

von Mono- bzw. Disazo-Verbindung in einem Reaktionsgemisch erwies sich jedoch 30-proz. wässriges Äthanol als nützlich. Auf WHATMAN-Papier Nr. 1 hat 4-Phenylazo-resorcin einen Rf-Wert von ca. 0,9, während die beiden Disazofarbstoffe gar nicht wandern (Rf = 0).

SUMMARY

1. Diazo coupling of 4-phenylazo-resorcinol takes place in 2- or 6-position, depending on the acidity of the medium. It is shown that this orientation phenomenon is not caused by hydroxyl ion catalysis, but by general base catalysis.

2. It is probable that the diazo orientation in resorcinol and in m-phenylenediamine is to be explained on the same mechanistic basis as the orientation in α -naphthol coupling reactions.

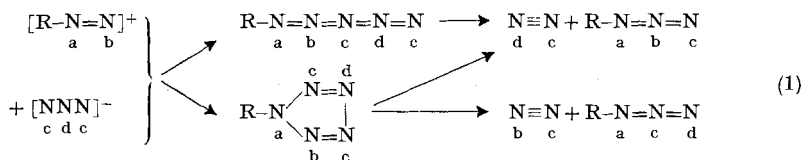
Institut für Farbenchemie, Universität Basel

196. Reaktionen mit ^{15}N XXIX. Zum Bildungsmechanismus von Methylazid aus Diazomethan und Stickstoffwasserstoffsäure¹⁾

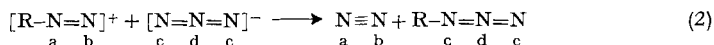
von Klaus Clusius und Fritz Endtinger

(26. VIII. 58)

1. In den letzten Jahren wurde verschiedentlich gezeigt, dass das Kation der aromatischen Diazoniumsalze mit dem Anion der Stickstoffwasserstoffsäure über lineare Pentazene und ringförmige Pentazole zu Stickstoff und Aziden abreagiert:



Die nach den klassischen Vorstellungen zu erwartende Reaktion 2, welche in einer glatten Elimination des Diazostickstoffs bestehen würde, bleibt dagegen in der aromatischen Reihe aus²⁾.



Wir haben jetzt die Umsetzung von Diazomethan mit Stickstoffwasserstoffsäure näher studiert. Diese Untersuchung drängte sich schon seit längerer

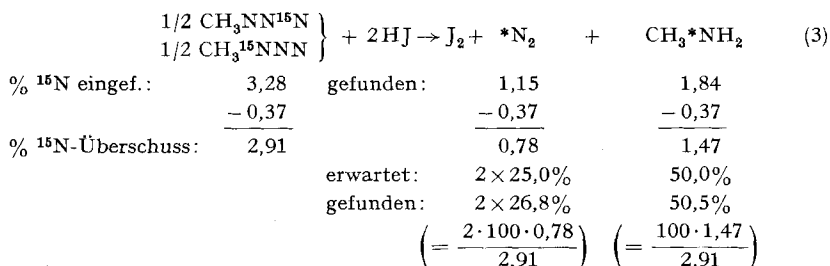
¹⁾ XXVIII: Helv. **41**, 1413 (1958).

²⁾ K. CLUSIUS & M. VECCHI, Helv. **39**, 1469 (1956); J. UGI, R. HUISGEN, K. CLUSIUS & M. VECCHI, Angew. Chem. **68**, 753 (1956); K. CLUSIUS & M. VECCHI, Liebigs Ann. Chem. **607**, 16 (1957).

Zeit auf, nicht nur zum Vergleich mit dem Verhalten aromatischer Diazoverbindungen, sondern auch im Hinblick auf die eigenartigen Ergebnisse, die Diazoessigester bei der Markierung mit ^{15}N geliefert hatte³⁾. Im aliphatischen Falle lassen sich nun tatsächlich Versuchsbedingungen finden, bei denen die Methylazidbildung im klassischen Sinne verläuft. Dies geschieht quantitativ, wenn bei -80° eine ätherische Lösung von Diazomethan mit einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Methanol zusammengegeben wird.

