

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

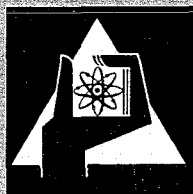
Oktober 1966

KFK 537

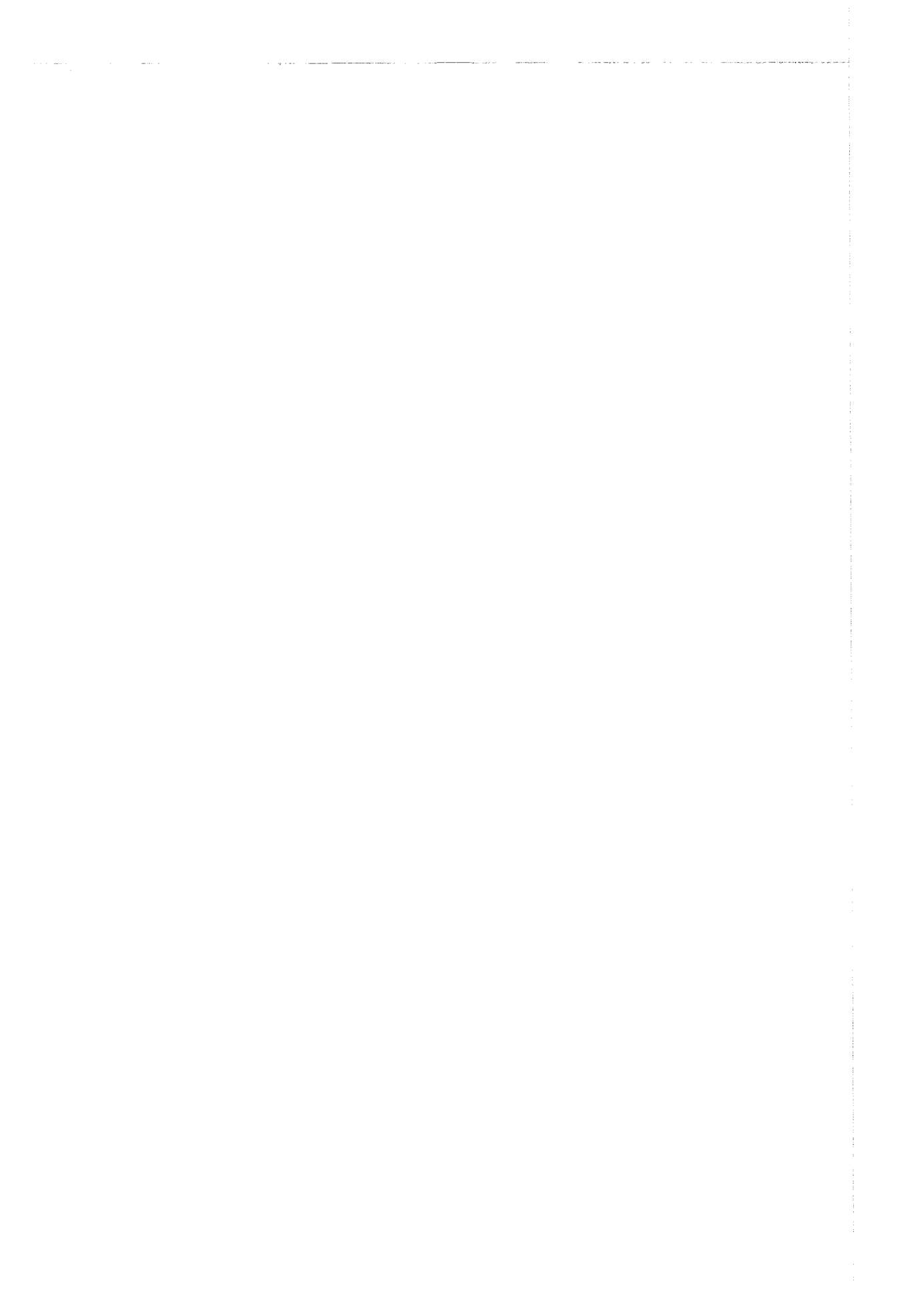
Institut für Strahlenchemie

Mechanismus der strahlenchemischen Hydroxylierung
von 4-Nitrophenol in wäßriger Lösung

D. Grässlin, F. Merger, D. Schulte-Frohlinde, O. Volkert



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge“, 51 1/2, 1966
Herausgegeben von G. Briegleb, Th. Förster, G. Schmid, G.-M. Schwab, E. Wicke

Mechanismus der strahlenchemischen Hydroxylierung von 4-Nitrophenol in wäßriger Lösung

Von

D. GRÄSSLIN, F. MERGER, D. SCHULTE-FROHLINDE und O. VOLKERT

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Strahlenchemie

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1966).



