

Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyl-Radikalen, IV<sup>1)</sup>Darstellung und Thermolyse substituierter  
1-Aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester

Scarlett Sustmann, Reiner Sustmann und Christoph Rüchardt\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, D-4400 Münster, Orléansring 23<sup>\*)</sup>

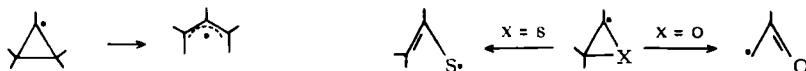
Eingegangen am 31. Oktober 1974

*cis*-2,3-Diphenylaziridinyl-Radikale **6**, in Äthylbenzol durch Thermolyse des *cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (**1**) erzeugt, isomerisieren nach den Ergebnissen der Produktanalyse quantitativ zu 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-Radikalen **7**. *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl-Radikale, die auf zwei Wegen unabhängig erzeugt wurden, lassen sich bis +40°C ESR-spektroskopisch nachweisen, ohne daß eine Valenzisomerisierung feststellbar ist.

Ring Opening of Cyclopropyl Radicals, IV<sup>1)</sup>Synthesis and Thermolysis of Substituted *tert*-Butyl 1-Aziridinepercarboxylates

*cis*-2,3-Diphenylaziridinyl radicals **6** were generated by thermolysis of *tert*-butyl *cis*-2,3-diphenyl-1-aziridinepercarboxylate (**1**) in ethylbenzene at 130°C. By product analysis it was shown that the radicals **6** isomerize under the reaction conditions completely to give 1,3-diphenyl-2-azaallyl radicals **7**. *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl radicals were generated by two independent methods. Their e. s. r. spectrum can be observed up to +40°C without the detection of valence isomerisation.

Valenzisomerisierungen von Radikalen sind weit weniger bekannt als die von Neutralmolekülen oder Carbenium-Ionen<sup>2)</sup>. Eine Ausnahmestellung nimmt dabei die Ringöffnung von Cyclopropyl- zu Allyl-Radikalen ein, die sowohl experimentell<sup>1,3)</sup> als auch theoretisch<sup>4)</sup> gründlich bearbeitet wurde.



\*<sup>1)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: A. Barmetler, Ch. Rüchardt, R. Sustmann, S. Sustmann und R. Verhülsdonk, Tetrahedron Lett. 1974, 4389.

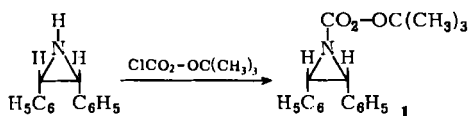
<sup>2)</sup> J. W. Wilt in Free Radicals, Bd. 1, S. 398, Herausg. J. K. Kochi, Wiley Interscience, New York 1973.

<sup>3)</sup> S. Sustmann, Ch. Rüchardt, A. Bieberbach und G. Boche, Tetrahedron Lett. 1972, 4759; S. Sustmann und Ch. Rüchardt, ebenda 1972, 4765, und zitierte Lit.

<sup>4)</sup> L. Farnell und W. G. Richards, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 334; M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4290, 4291 (1971); M. J. S. Dewar, Fortschr. Chem. Forsch. 23, 1 (1971); G. Szeimies und G. Boche, Angew. Chem. 83, 979 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 912 (1971); E. Hasebach, Helv. Chim. Acta 54, 2257 (1971); D. T. Clark und D. B. Adams, Nature (London) 233, 121 (1971); P. Merlet, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker und S. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 96, 959 (1974).




Auch die entsprechende Isomerisierung von Oxiranyl-<sup>5a-e)</sup> und Thiiranyl-Radikalen<sup>5b)</sup> zu  $\alpha$ -Oxoalkyl- und Allylthiyl-Radikalen ist gut bekannt.