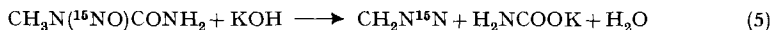
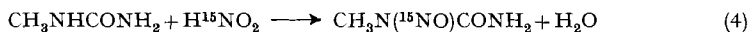
2. Zunächst musste bewiesen werden, a) dass markiertes Methylazid zuverlässig analysiert werden kann, und b) dass Diazomethan sich eindeutig mit ^{15}N markieren lässt.

Zu a). Aus markiertem Kaliumazid und Dimethylsulfat wurde markiertes Methylazid gewonnen und letzteres mit Jodwasserstoffsäure zu Stickstoff und Methylamin reduziert. Dabei ergab sich folgendes Bild, wenn man berücksichtigt, dass gewöhnlicher Stickstoff 0,37% ^{15}N enthält:

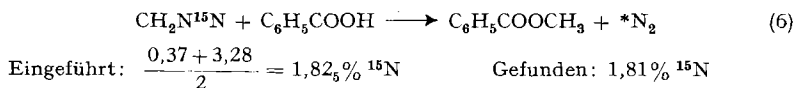


Dieser Abbau liefert also brauchbare Ergebnisse, wenn die ^{15}N -Werte auch etwas hoch liegen. Es sei erwähnt, dass der Versuch, Methylazid mit alkoholischer Kalilauge bei 100° im Bombenrohr zu verseifen, nicht zum Azid-Ion führt; die Verbindung wird durch diese Behandlung vielmehr vollkommen zerstört.

Zu b). Diazotiert man Methylharnstoff mit markierter salpetriger Säure und setzt man aus dem ^{15}N -Nitrosomethylharnstoff das Diazomethan in Freiheit, so enthält es genau den nach folgenden Gleichungen zu erwartenden Anteil an schwerem Stickstoff:

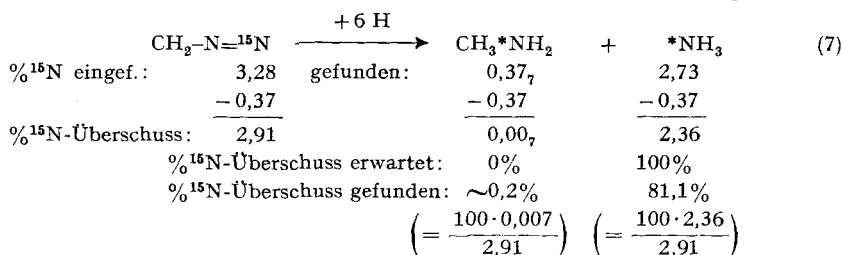


Dies ergibt sich aus dem ^{15}N -Gehalt des bei der Methylierung von Benzoesäure abgespaltenen Stickstoffs:



³⁾ S. die Bemerkung S. 454 bei K. CLUSIUS & U. LÜTHI, Helv. 40, 445 (1957).

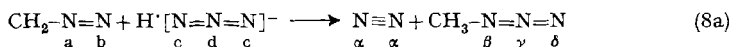
Ferner beweist die Reduktion des Diazomethans mit Lithiumaluminiumhydrid, dass es sich wirklich um die endständig markierte Verbindung handelt:



Die recht verlustreiche Trennung der beiden Basen wurde chromatographisch vorgenommen. Sie führte zu einem Methylamin, das keine NESSLER-Reaktion mehr zeigte. Dagegen liess sich die Abwesenheit von Methylamin im Ammoniak nicht mit gleicher Schärfe feststellen. Unter diesen Umständen stützen wir uns auf die Analyse des Methylamins allein und halten sie für die Konstitution des Diazomethans für beweisend. Offensichtlich belegt der Versuch zugleich die lineare Anordnung der beiden mit dem Kohlenstoff verbundenen Stickstoffatome. Der Befund, dass das reduktiv erhaltene Ammoniak nur zu 81,1% markiert ist, wird übrigens weniger einer schlechten Trennung als dem Umstand zuzuschreiben sein, dass ein Teil des α -ständigen unmarkierten Diazostickstoffs bis zum Ammoniak durchreduziert wird. Jedenfalls existiert diese Fehlerquelle im Analogiefall des Diazoessigesters³⁾. Methylamin selbst wird unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ebenso wenig zu Ammoniak reduziert wie Glykokoll, wovon wir uns durch einen Blindversuch überzeugt haben.