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN
1966

Zusammenfassung

Bei der γ -Radiolyse von 4-Nitrophenol in wäßriger Lösung bilden sich 2-Hydroxy-4-nitrophenol, 4-Aminophenol, Wasserstoff und Wasserstoffperoxid. Die G -Werte dieser Produkte wurden in Abhängigkeit von der Dosis, der Konzentration und des pH -Wertes gemessen. Aus den Ergebnissen folgt, daß die Hydroxylierung in zwei Stufen erfolgt. Der erste Schritt ist die Addition eines OH -Radikals an das 4-Nitrophenol selektiv in 2-Stellung unter Bildung eines Cyclohexadienylradikals. In einem zweiten Schritt wird das Cyclohexadienylradikal durch überschüssiges Nitrophenol oder durch ein Nitrophenolradikal-anion bzw. dessen konjugierte Säure, zum 2-Hydroxy-4-nitrophenol (4-Nitro-brenzcatechin) dehydriert. Die bei diesem Schritt entstehenden Radikale bilden über Zwischenstufen 4-Aminophenol.

Einleitung

Zur Aufklärung des Verlaufs einer Radiolyse ist es notwendig, alle Radiolyseprodukte zu isolieren, zu identifizieren und ihre G -Werte zu bestimmen, d. h. eine Materialbilanz aufzustellen. Bei der γ -Radiolyse von unsubstituiertem Benzol in wäßriger Lösung war dies bisher nicht möglich, weil es trotz verschiedener Versuche nicht gelang, die zu erwartenden reduzierten Produkte aufzuklären¹. Ausgehend von den Beobachtungen von MERGER und GRÄSSLIN² über die selektiv verlaufende strahlenchemische Hydroxylierung von Phenolcarbonsäuren untersuchten wir den Einfluß der Substitution auf die strahlenchemische Hydroxylierung von Phenolderivaten, weil in Gegenwart bestimmter Substituenten die Hydroxylierung einheitlich verlaufen

¹ H. C. CHRISTENSEN, Nukleonik 7 (1965) 1, Literaturangaben 1–39.

² F. MERGER und D. GRÄSSLIN, Angew. Chem. 76 (1964) 752.

sollte. Von den getesteten Substanzen erschien 4-Nitrophenol wegen seiner hohen G -Werte für eine Untersuchung des Mechanismus besonders geeignet.

Experimenteller Teil

Materialien

Es wurde doppelt dest. Wasser für Konzentrationen über $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und 5fach dest. Wasser für Konzentrationen unter $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l verwendet³. Die pH -Werte wurden mit 1 n, 0,1 n und 0,01 n H_2SO_4 bzw. $NaOH$ eingestellt.

Das verwendete 4-Nitrophenol war puriss. pa. der Fa. Fluka. Es erwies sich als chromatographisch rein und wurde nicht weiter gereinigt. Die Lösungen wurden zur Entfernung des Sauerstoffs 30 Minuten mit O_2 -freiem Argon begast. Bei der p -Aminophenol-Bestimmung wurden einige Vergleichsmessungen mit Proben durchgeführt, die mittels der „Pump-Frier-Methode“ entgast waren. Dabei wurden die gleichen Werte erhalten.

Bestrahlung und Messung

Die Bestrahlungen wurden in einer $Co-60$ - γ -Quelle vom Typ Gammacell 220 der Fa. Atomic Energy of Canada Ltd. durchgeführt. Die Dosisleistung betrug $6,5 \cdot 10^5$ r/h (bestimmt mit dem Eisensulfat-Dosimeter).

Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Zeiss PMQ II sowie mit einem Cary 14 Spektralphotometer durchgeführt. Für die Papierchromatographie verwendeten wir Papier von Schleicher & Schüll Nr. 2043, für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel H der Fa. Merck.

Analysen

Wasserstoff wurde gaschromatographisch nach der Methode von KECKI und WINZEL⁴ bestimmt und durch Vergleich mit authentischem Wasserstoff auf Grund der Retentionszeit identifiziert.