Ein Stickstoffatom bewirkt in 1. Näherung den gleichen Effekt wie ein elektronenanziehender Substituent am entsprechenden C-Atom des Cyclopropanrings, d. h. eine Stabilisierung der 2,3-Bindung<sup>6)</sup>. Aus diesem Grund wurde in das Studium der Substituenteneffekte auf die Cyclopropyl-Radikal-Ringöffnung auch das 1-Aziridinyl-Radikal eingeschlossen. Da bekannt ist, daß nur zweifach phenylsubstituierte Cyclopropyl-Radikale eine große Tendenz zur Ringöffnung besitzen<sup>3,2)</sup>, synthetisierten wir aus *cis*-2,3-Diphenylaziridin und Chlorperameisensäure-*tert*-butylester 2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (1).



Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Thermolyse von 1 sind in Tab. 1 zusammen mit Vergleichswerten aufgeführt. 1 zerfällt zehnmals langsamer als der 1-Pyrrolidinpercarbonsäure-*tert*-butylester (2)<sup>7)</sup>. Ein völlig entsprechender Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit wurde bei der Thermolyse der Cycloalkan-

Tab. 1. Zerfallskonstanten und Aktivierungsparameter der Percarbonsäureester  $\text{RCO}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$  in Äthylbenzol

R	T (°C)	$10^5 k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)
 1	110.0	9.40	$34.4 \pm 0.2$	$11 \pm 1$
	90.0	0.74		
 2 <sup>7)</sup>	90.0	7.5 <sup>a)</sup>	—	—
 3 <sup>3, 8)</sup>	110.0	4.20	$35.1 \pm 0.2$	$12 \pm 1$
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - 4 <sup>9)</sup>	110.0	4.50	—	—
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> - 5 <sup>9)</sup>	110.0	31.7	—	—

<sup>a)</sup> In Chlorbenzol.

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. Behrens und D. Schulte-Frohlinde, *Angew. Chem.* **85**, 993 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 932 (1973). — <sup>5b)</sup> E. S. Sabatino und R. J. Gritter, *J. Org. Chem.* **28**, 3437 (1963). — <sup>5c)</sup> T. J. Wallace und R. J. Gritter, *Tetrahedron* **19**, 657 (1963). — <sup>5d)</sup> R. J. Gritter und T. J. Wallace, *J. Org. Chem.* **26**, 282 (1961). — <sup>5e)</sup> F. P. Lossing, K. U. Ingold und A. W. Tickner, *Discuss. Faraday Soc.* **14**, 34 (1953).

<sup>6)</sup> R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

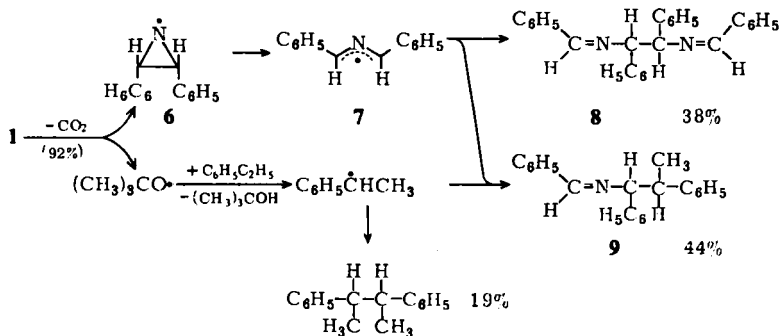
<sup>7)</sup> E. Hedaya, R. L. Hinman, V. Schomaker, S. Theodoropoulos und L. M. Kyle, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 4875 (1967).

<sup>8)</sup> Dissertation S. Sustmann, Univ. Münster 1974.

<sup>9)</sup> P. Lorenz, Ch. Rüdhardt und E. Schacht, *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).

percarbonsäure-*tert*-butylester 4 und 5<sup>9)</sup> gefunden (s. Tab. 1). Daher nehmen wir an, daß 1 ebenso wie 3 und 4 zweistufig über primär entstehende Acyloxy-Radikale zerfällt. Auch die Aktivierungsparameter sprechen für diesen Mechanismus.