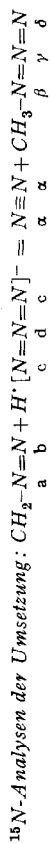
Ganz entsprechend ist aus dem markierten Nitrosomethylharnstoff $\text{CH}_3^{15}\text{N}(\text{NO})\text{CONH}_2$ das Diazomethan $\text{CH}_2^{15}\text{NN}$ zugänglich.

3. In der Gleichung für die Methylazidbildung kommen *links* die Stickstoffatome in 4 funktionell ungleichwertigen Bindungsarten a, b, c, d vor:



Treten n derartige Bindungsarten auf, so erschöpfen (n-1) verschiedene Markierungen die durch das Leitisotop – hier ^{15}N – gegebenen Unterscheidungs-möglichkeiten. Die im vorliegenden Fall notwendigen drei Markierungen sind frei wählbar. Wir haben sie aus praktischen Gründen an den N-Atomen a, b und c vorgenommen.

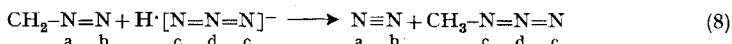
Auf der *rechten* Seite von Gl. 8a) tritt der Stickstoff ebenfalls mit 4 funktionell ungleichwertigen Bindungsarten α , β , γ , δ auf. Beschränkt man sich auf die oben beschriebenen Analysenmethoden, so lässt sich nur vom N-Atom β der ^{15}N -Gehalt unmittelbar bestimmen. Von den Atomen α , α und γ , δ bekommt man dagegen nur den jeweiligen Durchschnittswert an ^{15}N . Eine Verfeinerung der analytischen Information ist an sich möglich. Dazu müsste man das Methylazid mit einer magnesium-organischen Verbindung RMgBr zu einem Triazen-derivat umsetzen, dieses durchreduzieren und die Amine $\text{CH}_3(\beta)\text{NH}_2$ und $\text{R}(\delta)\text{NH}_2$ neben dem Ammoniak (γ) NH_3 analysieren.



Analyse der N-Atome	1. Markg: $\text{CH}_2\text{-}^{15}\text{N}=\text{N}$ (a = 2,77% ^{15}N)		2. Markg: $\text{CH}_2\text{-N}=\text{N}$ (b = 3,28% ^{15}N)		3. Markg: $\text{H}^{15}\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (c = 1,82% ^{15}N)				
	% $^{15}\text{N}_{\text{gef}}$	^{15}N -Überschuss gef.	theor.	% $^{15}\text{N}_{\text{gef}}$	^{15}N -Überschuss gef.	theor.	% $^{15}\text{N}_{\text{gef}}$	^{15}N -Überschuss gef.	theor.
$\frac{\alpha + \alpha}{2}$	1,57	$\frac{100(1,57 - 0,37)}{2,77 - 0,37} = 50,0\%$	50,0%	1,80	$\frac{100(1,80 - 0,37)}{3,28 - 0,37} = 49,1\%$	50,0%	0,37	0%	0%
β	0,37	0%	0%	0,36	~0%	0%	1,83	$\frac{100(1,83 - 0,37)}{3,28 - 0,37} = 50,1\%$	50,0%
$\frac{\gamma + \delta}{2}$	0,37	0%	0%	0,37	0%	0%	1,15	$\frac{100(1,15 - 0,37)}{3,28 - 0,37} = 26,8\%$	25,0%

*) Das markierte Azid-Ion hatte eigentlich die Konstitution $[\text{N}=\text{N}=\text{N}]^-$ und enthielt 3,28% ^{15}N . Weil beim Azid-Ion aus Symmetriegründen die beiden äusseren Stickstoffatome chemisch ununterscheidbar sind, verhält es sich für die ^{15}N -Bilanz wie ein Ion $[\text{N}=\text{N}=\text{N}]^-$, das mit $(0,37 + 3,28)/2 = 1,82\%$ ^{15}N markiert ist.