Wasserstoffperoxid wurde mit Titanylsulfat bestimmt⁵. Die colorimetrische Bestimmung des gelben Titanylperoxidkomplexes mußte wegen der Eigenabsorption des Nitrophenols bei der Wellenlänge $480 m\mu$ ($\log \varepsilon = 2,47$) erfolgen.

³ C. J. HOCHANADEL, J. physic. Chem. **56** (1952) 585.

⁴ Z. KECKI und H. WINZEL, PAN-288, Report Nr. 288/CHR.

⁵ G. M. EISENBERG, Ind. Engng. Chem. **15** (1943) 327.

2-Hydroxy-4-nitrophenol (Nitrobrenzcatechin) wurde präparativ über eine Cellulosesäule mit 3%iger Essigsäure als Laufmittel isoliert. R_f -Werte bei Papier- und Dünnschichtchromatographie, IR- und UV-Absorptionsspektrum, Schmelzpunkt (174°C) und Elementaranalyse stimmten mit käuflichem 4-Nitrobrenzcatechin überein.

gef.	C 46,54	H 3,47	N 9,28
ber.	C 46,45	H 3,23	N 9,03

Die quantitativen Bestimmungen erfolgten direkt aus der bestrahlten Lösung durch Messung der Absorption in 0,1 n *NaOH* ($\lambda_{\max} = 512 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,09$).

4-Aminophenol wurde dünnschichtchromatographisch getrennt und durch Vergleich mit einer käuflichen Probe identifiziert. R_f -Werte, UV-Absorptionsspektrum und Farbreaktion mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (*p*-DAB) stimmten mit der Originalsubstanz überein. Die quantitative Bestimmung wurde ebenfalls direkt aus der bestrahlten Lösung mit *p*-DAB durchgeführt (λ_{\max} der SCHIFFSchen Base 443 $\text{m}\mu$, $\log \varepsilon = 3,67$). Die erhaltenen Extinktionen wurden wegen der Eigenabsorptionen des gebildeten Nitrobrenzcatechins und des *p*-DAB korrigiert.

Hydrochinon wurde dünnschicht- und papierchromatographisch abgetrennt und mit Folins Reagenz in Spuren nachgewiesen.

p-Nitrophenol wurde quantitativ durch Absorptionsmessung in 0,1 n *NaOH* bei 401 $\text{m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,267$) bestimmt. Die Extinktion wurde wegen der Absorption des Nitrobrenzcatechins ($\log \varepsilon = 3,813$) korrigiert.

Die Genauigkeit der angegebenen *G*-Werte wird auf Grund der Fehler in der Dosis- und Konzentrationsbestimmung auf nicht höher als $\pm 10\%$ abgeschätzt. Die Reproduzierbarkeit betrug $\pm 5\%$.

Resultate

Dosis- und Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung

In Abb.1 sind die Ergebnisse der Bestrahlung einer $6 \cdot 10^{-2}$ molaren 4-Nitrophenollösung in Abhängigkeit von der Dosis dargestellt.

Während die Konzentration von 2-Hydroxy-4-nitrophenol linear mit der Dosis ansteigt (*G*-Wert 2,95), nimmt die Konzentration an 4-Aminophenol erst nach der Absorption einer bestimmten Dosis zu.

Dieser Effekt ist bei geringerer Anfangskonzentration an 4-Nitrophenol ($1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) noch ausgeprägter (Abb. 2).

Das Aminophenol bildet sich offenbar erst, nachdem sich Zwischenprodukte in der Lösung angereichert haben. Bei noch höheren Dosen wird das Aminophenol wieder abgebaut, gleichzeitig nimmt der G -Wert für die Bildung von 2-Hydroxy-4-nitrophenol ab. Die Ursache dafür ist noch nicht bekannt.