Nach 15stdg. Thermolyse von 1 in Äthylbenzol bei 130°C isolierte man neben 92% CO<sub>2</sub>, 38% *N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diphenyläthylendiamin (8) als *meso*-/*D,L*-Gemisch im Verhältnis 5 : 1. Die Charakterisierung erfolgte durch Analysen und NMR-Vergleich der Hauptkomponente mit einem authentischen Präparat.



Außer dem Dimeren 8 des Azaallyl-Radikals 7 wurden 44% *N*-Benzyliden-1,2-diphenylpropylamin (9) als *meso*-/*D,L*-Gemisch im Verhältnis 1:1 nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte durch NMR- und GC-Vergleich mit unabhängig synthetisiertem *D,L*-9. 2,3-Diphenylaziridin und *N*-Benzylidenbenzylamin waren in der Zerfallslösung nicht nachweisbar. Die Ringöffnung des 2,3-Diphenylaziridinyl-Radikals 6 zum Azaallyl-Radikal 7 regte zu dem Versuch an, die Stereochemie der Ringöffnung zu untersuchen.

Da anzunehmen ist, daß 2-Azaallyl-Radikale eine ähnlich niedrige Rotationsbarriere besitzen wie Allyl-Radikale<sup>10)</sup>, waren die gleichen Schwierigkeiten des Nachweises der Stereochemie der Ringöffnung vorauszusehen wie bei der Ringöffnung von Cyclopropyl-Radikalen<sup>3)</sup>. Am besten geeignet wäre die direkte ESR-spektroskopische Beobachtung des Azaallyl-Radikals 7. Da 7 aufgrund der Vielzahl der im ESR-Spektrum zu erwartenden Linien für dieses Vorhaben ungeeignet ist, wurde geprüft, ob auch das 2,3-Dimethylaziridinyl-Radikal 11 eine electrocyclische Ringöffnung erfährt. In Analogie zu dem bei -100°C untersuchten unsubstituierten 1-Aziridinyl-Radikal<sup>11)</sup>, das bei dieser Temperatur den Ring nicht öffnet, wurde *trans*-2,3-Dimethylaziridin (10) in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid im ESR-Spektrometer photolysiert. Das in der Abb. wiedergegebene, bei -40°C aufgenommene Spektrum und der Vergleich der Kopplungskonstanten mit denen des Aziridinyl-Radikals<sup>11)</sup> [ $a(\text{H},\beta) = 30.70$ ,  $a(\text{N}) = 12.52$  G] zeigt, daß keine Ringöffnung erfolgt ist. 11 wurde bis +40°C nachgewiesen, ohne daß Signale eines umgelagerten Radikals beobachtet werden konnten. Das gleiche Spektrum wurde bei der Photolyse des 2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (12) beobachtet.

<sup>10)</sup> R. Sustmann und H. Trill, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4343 (1974); W. v. E. Doering und G. H. Beasley, Tetrahedron **29**, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974); R. M. Hoyte und D. B. Denney, J. Org. Chem. **39**, 2607 (1974).

<sup>11)</sup> W. C. Danen und T. T. Kensler, Tetrahedron Lett. **1971**, 2247.