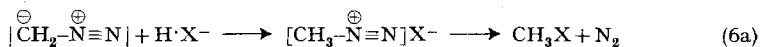
Dieser kompliziertere Weg ist jedoch unnötig, wie die Analysen der Tab. zeigen. Die als «*theor.*» angegebenen % ^{15}N -Überschuss sind nach Gl. 8 berechnet und müssen mit den «*gefundenen*» % ^{15}N -Überschuss in der Spalte davor verglichen werden. Die Übereinstimmung ist für alle 3 Markierungen recht befriedigend. So ist die Zusammensetzung des bei der Methylierung entweichenden Stickstoffs α, α genau die des Stickstoffs a, b im eingeführten Diazomethan. Gleichzeitig entspricht die Zusammensetzung des Stickstoffs β, γ, δ im Methylazid genau der des Azid-Ions c, d, c in der benutzten Stickstoffwasserstoffsäure. Damit bleibt nur die Schlussfolgerung übrig, dass die Methylierung der Stickstoffwasserstoffsäure eindeutig im Sinne der Formulierung erfolgt:



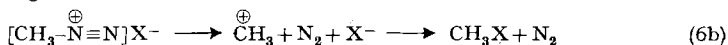
Es fehlt jeder Hinweis auf die intermediäre Bildung von linearem Pentazen oder ringförmigem Pentazol, die in der aromatischen Reihe so sicher nachgewiesen sind und dort eine bedeutende Rolle als Zwischenkörper spielen. Bereits OLIVERI-MANDALA versuchte vergeblich die Synthese von Methylpentazol nach Gl. 8). Sein Misserfolg schloss aber keineswegs ein derartiges Derivat als Zwischenkörper mit derselben Sicherheit aus, wie es die hier mitgeteilten Isotopenversuche tun⁴⁾.

4. Welche Schlüsse lassen sich nun aus diesen Beobachtungen ziehen? Zunächst darf man nicht übersehen, dass die Analogie zwischen einer aromatischen und aliphatischen «*Diazoreaktion*» doch nicht besonders tiefgehend ist. Sie wird weitgehend durch ein auffälliges, aber äusserliches Merkmal bedingt, die Eliminierung von elementarem Stickstoff. Die aromatische Reaktion (1) ist von vornherein durch die Beteiligung von Diazonium-Ionen charakterisiert und kann geradezu als Ionenreaktion geschrieben werden. Demgegenüber sind die Diazoverbindungen der aliphatischen Reihe neutrale Körper, denen nur ein krypto-ionischer Charakter zukommt.

In diesem Zusammenhang ist festzustellen, dass sich dem Azid-Ion im aliphatischen Falle offenbar keine Gelegenheit zur Bindung an eines der Diazostickstoffatome bietet, es wird vielmehr sofort vom Kohlenstoffatom aufgenommen. Mit diesem Ergebnis ist die übliche Formulierung der Veresterung einer Säure durch Diazomethan nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen⁵⁾. Das Diazomethan soll nämlich in einer mesomeren Form wirksam sein, die ein Carbeniat-Anion enthält. Gl. 6 würde sich danach in folgende Teilschritte auflösen lassen:



oder noch weitergehend:



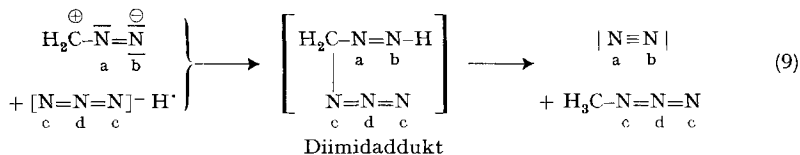
Nach dieser Auffassung steht die Aufnahme des Protons durch das Carbeniat-Anion im Vordergrund. Diazoessigester wird durch Säuren mit einer Ge-

⁴⁾ E. OLIVERI-MANDALA, Gazz. chim. ital. **62**, 716 (1932).