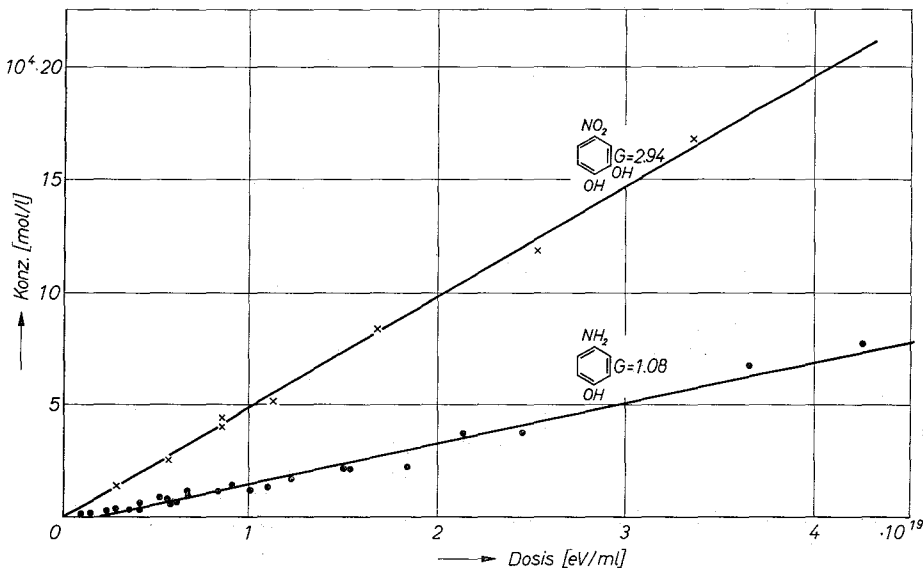


Abb. 1. Radiolyse von 4-Nitrophenol in wässriger Lösung (Konz. $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l). Bildung von Nitrobenzocatechin und 4-Aminophenol. Ordinate: Konz. in Mol/l, Abszisse: Dosis in eV/ml. Dosisleistung: $3,6 \cdot 10^{19}$ eV/ml \cdot Std $\text{Co-60-}\gamma$, Temperatur 25°C

In Abb. 3 ist die Konzentrationsabhängigkeit der G_0 -Werte* für die Bildung des 2-Hydroxy-4-nitrophenol dargestellt. Das Ergebnis zeigt, daß auch bei Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l nahezu alle OH -Radikale von 4-Nitrophenol abgefangen werden. Bei höheren Konzentrationen tritt eine Erhöhung des G_0 -Wertes ein, die in Analogie zu anderen Fängerreaktionen auf einem Abfangen der OH -Radikale in der Spur beruht^{6,7}.

* Unter G_0 -Werten werden die auf die Dosis 0 extrapolierten G -Werte verstanden.

⁶ E. HAYON, J. phys. Chem. 68 (1964) 1242.
⁷ E. HAYON, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 723.

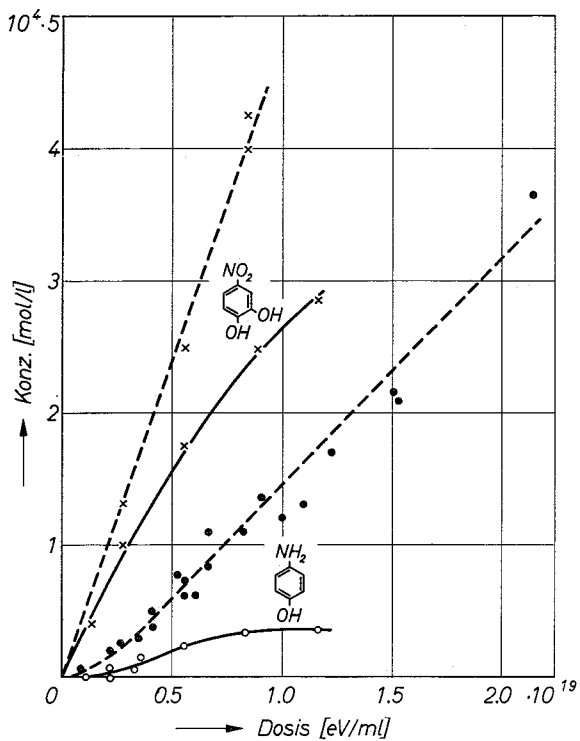


Abb. 2. Radiolyse von 4-Nitrophenol in wäßriger Lösung (Konz. $1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Bildung von Nitrobrencatechin und 4-Aminophenol. Ordinate: Konz. in Mol/l, Abszisse: Dosis in eV/ml. Dosisleistung: $3,6 \cdot 10^{19}$ eV/ml · Std Co-60- γ , Temperatur 25 °C. Die gestrichelten Kurven stellen die Ergebnisse bei der Ausgangskonzentration von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l an 4-Nitrophenol dar