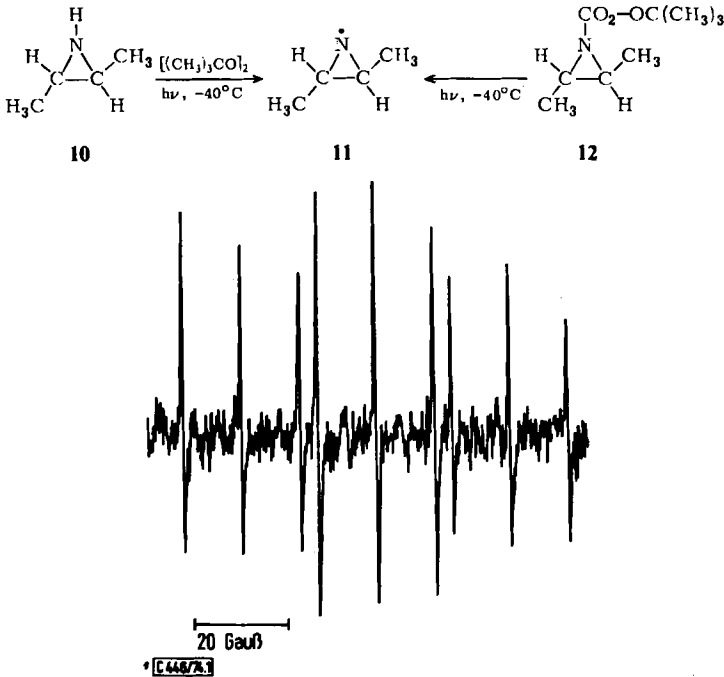


Abb. ESR-Spektrum des *trans*-2,3-Dimethylaziridinyl-Radikals 11.  
 $a(\text{H},\beta) = 28.85$ ,  $a(\text{N}) = 12.45$  G

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### 1. Synthesen

*cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (1): Die Lösung von 975 mg (5.00 mmol) *cis*-2,3-Diphenylaziridin<sup>12)</sup> und 0.65 ml (8.0 mmol) Pyridin in 10 ml Methylchlorid wurde während 20 min bei  $0-5^\circ\text{C}$  zu 762.5 mg (5.00 mmol) Chlorperameisensäure-*tert*-butylester<sup>13)</sup> (Vorsicht: explosiv) in 15 ml Methylchlorid getropft. Schon nach Beendigung des Zutropfens zeigte das IR-Spektrum keine  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung des Perameisensäureesters<sup>13)</sup> mehr, dafür eine neue Bande bei  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1753 \text{ cm}^{-1}$ . Man ließ 12 h reagieren und schüttelte mit Wasser, gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und erneut mit Wasser aus. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak., zuletzt bei 0.1 Torr, entfernt. Man erhielt 1.52 g (98 %) farblose Kristalle, die nach Umlösen aus Äther/Petroläther bei  $-40^\circ\text{C}$  als Spieße vom Schmp. 91 bis  $93^\circ\text{C}$  kristallisierten.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.96$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.00 (s, CH), 8.70 (s,  $\text{CH}_3$ ). — IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1755 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (wagging): 756.0 (s); 733.0 (m); 696 (s), (Schulter bei  $702.7 \text{ cm}^{-1}$  m).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (311.4) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50 Gef. C 73.00 H 6.75 N 5.07

<sup>12)</sup> K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, T. Okada und K. Kitahonoki, *Tetrahedron* **24**, 3681 (1968).

<sup>13)</sup> P. D. Bartlett und H. Minato, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1858 (1963).

*trans*-2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (12): *trans*-2,3-Dimethylaziridin<sup>14)</sup> (10) gewann man durch Photolyse von Azidoameisensäure-methylester<sup>15)</sup> in *trans*-Buten bei  $-30^{\circ}\text{C}$ , anschließende Verseifung und Decarboxylierung des 2,3-Dimethyl-1-aziridincarbon-säure-methylesters mit 2 N NaOH. Sdp.  $76^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>14)</sup>  $75^{\circ}\text{C}$ .

Man löste 4.0 g (40 mmol) Triäthylamin und 1.00 g (14.1 mmol) 10 in 60 ml absol. Petroläther und tropfte in 1 h unter Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  3.0 g (20 mmol) Chlorperameisensäure-*tert*-butylester<sup>13)</sup> (Vorsicht: explosiv) zu, wobei sich ein farbloser Niederschlag abschied. Anschließend rührte man noch 30 min und filtrierte vom Triäthylammoniumchlorid ab. Das Filtrat wurde dreimal mit je 40 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und anschließend dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Perester wurde im Kugelrohr destilliert: 800 mg (30%) farbloses Öl vom Sdp.  $38-40^{\circ}\text{C}/0.005$  Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 8.48$  (d,  $J = 6.7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.72 (d,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.64 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 5.5–6.3 (m, CH). – IR (Film):  $\nu_{\text{C=O}}$   $1758\text{ cm}^{-1}$ .