⁵⁾ S. z. B. P. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, 12. Auflage, Stuttgart 1954, S. 295, oder R. HUISGEN, Öster. Chem. Zeitg. **55**, 238 (1954).

schwindigkeit zersetzt, die der H⁺-Ionenkonzentration proportional ist. Überträgt man dieses Verhalten auf Diazomethan, so muss der Einfang des Protons die geschwindigkeitsbestimmende Stufe sein, und alle Folgegleichungen müssen jedenfalls viel schneller ablaufen. Für die monomolekular erfolgende Abspaltung des Stickstoffs im ersten Schritt von 6b) mag dies durchaus möglich sein. Bei der anschliessenden Ionenreaktion gerät man aber in verdünnten Lösungen in eine gewisse Verlegenheit, weil die Existenz eines Alkyldiazonium-Kations oder gar eines Methyl-Kations ausreichender Lebensdauer doch recht unwahrscheinlich ist. Dieser Einwand gewinnt bei den höheren Gliedern der Reihe (C₂H₅[⊕] usw.) noch an Gewicht. Ausserdem taucht schon bei Gl. 6a die Schwierigkeit auf, dass das Ion H₃C-N≡N[⊕] ein vollkommenes Analogon eines aromatischen Diazonium-Ions C₆H₅-N≡N[⊕] darstellt, dass aber nicht der geringste Anhaltspunkt für dessen ausschliessliche Reaktionsweise zu entdecken ist – nämlich die Bildung von Pentazen und Pentazol als Zwischenkörper.

Wir möchten daher vorschlagen, die Methylierungsreaktion durch ein Carbenium-Kation des Diazomethans zu beschreiben, an das die Säure zu einem Diimidderivat angelagert wird. Man weiss, dass überall dort, wo die Entstehung von Diimid H-N=N-H zu erwarten ist, stets nur Stickstoff und Wasserstoff in äquivalenten Mengen auftreten. Entsprechend sollte das primäre Addukt des Diazomethans durch Protonenwanderung spontan in Stickstoff und Ester zerfallen:



Dieser Vorschlag zieht für den Reaktionsmechanismus einen Trennungsstrich zwischen den Diazoalkanen und den aromatischen Diazonium-Kationen, denn letztere lassen sich nicht ohne tiefgreifende Änderungen des Elektronengerüsts des Benzolkerns als Carbenium-Kationen formulieren. Damit findet das verschiedene Verhalten beider Körperklassen bei der Azidbildung also auch formal einen Ausdruck. Der Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Säurestärke kann ohne weiteres durch eine Wirkung der H⁺-Ionen auf das Diimidaddukt erklärt werden.

Ähnliche Formulierungen sind mit Hilfe des zum Diazomethan tautomeren Isodiazomethans möglich, wobei wir auf die bei E. MÜLLER angegebenen Reaktionsfolgen verweisen⁶⁾.

5. Wir betonen nochmals, dass die beschriebenen klaren und übersichtlichen Ergebnisse nur bei Temperaturen von -80° erhalten werden. Bei Zimmertemperatur trifft man verwickeltere Verhältnisse an, die eine Erweiterung der hier vertretenen Anschauung durchaus denkbar und wohl auch notwendig machen.

⁶⁾ EUGEN MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Springer-Verlag, 2. Auflage 1957, S. 442-454.

Experimentelles

1. *Markiertes Methylazid*⁷⁾. Es entstehen gleiche Anteile $\text{CH}_3\text{NN}^{15}\text{N}$ und $\text{CH}_3^{15}\text{NNN}$. In einem K6lbfchen mit R6ckflussk6hler und 2 Tropftrichtern werden 0,81 g KN_3 ($[\text{N}=\text{N}=\text{N}^{15}\text{N}]^-$ mit 3,28% ^{15}N) und 2 g KOH in 20 ml Wasser gel6st, mit Phenolphthalein versetzt und auf dem Wasserbad schwach erw6rmt. Durch die Tropftrichter werden 2,52 g Dimethylsulfat bzw. Kalilauge so zugef6gt, dass die L6sung alkalisch bleibt, w6hrend das Methylazid (Sdp. 20–21°) abdestilliert. Seine D6mpfe streichen zur Trocknung durch ein Rohr mit festem KOH und kondensieren sich in einem mit Eis gek6hlten U-Rohr zu einer farblosen Fl6ssigkeit.

