43 16.07
Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	78	202° CH <sub>3</sub> OH	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (282,6)	Ber. 55.01 Gef. 54.83	6.40 6.42	14.81 14.72
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	73	130° Äther/Petroläther	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (277,4)	Ber. 65.00 Gef. 65.74	8.36 8.41	15.15 15.24

<sup>a)</sup> A. Heesing und K. Hoppe, unveröffentlicht.

1-[4-Hydroxy-phenyl]-semicarbazide: 10 mMol Chinon-monosemicarbazon werden bei 20°:

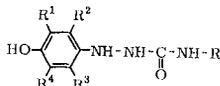
a) in 150 ccm 0.2 n NaOH unter Stickstoff gelöst und mit 10 mMol Natriumdithionit versetzt (Variante A);

b) in der Mindestmenge Methanol gelöst und zur konz. wäßrigen Lösung des Dithionits getropft (Variante B, besonders bei alkali-empfindlichen Stoffen).

Die Semicarbazide scheiden sich evtl. nach Neutralisieren mit Eisessig ab und werden sofort scharf getrocknet.

Man kristallisiert aus absol. Äther, bei zu geringer Löslichkeit aus Methanol/Wasser (unter Zusatz von etwas Dithionit) um. Der Semicarbazon-Gehalt ist  $\leq 0.5\%$ . Angaben für unbekannte Semicarbazide: Tab. 6.

Tab. 6. Dargestellte 1-[4-Hydroxy-aryl]-semicarbazide



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Vari- ante <sup>a)</sup>	% Ausb.	Schmp. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	A, B	95	141° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (223.3)	Ber. 59.17 7.90 18.82 Gef. 59.40 7.67 18.83
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	B	64	135–136° Äther	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (237.3)	Ber. 60.74 8.07 17.71 Gef. 61.10 8.20 17.81
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	B <sup>b)</sup>	90	172° (Zers.) CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.3)	Ber. 65.35 5.88 16.33 Gef. 65.68 5.83 16.34
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	B	93	122–126° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (279.4)	Ber. 64.48 9.02 15.04 Gef. 64.71 9.11 15.11
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	H	H	A	72	168–169° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (257.7)	Ber. 51.26 6.26 16.30 Gef. 51.10 6.38 16.05
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	A	90	149–150° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (285.8)	Ber. 54.64 7.05 14.70 Gef. 54.60 7.23 14.75
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Br	H	H	Br	A	84	158–160° CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (381.1)	Ber. 34.67 3.97 11.03 Gef. 34.04 4.06 10.83

<sup>a)</sup> Siehe S. 3470.

<sup>b)</sup> Zusatz 2 n NaOH; Fällen mit Eisessig.

*1.5-Dibrom-6-oxo-3-[4-butyl-semicarbazono]-cyclohexadien-(1.4)* (vgl. l. c.<sup>29)</sup>): Zur Lösung von 4.4 g *6-Oxo-3-[4-butyl-semicarbazono]-cyclohexadien-(1.4)* und 9 g Natriumacetat in 90 ccm Eisessig tropft man die Lösung von 6.0 g *Brom* in 60 ccm Eisessig. Man wäscht den Niederschlag mit wenig Äthanol und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 6.3 g (83 %); Schmp. 223°; gelbe Nadeln.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (379.1) Ber. C 34.85 H 3.46 N 11.08 Gef. C 34.59 H 3.56 N 11.01