#### Vergleichssubstanzen

*N*-Benzyliden-*D,L*-1,2-diphenylpropylamin (9):  $\alpha$ -Phenylzimtsäurenitril<sup>16)</sup> wurde in Äther gelöst und mit Methylmagnesiumjodid zu 2,3-Diphenylbutyronitril<sup>17)</sup> umgesetzt. Die Verseifung des Cyanids zu *meso*- und *D,L*-2,3-Diphenylbuttersäure wurde mit 50proz. Schwefelsäure und Eisessig erreicht<sup>18)</sup>. Man erhielt durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol/Wasser *D,L*-2,3-Diphenylbuttersäure, deren Curtius-Abbau<sup>19)</sup> zu 1,2-Diphenylpropylamin führte. 1.43 g (5.42 mmol) *D,L*-1,2-Diphenylpropylamin wurden mit 574 mg (5.42 mmol) Benzaldehyd und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in 10 ml absol. Benzol 3 Tage bei Raumtemp. über Molekularsieb als wasserentziehendes Mittel aufbewahrt. Man isolierte 1.2 g (68%) farblose Kristalle; aus Äthanol lange farblose Nadeln (Schmp.  $60-83^{\circ}\text{C}$ , geringe Verunreinigung durch die *meso*-Form).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.13$  (s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 2.4–3.0 (m, Aromaten), 5.70 (d,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{CHN}$ ), 6.69 (q,  $J = 7.0$ ,  $J = 8.0$  Hz, CH), 8.82 (d,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). – IR (KBr):  $\nu_{\text{C=N}}$   $1637.0$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$  (299.4) Ber. C 88.25 H 7.07 N 4.60 Gef. C 88.23 H 7.07 N 4.74

#### 2. Charakterisierung der Zerfallsprodukte

Man thermolysierte 869 mg (2.79 mmol) 1 unter  $\text{N}_2$  12 h in 50 ml Äthylbenzol. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein viskoses Öl, aus dem mit Äther/Petroläther 110 mg farblose Kristalle erhalten wurden (Schmp.  $147.5-160.0^{\circ}\text{C}$ ). Umlösen aus Äthanol führte zu farblosen Nadeln vom Schmp.  $163-168^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\nu_{\text{C=N}}$   $1643\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.86$ , 2.17 (2H, s), 2.3–3.2 (20H, m), 5.32 (2H, br. s). – Die beiden Singulets bei  $\tau$  1.86 und 2.17 sind charakteristisch für die Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$ . Das Verhältnis der beiden Signale betrug im NMR-Spektrum des Kristallisats 1 : 5, sie sind *D,L*- und *meso-N,N'*-Dibenzyliden-1,2-diphenyläthylendiamin (8) zuzuordnen. Bei der Hauptkomponente handelt es sich um die *meso*-Form, die von Eidenschink<sup>20)</sup> und Köppelmann<sup>21)</sup> bereits charakterisiert worden ist (NMR-Vergleich). Das Gaschromatogramm (SE 30 1%, 1 m,  $175^{\circ}\text{C}$ ) der isolierten Verbindung sowie des Rohprodukts zeigt für die Dimeren nur ein Signal.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.36 H 6.25 N 6.99

Präparative DC der Mutterlauge des Kristallisats führte zu einem viskosen Öl. Singulets im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $\tau = 0.23$  und 1.98 zeigten das Strukturelement  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-$  an.

<sup>14)</sup> K. Hafner, W. Kaiser und R. Puttner, Tetrahedron Lett. 1964, 3953.