Zur *Reduktion von Methylazid mit Jodwasserstoff* wird seine 6therische L6sung mit der L6sung von 3 g KJ in 5 g H_2O in dem einen Schenkel eines Zweikammerkolbens unterschichtet; der andere Schenkel enth6lt 10 ml 18-proz. Salzs6ure. Beide Seiten werden durch wiederholtes Ausfrieren, Auftauen und Abpumpen von Luft befreit, dann die L6sungen bei Zimmertemperatur zusammengegossen und 6ber Nacht stehengelassen, wobei sich das Gemisch durch abgeschiedenes Jod tiefbraun f6rbt. Der entwickelte Stickstoff wird entnommen, getrocknet und analysiert. Die Reaktionsl6sung wird mit festem KOH versetzt und das Methylamin in 2-n. HCl abdestilliert. Beim Eindampfen hinterbleibt Methylamin-hydrochlorid, das keine NESSLER-Reaktion zeigt. 2 mg des Pr6parats werden zur Analyse unmittelbar im Hochvakuum mit Kupferoxyd verbrannt und der Stickstoff vom gebildeten H_2O und CO_2 durch fl6ssige Luft getrennt.

2. *Markierter Nitrosomethylharnstoff*⁸⁾ $\text{CH}_3\text{N}^{15}\text{NOCONH}_2$. Die L6sung von 5 g Methylamin-hydrochlorid und 7,5 g Kaliumcyanat in 30 ml H_2O wird 15 Min. auf 60–80° erhitzt, dann kurz aufgekocht, filtriert, auf 0° gek6hlt und mit einer L6sung von 5 g $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3,28% ^{15}N) in 10 ml H_2O versetzt. In die ger6hrte Mischung werden unter dauernder Eisk6hlung 8 ml Eisessig getropft. Nach 15st6ndigem Stehen im Eisschrank werden die kristallinen Flocken der Nitrosoverbindung abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 5 g. – Die isotop-isomere Verbindung $\text{CH}_3^{15}\text{N}(\text{NO})\text{CONH}_2$ erh6lt man analog mit markiertem Methylamin-hydrochlorid und gew6hnlichem Nitrit. Markiertes Methylamin $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_2$ (2,77% ^{15}N) war durch HOFMANN'schen Abbau aus markiertem Acetamid gewonnen worden.

3. *Die 6therische L6sung der markierten Diazomethane* $\text{CH}_2\text{N}^{15}\text{N}$ bzw. $\text{CH}_2^{15}\text{NN}$ wurde in 6blicher Weise durch Unterschichten von 6ther mit 40-proz. Kalilauge im Eisbad und Eintragen des markierten Nitrosomethylharnstoffs bereitet. Das Gemisch wurde im Eisbad 5–10 Min. gesch6ttelt, die gelbe 6therphase abpipettiert, 6ber KOH getrocknet und abdestilliert.

Zur *Reduktion des Diazomethans* $\text{CH}_2\text{N}^{15}\text{N}$ wurde seine 6therische L6sung langsam in siedenden 6ther (gute R6cklaufk6hlung) getropft, in dem Lithiumaluminiumhydrid suspendiert war. Am Ende der Reaktion wurde verd. Salzs6ure zugegeben, dann mit Kalilauge stark alkalisch gemacht; die entstandenen Basen wurden abdestilliert und in verd6nnte Salzs6ure aufgefangen. Nach dem Eindampfen gibt das Salzgemisch eine starke NESSLER-Reaktion, die von einer Schw6rzung durch abgeschiedenes Quecksilber begleitet wird. Dies weist auf die Anwesenheit von Methylhydrazin hin. Um die Reduktion zu vervollst6ndigen, wurde das Hydrochloridgemisch mit Salzs6ure und Zinkstaub auf dem Wasserbad weiterbehandelt, die Amine wurden erneut durch Lauge in Freiheit gesetzt und nach Zugabe von Natriumthiosulfat zur Zerst6rung von Zinkammin-Komplexen wiederum abdestilliert. Das so gewonnene Gemisch der Hydrochloride enthielt keine reduzierenden Bestandteile mehr. Es wurde in w6sserigem n-Butanol gel6st und mit Kalilauge versetzt. Die in der W6rme abdestillierenden Amine wurden in Butanol aufgefangen. Die L6sung wurde an Kartoffelst6rke chromatographiert⁹⁾, wobei zur Eluierung wasserges6ttigtes n-Butanol diente. Die ausfließenden Fraktionen wurden in verd6nntem HCl

⁷⁾ O. DIMROTH & W. WISLICENUS, Ber. deutsch. chem. Ges. **38** (II), 1573 (1905).