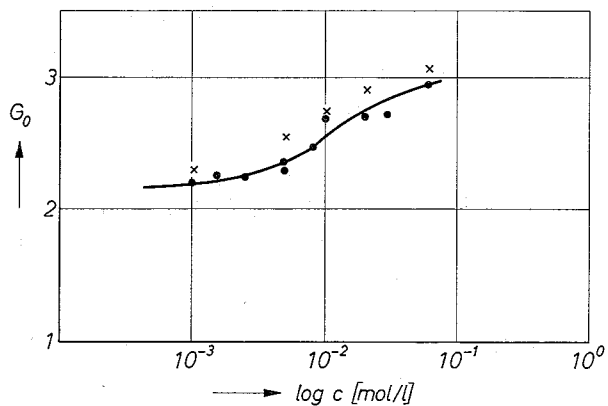


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der G_0 -Werte* für die 2-Hydroxy-4-nitrophenolbildung aus 4-Nitrophenol in Wasser. Dosisbereich: $< 8 \cdot 10^{18}$ eV/ml, Temperatur 25 °C. Die Kreuze bezeichnen die $G_{(OH)}$ -Werte für 4-Nitrophenol als Radikalfänger berechnet nach HAYON^{6,7}

pH-Abhängigkeit der Hydroxylierung

Im Bereich von *pH* 2 bis *pH* 8 sind die *G*-Werte für die Bildung von 2-Hydroxy-4-nitrophenol vom *pH*-Wert nur relativ wenig abhängig. Erst bei sehr hohen Schwefelsäurekonzentrationen (*pH* < 2) nimmt der *G*-Wert für die Hydroxylierung stark ab.

Materialbilanz

Die für eine Dosis von $6 \cdot 10^{18}$ eV/ml und eine Konzentration von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l aus der Änderung der Konzentration mit der Dosis berechneten *G*-Werte für die Produktbildung sind in Tab. 2 aufgeführt. Der *G*-Wert für den Verbrauch des 4-Nitrophenols entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit der Summe der gebildeten Produkte, die einen Benzolkern enthalten. Hieraus folgt, daß praktisch alle Radiolyseprodukte des Nitrophenols isoliert und bestimmt werden konnten:

Konz. $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Dosis $6 \cdot 10^{18}$ eV/ml

$G_{(\text{Nitrobenzocatechin})}$	$= 2,95 \pm 0,2$
$G_{(4\text{-Aminophenol})}$	$= 1,1 \pm 0,1$
Summe der gebildeten Produkte	$= 4,05 \pm 0,3$
<i>G</i> -Wert der Abnahme des 4-Nitrophenols	
$G_{(-4\text{-Nitrophenol})}$	$= 4,3 \pm 0,3$

Auch die sogenannte Redox-Bilanz stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den theoretischen Erwartungen überein. Nach der Redox-Bilanz sollte die Summe der Oxydationsäquivalente in den oxydierten Radiolyseprodukten multipliziert mit den entsprechenden *G*-Werten gleich der Summe der Reduktionsäquivalente in den reduzierten Radiolyseprodukten multipliziert mit den entsprechenden *G*-Werten sein.

Die Redox-Bilanz für Nitrophenol in wäßriger Lösung bei einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und einer Dosis von $6 \cdot 10^{18}$ eV/ml ergibt mit Werten der Tab. 1:

$$6 \times G_{(\text{Aminophenol})} + 2 \times G_{(H_2)} = 2 \times G_{(\text{Nitrobenzocatechin})} + 2 \times G_{(H_2O_2)}$$

$$7,3 \cong 7,5$$

Diskussion

In sehr verdünnten Lösungen findet eine direkte Wechselwirkung zwischen der γ -Strahlung und der gelösten Substanz nicht statt. Die gefundene Hydroxylierung des 4-Nitrophenols bei Konzentrationen

von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ist daher auf Einwirkung von Produkten zurückzuführen, die bei der γ -Radiolyse des Wassers entstehen. Zu diesen Produkten gehören solvatisierte Elektronen, H - und OH -Radikale, Wasserstoff und Wasserstoffperoxid. Die G -Werte dieser Produkte hängen wegen der schnellen Rekombination der Radikale in der Spur von der Konzentration und der Reaktivität der Radikalfänger ab.

Die wesentliche Rekombinationsreaktion in der Spur ist die Reaktion des solvatisierten Elektrons mit dem OH -Radikal^{6,7}.



Der G -Wert der für die Hydroxylierung zur Verfügung stehenden OH -Radikale hängt daher stark von der Konzentration des Fängers und seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit dem solvatisierten Elektron ab. Nach ANBAR und HART⁸ beträgt die Geschwindigkeitskonstante (RGK) für die Reaktion des solvatisierten Elektrons mit 4-Nitrophenol in Wasser $k = 2,5 \cdot 10^{10}$ l/Mol \cdot sec. Nach HAYON gelten für einen Fänger mit dieser RGK bei einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l die folgenden G -Werte für die Wasserradiolyseprodukte:

Tabelle 1. Rechnerisch erhaltene G -Werte der γ -Radiolyseprodukte von Wasser für eine Fängerkonzentration von $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und einer Reaktivität des Fängers gegenüber solvatisierten Elektronen von $k = 2,5 \cdot 10^{10}$ Mol/l \cdot sec, berechnet nach HAYON⁷

G_{OH}	= 3,05
$G_{(e^- + H^*)}$	= 3,65
$G_{(H_2)}$	= 0,4
$G_{(H_2O_2)}$	= 0,7

Tabelle 2. G -Werte der γ -Radiolyseprodukte einer Lösung von 4-Nitrophenol in Wasser: Konzentration $6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, Dosisbereich von $3 \cdot 10^{18}$ bis $9 \cdot 10^{18}$ eV/ml, Temperatur 25°C

$G_{(-4\text{-Nitrophenol})}$	= 4,3
$G_{(4\text{-Aminophenol})}$	= 1,1
$G_{(4\text{-Nitrobenzocatechin})}$	= 2,95
$G_{(H_2)}$	= 0,3
$G_{(H_2O_2)}$	= 0,85

In der Tab. 2 sind die experimentell erhaltenen G -Werte für die Produkte einer wäßrigen Nitrophenollösung aufgeführt. Der Vergleich der Werte in beiden Tabellen zeigt:

⁸ M. ANBAR und D. J. HART, J. Amer. chem. Soc. 86 (1964) 5633.

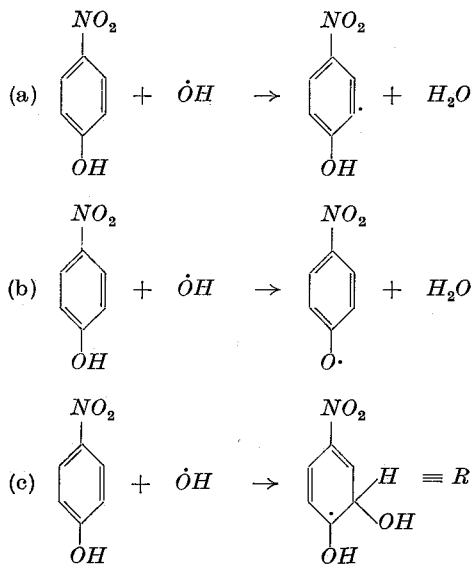
1. daß die Ausbeute der sogenannten „molekularen“ Produkte, H_2 und H_2O_2 , in beiden Tabellen gleich groß ist. Offenbar greifen diese Produkte in die Reaktion mit Nitrophenol nicht ein,

2. daß der G -Wert für das Nitrobrenzcatechin mit dem $G_{(OH)}$ -Wert innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Diese Übereinstimmung zwischen dem $G_{(OH)}$ - und dem G -Wert des Nitrobrenzcatechins gilt für alle untersuchten Konzentrationen (Abb.3). Bei niedriger Konzentration des 4-Nitrophenols ($< 10^{-3}$ Mol/l) stimmt der G -Wert der 4-Nitrobrenzcatechinbildung mit dem $G_{(OH)}$ -Wert von ALLEN⁹ ($G_{(OH)} = 2,3$) überein.

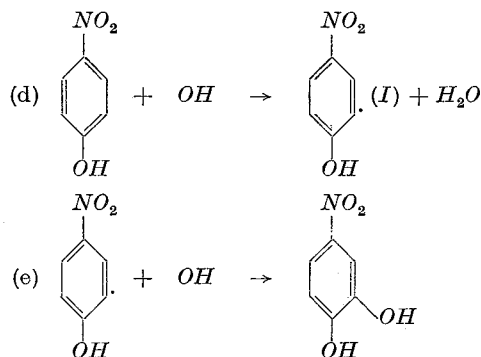
Mechanismus der Hydroxylierung

Für den Angriff des OH -Radikals auf 4-Nitrophenol kommen drei Möglichkeiten in Betracht:



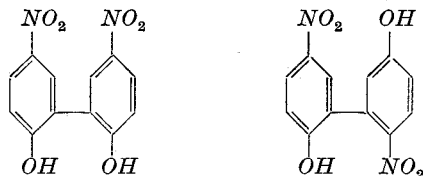
Das OH -Radikal kann entweder ein H -Atom von einer $C-H$ -Bindung (a) oder von einer OH -Bindung (b) abstrahieren oder aber das OH -Radikal lagert sich an ein C -Atom des Ringes an (c). Von diesen drei Möglichkeiten führt (b) in Abwesenheit von Sauerstoff nicht zu hydroxylierten Produkten. Mechanismus (a) könnte nach Reaktion (d) und (e) zu hydroxylierten Produkten führen.

⁹ A. O. ALLEN, Rad. Res., Suppl. 4 (1964) 54.



In diesem Fall sollte der G -Wert für die Bildung von 2-Hydroxy-4-nitrophenol nur halb so groß sein wie der G -Wert der in Lösung erzeugten Hydroxyl-Radikale, weil für die Bildung eines hydroxylierten Produktes zwei OH -Radikale verbraucht werden. Das ist aber, wie bereits ausgeführt, nicht der Fall. Alle gebildeten OH -Radikale finden sich im isolierten Produkt wieder. Mechanismus (a) ist damit nicht wahrscheinlich.

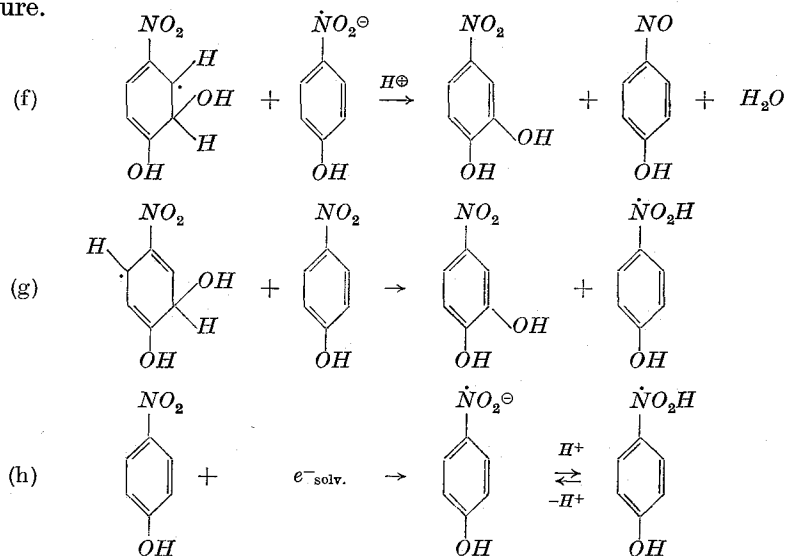
Ebenfalls gegen das Vorliegen von Mechanismus (a) spricht der folgende Versuch: Wird 2-Hydroxy-5-nitrobenzol-diazoxyd bei etwa 50 bis 60 °C in einer wäßrigen Lösung, die überschüssiges 4-Nitrophenol enthält, thermisch zersetzt, so entstehen zwei Dimere (Formelbild 2).



Von Phenylradikalen, die durch Zersetzung von Peroxiden entstanden sind¹⁰, ist bekannt, daß sie bevorzugt an Benzolderivate addieren unter Bildung von Diphenylderivaten. Der hier durchgeführte Versuch, bei dem durch den thermischen Zerfall des Diazoxyd ein 2-Hydroxy-5-nitrophenylradikal entsteht, bestätigt diese Erfahrung. Er läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei der γ -Radiolyse der Nitrophenollösung intermediär keine Phenylradikale vom Typ (I) entstehen, weil sonst bei der γ -Radiolyse Diphenylderivate gebildet worden wären. Damit ist das Vorliegen von Mechanismus (a) ausgeschlossen. Da alle gebildeten Hydroxylradikale sich im isolierten Produkt wiederfinden, ist anzunehmen, daß Mechanismus (c) vorliegt.

¹⁰ G. H. WILLIAMS, „Homolytic Aromatic Substitution“ Pergamon Press, S. 45–72 (1960).

Damit, wie experimentell gefunden, der G -Wert an Nitrobrenzcatechin mit dem G -Wert des OH -Radikals übereinstimmt, muß das nach dem Mechanismus (c) gebildete Cyclohexadienyl (CHD)-Radikal quantitativ zum Nitrobrenzcatechin weiterreagieren. Diese Weiterreaktion besteht entweder in einer Reaktion mit dem Nitrophenolradikalanion* (Reaktion f) bzw. mit der entsprechenden konjugierten Säure.



Oder aber das CHD-Radikal wird durch überschüssiges Nitrophenol nach Reaktion (g) zum Endprodukt dehydriert. Die treibende Kraft für diese Reaktion könnte die freiwerdende Aromatisierungsenergie sein. Das bei der Reaktion (g) und (h) entstandene Nitrophenolradikal, bzw. dessen Radikalanion reagiert unter Disproportionierung und weiteren Folgereaktionen über Zwischenstufen zum stabilen Endprodukt 4-Aminophenol. Das solvatisierte Elektron (Reaktion h) und das H -Radikal reagieren mit dem 4-Nitrophenol über das gleiche Nitrophenol-Radikal ebenfalls zum 4-Aminophenol.

Über das Verhalten der Zwischenprodukte der Aminophenolbildung können Aussagen auf Grund des Konzentrationsverlaufs des Aminophenols in Abhängigkeit von der absorbierten Strahlendosis gewonnen werden. Aus ihm ergibt sich, daß die Bildung des Aminophenols erst nach Absorption einer bestimmten Strahlendosis einsetzt. Man kann annehmen, daß die Bildung des Aminophenols erst

* Das Nitrophenolradikalanion entsteht aus dem Nitrophenol u.a. durch Einfang des solvatisierten Elektrons (Reaktion h).

eintritt, nachdem sich ein Zwischenprodukt in genügender Konzentration in der Lösung angereichert hat. Auf Grund der G -Werte ergibt sich ein Verbrauch von 4-Reduktionsäquivalenten für die Bildung dieses Zwischenproduktes. Damit handelt es sich bei dem Zwischenprodukt wahrscheinlich um 4-Hydroxyphenyl-hydroxylamin oder eines seiner Umwandlungsprodukte, dessen dünnschichtchromatographische Isolierung aus der Lösung jedoch nicht gelang. Ein Vergleichspräparat stand nicht zur Verfügung, weil die Substanz offenbar wegen ihrer geringen Stabilität bisher nicht bekannt ist und auch von uns nicht hergestellt werden konnte.

Selektivität der Hydroxylierung

Auf Grund des aufgestellten Reaktionsschemas ergibt sich, daß der die Selektivität bestimmende Schritt die Anlagerung des OH -Radikals an den Benzolkern ist. Die Ursache dieser Selektivität läßt sich aus den bisher erhaltenen Resultaten noch nicht entnehmen. Nach vorhandenen Theorien¹¹ sollten alle Substituenten unabhängig von ihrem Elektronendonator- oder Acceptorcharakter den Angriff von Radikalen in ortho- und para-Stellung aktivieren. Aus den vorliegenden Resultaten geht hervor, daß die Hydroxylgruppe offenbar einen wesentlich stärker aktivierenden Effekt ausübt als die Nitrogruppe. Zur Deutung ist die Annahme eines sterischen Effektes der Nitrogruppe nicht ausreichend. Stattdessen ist anzunehmen, daß die Lokalisierungsenergie eines Elektrons in ortho-Stellung zu einer Hydroxylgruppe wesentlich geringer ist als in ortho-Stellung zu einer Nitrogruppe. Diese Auffassung stimmt mit dem Ergebnis quantenmechanischer Rechnung überein¹². An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Schlußfolgerungen über die Reaktivität von OH -Radikalen auf Grund von Versuchen mit Wasserstoffperoxid und Metallsalzen zu Fehlschlüssen geführt haben, weil das reagierende Agens nicht mit Sicherheit aus freien OH -Radikalen besteht. Nach neueren Untersuchungen muß vielmehr angenommen werden, daß in diesen Fällen statt der OH -Radikale Metallionen enthaltende Komplexe noch unbekannter Struktur mit dem Substrat reagieren¹³.

¹¹ G. H. WILLIAMS, Homolytic Aromatic Substitution. Pergamon Press, S. 6—23 (1960).

¹² G. H. WILLIAMS, Homolytic Aromatic Substitution. Pergamon Press, S. 19 (1960).

¹³ T. SHIGA, J. phys. Chem. **69** (1965) 3805.