*4-Butyl-1-[3-hydroxy-phenyl]-semicarbazid*: Die Suspension von 4.0 g *4-Butyl-1-[3-methoxy-phenyl]-semicarbazid* und 4.6 g *Aluminiumchlorid* in 100 ccm absol. Xylol wird ca. 2 Stdn. bei 20° kräftig gerührt, bis Lösung eintritt. Man erhitzt 1 Stde. auf 50°, kurz auf 100° und gießt auf Eis/konz. Salzsäure. Die obere Schicht (Xylol) wird abgetrennt; die wäßr. Phase und das schwere Öl extrahiert man mit Chloroform. Das nach Abdampfen des Chloroforms verbleibende Öl wird mit 2 n NaOH extrahiert. Aus der mit Natriumdithionit entfärbten Natronlauge fällt beim Ansäuern ein Öl aus, das in Chloroform aufgenommen wird. Nach Einengen und Verreiben mit wenig absol. Äther scheiden sich langsam 0.30 g Kristalle ab. Schmp. 101°.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (223.3) Ber. C 59.17 H 7.67 N 18.82 Gef. C 58.76 H 7.94 N 18.57

## II) Nachweis der Spaltprodukte

1. *Dünnschichtchromatographischer Nachweis*: 50 mg des *Semicarbazids* werden unter nachgereinigtem Stickstoff bei Hydroxyphenyl-Derivaten 0.5–2 Stdn., sonst ca. 15 Stdn. in 50 ccm 0.1 bis 0.2 n Äthanol. *Salzsäure* auf ca. 80° erhitzt. Man engt i. Vak. stark ein und chromatographiert an Kieselgel G (Merck) mittels Benzol/Methanol/Eisessig/halbkonz. Salzsäure (90 : 5 : 5 : 2) sowie n-Butanol/Eisessig/Wasser (3 : 1 : 1).

<sup>29)</sup> W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. **334**, 143 (1904).

Zum Nachweis wurden die  $R_F$ -Werte der Vergleichssubstanzen sowie charakteristische Farbreaktionen mit  $\text{NH}_3$  (Chinon-semicarbazone: intensiv rotgelb), *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (aromat. Amin: gelb bis gelbbrot; Ausgangsverbindung und Harnstoffe: gelb) und Natrium-naphthochinon-(1.2)-sulfonat-(4)<sup>30)</sup> (aromat. Amin: purpurfarben) herangezogen.

Es wurden stets die betreffenden *Amino-phenole* und *Harnstoffe* nachgewiesen, meist auch die oxydierte Stufe, die aber manchmal zu labil war. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

## 2. Isolierung

a) 5 mMol *4-Butyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid* werden unter Reinstickstoff 30 Min. in 100 ccm 1 *n* wäßrigmethanol. *Salzsäure* auf 60° erhitzt. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und löst in Wasser/Äther. Aus der Ätherphase werden 0.45 g (80%) *6-Oxo-3-[4-butyl-semicarbazono]-cyclohexadien-(1.4)* erhalten. Die wäßr. Phase wird mit verd. *Salzsäure* und Methanol versetzt und stark eingengt. 0.24 g (67%) *p-Amino-phenolhydrochlorid* kristallisieren aus. Die Mutterlauge wird völlig zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrfach mit siedendem Benzol extrahiert. Ausb. 0.15 g (53%) *Butylharnstoff*.

b) 1.0 g *4-Butyl-1-[2-methoxy-phenyl]-semicarbazid* wird unter Reinstickstoff 6 Stdn. in 50 ccm 0.3 *n* methanol. *Salzsäure* auf 60° erhitzt. Man arbeitet wie unter a) auf: Ausb. 0.11 g (44%) *Butylharnstoff*.

c) 0.9 g *4-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-semicarbazid* werden analog bearbeitet. Der *Phenylharnstoff* wird in Essigester aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Ausb. 0.13 g (51%).

d) 0.28 g *4-Butyl-1-[4-hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-semicarbazid* (1) werden unter Reinstickstoff in 50 ccm Methanol gelöst und mit 5 ccm 6 *n*  $\text{HClO}_4$  versetzt. Nach 10 Min. verdünnt man mit Wasser. 0.13 g (81%) *Durochinon* (4) fallen aus.

Anhand der UV-Spektren der Reaktionslösung konnte die pH-Abhängigkeit der Ausbeute überprüft werden. Dabei wurden folgende Werte verwendet.

*Durochinon*:  $\epsilon = 2.16 \cdot 10^4$  bei 265 nm;  $\epsilon = 420$  bei 350 nm.

*Durochinon-[4-butyl-semicarbazon]* (2):  $\epsilon = 2.12 \cdot 10^4$  bei 350 nm;  $\epsilon = 7.20 \cdot 10^3$  bei 265 nm.

Ergebnis in 1.5 *n*  $\text{HClO}_4$ : 94% *Durochinon*, 6.6% *Semicarbazon*; in 0.005 *n*  $\text{HClO}_4$ : 68 bzw. 39%.

## III) Gekreuzte Oxydationen

1. Die Disproportionierung von 15.6 mg *4-Butyl-1-[4-hydroxy-2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-semicarbazid* (1), gelöst in 90 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) von 30°, wird mittels 5 ccm 0.2 *n*  $\text{HClO}_4$  in Gegenwart von 0.5–2fach molaren Mengen der folgenden *Semicarbazide* durchgeführt und UV-spektroskopisch (Bereich 280–400 nm) verfolgt. Die Messung erfolgte nach 15 Min., danach änderte sich das Spektrum nur noch langsam.

a) *1.4-Diphenyl-semicarbazid*; *4-Phenyl-1-[2-methoxy-phenyl]-semicarbazid*; *4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-semicarbazid*.

b) *4-Phenyl-1-[4-hydroxy-3-methyl-phenyl]-semicarbazid* (5); *4-Butyl-1-[3-chlor-4-hydroxy-2.6-dimethyl-phenyl]-semicarbazid*.

Die Stoffe der Gruppe a) blieben ohne Effekt: die für die dehydrierten Produkte zu erwartenden Maxima bei 300–360 nm traten nicht auf. Dagegen wurden beide *Semicarbazide*

<sup>30)</sup> R. B. Smyth und G. G. McKeown, J. Chromatogr. [Amsterdam] 16, 454 (1964).

der Gruppe b) oxydiert. Es wurden Maxima bei 370 bzw. 361 nm gemessen; die Bande des *Durochinons* (4) (265 nm) war stark reduziert.

2. Werden anstelle des Durochinon-semicarbazids 8.21 mg Durochinon eingesetzt, so bleibt das UV-Spektrum trotz Zusatz der Semicarbazide der Gruppen a) und b) mindestens 15 Min. unverändert.

#### IV) Kinetische Untersuchungen

1. *Ausführung*: Die Bildung der *Chinon-semicarbazone* wird UV-spektroskopisch (Beckman, Modell DB) verfolgt. Hierzu disproportioniert man  $5-9 \cdot 10^{-4} m$  Substrat-Lösungen in 50proz. (Vol.) Methanol/Wasser mit  $HClO_4$  als Säure unter Reinst-Stickstoff (Sauerstoff  $\leq 5$  vpm) und verdünnt Proben mit dem gleichen Lösungsmittel auf das 10fache. Die Ionenstärke wird mit  $LiClO_4$  konstant gehalten, zur Einstellung der Temperatur dient ein Ultrathermostat (Haake).

Die Werte für die Absorptionsmaxima der oxydierten Stufe wurden durch 4–8 verschiedene Einwaagen ermittelt (vgl. Tab. 2). Dies bewies zugleich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Der Fehler durch Autoxydation bei der Probeentnahme lag bei maximal 1%. Jeder kinetische Versuch wurde zumindest bis zu 60proz. Umsatz verfolgt. Danach wurde in einigen Fällen der Fehler infolge Zersetzung der oxydierten Stufe zu groß. Berücksichtigt sind meist 15–20 Meßpunkte.

Die  $k$ -Werte wurden graphisch ermittelt. Ihre Reproduzierbarkeit war besser als  $\pm 2\%$ . Der Gesamtfehler der  $k$ -Werte lag bei den ersten drei Stoffen der Tab. 2 bei ca. 5%, bei den *1-[4-Hydroxy-3-methyl-phenyl]-semicarbaziden* — hier entstehen etwa 5–10% Chinon — bei etwa 10%.

#### 2. Ergebnisse

a) *Reaktionsordnung*: Bei den in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen wurden stets Reaktionen 1. Ordnung bezüglich Substrat und  $H^+$ -Ionen gefunden (Abweichung:  $1.00 \pm 0.03$ ).

Bei diesen Messungen wurde die Semicarbazid-Konzentration um Faktoren von 5–10, die der  $H^+$ -Ionen um Faktoren bis 100 variiert.

b) *Isotopeneffekt des Lösungsmittels*:  $0.10n DClO_4$  wurde durch Verdünnen von 70proz.  $HClO_4$  mit  $D_2O$  hergestellt. NMR-Spektroskopisch — gegen das Natriumsalz der 3-Triethylsilyl-propansulfonsäure als Vergleichssubstanz — wurde der Deuterierungsgrad zu 98.5% bestimmt.

*4-Butyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid* zeigte bei  $48.8^\circ$  in 50 ccm eines 1 : 1-Gemisches aus dieser Säure und  $CH_3OD$ , dem 226 mg  $LiClO_4$  zugesetzt waren, den Wert  $k_1 = 17.9 \cdot 10^{-3} [min^{-1}]$ . Der Vergleichswert in nichtdeutertem Lösungsmittel lag bei  $k_1 = 7.0 \cdot 10^{-3} [min^{-1}]$ .

c) *Einfluß der Ionenstärke*: Die Disproportionierung von *4-Butyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid* zeigte in 0.05proz.  $HClO_4$  bei  $60.0^\circ$  einen linearen Zusammenhang zwischen der Ionenstärke  $\mu$  und  $k_1$ :

$\mu$	0.10	0.20	0.30	0.50
$10^3 \cdot k_1 [min^{-1}]$	23.4	25.7	27.4	34.2

d) *Scavenger-Versuche*: Die Disproportionierung von *4-Butyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid* wurde in 80proz. (Vol.) Methanol bei  $68.3^\circ$  durchgeführt. Die Konzentration an Substrat betrug  $8.96 \cdot 10^{-4} m$ , an  $HClO_4$   $0.04 m$ . Ermittelte  $k_1$ -Werte:

In Abwesenheit von Radikalfängern:  $39.8 \cdot 10^{-3} [min^{-1}]$ ; in Gegenwart von  $3.0 \cdot 10^{-3} m$  Triphenylmethan:  $40.3 \cdot 10^{-3} [min^{-1}]$ ; in Gegenwart von  $6.4 \cdot 10^{-3} m$  2.6-Di-tert.-butyl-phenol:  $39.8 \cdot 10^{-3} [min^{-1}]$ .

e) *Aktivierungsparameter*: Aktivierungsparameter (Tab. 2) wurden mit dem Rechenprogramm ARRHEY<sup>31)</sup> ermittelt. Der Fehlerrechnung wurde ein Temperaturfehler von 0.1° und ein Fehler von 5% in  $k_1$  zugrunde gelegt.

f) *Einfluß der Substitution*: Bei 73.5° und  $[H^{\ominus}] = 0.10\text{ m}$  zeigte das 4-Butyl-1-[3-chlor-4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid den Wert  $k_1 = 5.8 \cdot 10^{-3}\text{ [min}^{-1}\text{]}$ .

Für das 4-Butyl-1-[4-hydroxy-phenyl]-semicarbazid läßt sich aus den Werten der Tab. 2 für diese Temperatur der Wert  $k_1 = 185 \cdot 10^{-3}\text{ [min}^{-1}\text{]}$  extrapolieren.

Mit den üblichen  $\sigma$ -Werten für die Substituenten<sup>32)</sup> errechnet sich daraus für die Reaktion der Wert  $\rho = -4.1$ .

<sup>31)</sup> Wir danken Herrn Dr. P. Lorenz für die Ausführung dieser Berechnungen.

<sup>32)</sup> H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).