<sup>15)</sup> M. O. Forrester und H. E. Fierz, J. Chem. Soc. 93, 81 (1908).

<sup>16)</sup> S. Wawzonek und E. M. Smolin, Org. Syn., Coll. Vol. III, 715 (1955).

<sup>17)</sup> M. Ramart-Lucas, C. R. Acad. Sci 155, 39 (1912).

<sup>18)</sup> W. R. Brasen und C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 79, 395 (1957).

<sup>19)</sup> G. Drefahl, M. Hartmann und L. Rietsche, J. Prakt. Chem. 278, 1 (1958).

<sup>20)</sup> R. Eidenschink, Dissertation, Univ. Münster 1973.

<sup>21)</sup> E. Köppelmann, Dissertation, Univ. Münster 1971.

Neben Signalen von Phenylprotonen ( $\tau = 2.2-3.2$ ) und Methylprotonen ( $\tau = 8.5-9.0$ ) traten im Bereich von  $\tau = 5-7$  Multipletts auf. Eine intensive IR-Absorption (Film) bei  $1648\text{ cm}^{-1}$  ließ eine C=N-Bindung erkennen. Eine Reinigung des Rohproduktes durch Kristallisation oder Destillation i. Hochvak. mißlang. Bei der Destillation zersetzte sich das Produkt. Aus diesem Grunde wurde unabhängig synthetisiertes *N*-Benzyliden-D,L-1,2-diphenylpropylamin (9) zur Identifizierung herangezogen. Man fand durch gaschromatographischen Vergleich (SE 30 1%, 1 m, Säulentemp. 130 und 140°C, DC 10%, 2 m, Säulentemp. 180, 200°C; SE 30 15%, 2 m, Säulentemp. 160, 180°C), daß das Produkt der unabhängigen Synthese (s. o.) die gleiche Retentionszeit wie eines der zwei mit gleicher Intensität auftretenden Signale des Thermolyseansatzes hatte. *N*-Benzylidenbenzylamin und 2,3-Diphenylaziridin konnten gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material nicht nachgewiesen werden (Nachweisbarkeitsgrenze  $<1.5\%$ ).

**Quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte:** 9 und 8 bestimmte man auf einer Stahlsäule mit SE 30 1%, 1 m (Säulentemp. 150 bzw. 170°C). Als Standardsubstanz verwendete man 9-Benzylidenfluoren. Zur Bestimmung von 2,3-Diphenylbutan verwendete man eine Säule mit SE 30 15%, 2 m, Säulentemp. 170°C und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan als Standard. Die CO<sub>2</sub>-Bestimmung wurde, wie früher beschrieben<sup>22)</sup>, vorgenommen.

### 3. ESR-spektroskopische Untersuchung des Dimethylaziridinyl-Radikals

a) 100 mg *trans*-2,3-Dimethylaziridin (10) wurden in Gegenwart von 0.12 ml Di-*tert*-butylperoxid in 1.5 ml Trichlorfluormethan im ESR-Spektrometer photolysiert (Varian E3-Gerät, Philips 1 kw Hg-Höchstdrucklampe,  $T = -90$  bis  $+40^\circ\text{C}$ ).

b) 150 mg *trans*-2,3-Dimethyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylester (12) in 0.7 ml Cyclopropan wurden im ESR-Spektrometer photolysiert ( $T = -90$  bis  $-55^\circ\text{C}$ ).

### 4. Kinetische Untersuchungen

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peresters 1 wurde, wie früher beschrieben<sup>22)</sup>, IR-spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Zerfallskonstanten des *cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinpercarbonsäure-*tert*-butylesters (1) in Äthylbenzol

$T (\pm 0.1^\circ\text{C})$	130.0	129.2	120.0	110.0	90.0
$10^5 k_1 (\text{s}^{-1})$	88.7	77.9	30.1	9.40	0.74

<sup>22)</sup> Ch. Rüdhardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, Chem. Ber. 102, 3525 (1969).