⁸⁾ E. A. WERNER, J. chem. Soc. **115**, 1096 (1919).

⁹⁾ N. A. FUKS & M. A. RAPPOPORT, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **60**, 1219 (1948), zitiert nach Chem. Abstr. **43**, 121 i (1949).

aufgefangen und das Erscheinen der Amine durch pH-Messungen festgestellt. Reines Methylamin tritt in den Kopffractionen auf. – Der ^{15}N -Gehalt des Diazomethans wird nach dem Entgasen seiner ätherischen Lösung im Zweikammerkolben an dem Stickstoff bestimmt, der beim Aufgiessen auf feste Benzoesäure im zweiten Schenkel entsteht.

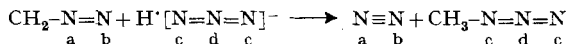
4. Es werden jeweils 0,284 g Kaliumazid in 20 ml Methanol gelöst, mit 2 ml Schwefelsäure angesäuert und die Stickstoffwasserstoffsäure zusammen mit Methanol abdestilliert. Das Destillat kommt in den einen Schenkel eines Zweikammerkolbens, dessen anderer Schenkel die aus 0,412 g Nitrosomethylharnstoff bereitete ätherische Diazomethanlösung enthält. Nach mehrmaligem Ausfrieren, Auftauen und Abpumpen der letzten Luftspuren werden die Lösungen bei -80° zusammengegossen und bei dieser Temperatur 1–2 Std. belassen. Der entstandene Stickstoff wird abgezogen und durch Kühlung mit flüssiger Luft von den Dämpfen der flüssigen Phase befreit. Letztere wird auf 0° erwärmt, mit etwas Benzoesäure zur Zerstörung von etwaigen Resten von Diazomethan versetzt und darauf mit etwas Kalilauge alkalisch gemacht, wodurch etwa noch vorhandene Azid-Ionen gebunden werden. Aus dieser Lösung wird das Methylazid mit Äther und etwas Methanol abdestilliert und wie oben beschrieben mit Jodwasserstoffsäure abgebaut.

Alle ^{15}N -Analysen sind mit der bandenspektroskopischen Mikromethode ausgeführt worden.

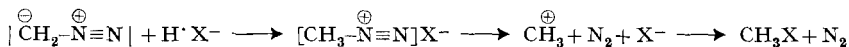
Der *Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

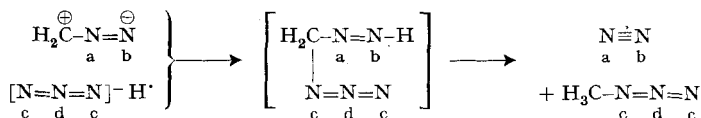
Diazomethan setzt sich mit Stickstoffwasserstoffsäure bei -80° unter einfacher Eliminierung des Diazostickstoffs um:



Es fehlt jeder Anhaltspunkt für die intermediäre Bildung eines linearen Pentazens oder ringförmigen Pentazols, die als Zwischenkörper bei der Diazo-reaktion in der aromatischen Reihe sicher nachgewiesen sind. Meistens wird angenommen, dass das Diazomethan bei der Veresterung als Carbeniat-Anion wirksam ist:



Diese Auffassung ist mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nur schwierig in Einklang zu bringen. Daher wird vorgeschlagen, ein Carbenium-Kation als wirksame Stufe des Diazomethans anzunehmen:



Die primäre Additionsverbindung kann als ein Diimid-Derivat aufgefasst werden, das unter der Wirkung von H^+ -Ionen spontan in Stickstoff und Ester zerfällt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich