

Horst Jungmann, Hans Güsten und Dietrich Schulte-Frohlinde

## Die photochemische Cyclisierung monosubstituierter Stilbene

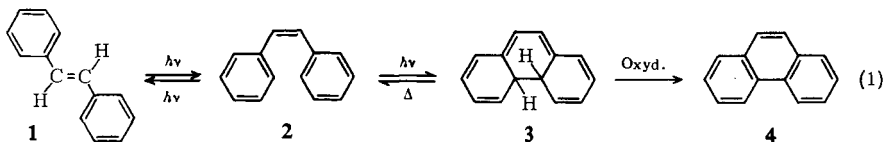
Aus dem Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Eingegangen am 14. Februar 1968)

Die photochemische Umsetzung substituierter Stilbene zu Phenanthrenen wurde in Cyclohexan in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Raumtemperatur gemessen. Daraus wurden die Quantenausbeuten der Photocyclisierung von *p*- und *m*-substituierten *cis*-Stilbenen **2** zu den 4a,4b-Dihydro-phenanthrenen **3** berechnet. *p*-Substituenten mit stark positiven oder negativen mesomeren Effekten verringern die Quantenausbeute. Die Quantenausbeuten der *m*-substituierten *cis*-Stilbene zeigen einen linearen Verlauf mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten, wobei elektronenspendende Substituenten die größten Werte aufweisen. — Die Quantenausbeuten des photochemischen Zerfalls *p*- und *m*-substituierter Diazonium-Salze zeigen den gleichen Verlauf mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten.

Die Quantenausbeuten photochemischer Reaktionen aromatischer Verbindungen sind häufig von der Substitution abhängig<sup>1–6</sup>; zuweilen wird ein Zusammenhang mit den Hammettschen Substituentenkonstanten festgestellt<sup>2,4,6</sup>.

Die photochemische Cyclodehydrierung von *cis*-Stilbenen zu Phenanthrenen (**1**) wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht<sup>7–9</sup>; sie besitzt auch präparative Bedeutung<sup>10,11</sup>.



In dieser Arbeit werden die Quantenausbeuten der photochemischen Cyclisierung von *p*- und *m*-substituierten *cis*-Stilbenen (**2** → **3**) gemessen und mit den Hammettschen  $\sigma$ -Werten verglichen.

- 1) W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **625**, 34 (1959).
- 2) H. Ziffer und N. E. Sharpless, J. org. Chemistry **27**, 1944 (1962).
- 3) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, J. physik. Chem. **66**, 2486 (1962).
- 4) F. B. Mallory, J. T. Gordon und C. S. Wood, J. Amer. chem. Soc. **85**, 828 (1963).
- 5) D. Schulte-Frohlinde und C. v. Sonntag, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **44**, 314 (1965).
- 6) D. Schulte-Frohlinde und H. Blume, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.], im Druck.
- 7) F. R. Stermitz in O. L. Chapmans, „Organic Photochemistry I“, S. 247, M. Dekker Inc., New York 1967.
- 8) K. A. Muszkat und E. Fischer, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 662.
- 9) M. Scholz, F. Dietz und M. Mühlstädt, Z. Chem. **7**, 329 (1967).
- 10) C. S. Wood und F. B. Mallory, J. org. Chemistry **29**, 3373 (1964); F. B. Mallory, private Mitteilung.
- 11) M. P. Cava, S. C. Harlicek, H. Lindert und R. J. Spangler, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2937; N. C. Yang, G. R. Lenz und A. Shain, ebenda **1966**, 2941.

## Ergebnisse und Diskussion

Belichtet man die Lösung eines *trans*- oder *cis*-Stilbens (1 oder 2), so stellt sich nach kurzer Zeit ein photochemisches Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  ein, das vom Lösungsmittel und der Anregungsfrequenz abhängig ist<sup>3,12</sup>). Nur die *cis*-Verbindung cyclisiert photochemisch zum 4a.4b-Dihydro-phenanthren (3). Nach Gleichung (1) verläuft die Cyclodehydrierung in zwei Schritten. In Abwesenheit von Luft bleibt die Reaktion auf der Stufe des Dihydrophenanthrens 3 stehen, und es findet eine langsame thermische Rückspaltung von 3 zum *cis*-Stilben (2) statt. Es wurde gezeigt, daß die thermische Rückspaltung gegenüber der Oxydation durch Luftsauerstoff zu 4 sehr langsam ist<sup>8,13</sup>). Somit sind die gemessenen Quantenausbeuten ein direktes Maß für die Häufigkeit der Bildung der  $\sigma$ -Bindung zwischen den *o,o'*-ständigen C-Atomen pro absorbierte Lichtquanten.

Bei der Einstrahlung mit der Wellenlänge 313 m $\mu$  in das *cis*-Stilben (2) findet in Gegenwart von Luftsauerstoff eine 100proz. Umsetzung zum Phenanthren (4) statt, so daß die Konzentration des 4a.4b-Dihydro-phenanthrens (3) kinetisch zu vernachlässigen ist. Somit liegt der Fall einer photochemischen Reaktion mit vorgeschaltetem Gleichgewicht vor, wobei die Reaktion  $1 \rightarrow 2$  sehr viel schneller als die Reaktion  $2 \rightarrow 3$  verläuft.

Die Quantenausbeute beim unsubstituierten *cis*-Stilben in Cyclohexan bei 313 m $\mu$  beträgt nach unserer Messung 0.046. Stegemeyer<sup>14</sup>) gibt für n-Hexan und die Wellenlänge 313 m $\mu$  den Wert 0.071 an, Srinivasan<sup>15</sup>) Werte zwischen 0.010 und 0.039 \*). Für das symmetrische 4.4'-Dimethoxy-stilben beträgt die Quantenausbeute der Photocyclisierung 0.033. Bei unsymmetrisch substituierten Stilbenen wie 4-Nitro-4'-methoxy- und 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben erfolgt im Gegensatz zu Annahmen in der Literatur<sup>16</sup>) keine Phenanthrenbildung.

Die Quantenausbeuten erstrecken sich bei den *p*-substituierten Stilbenen über den Bereich zweier Zehnerpotenzen. Stark elektronenanziehende wie stark elektronen-drückende Substituenten verringern die Quantenausbeute (Tab. 1 und Abbild. 1).

Bei den *m*-substituierten Stilbenen steigen die Quantenausbeuten stark mit der zunehmenden Elektronendonator-Eigenschaft der Substituenten an (Tab. 1 und Abbild. 2). Das *m*-Nitro-stilben ist praktisch photostabil<sup>10</sup>).

Zur Erfassung des Substituenteneinflusses wird geprüft, ob eine Beziehung zu den Hammettschen  $\sigma$ -Werten besteht. Da der Ort des Ringschlusses bei den *p*-substituierten *cis*-Stilbenen die *m*-Stellung und bei den *m*-substituierten *cis*-Stilbenen die *o*- bzw. *p*-Stellung zum Substituenten ist, ist es notwendig, den Zusammenhang der Quantenausbeuten mit den  $\sigma_p$ - und  $\sigma_m$ -Werten zu prüfen.

\*) Bei der Berechnung der Quantenausbeuten wurde die innere Lichtfilterwirkung des *trans*-Stilbens nicht berücksichtigt.

12) D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. **615**, 114 (1958).

13) H. Jungmann, Dissertat., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1967.

14) H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. **17b**, 153 (1962).

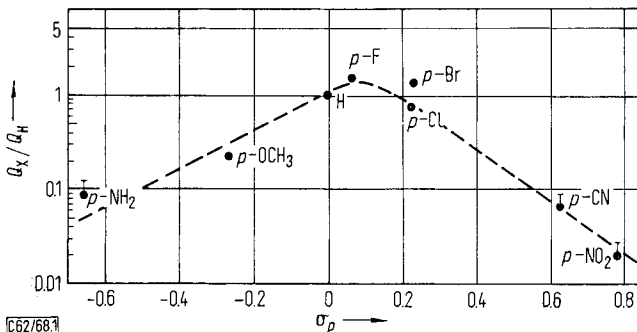
15) R. Srinivasan und J. C. Powers jr., J. chem. Physics **39**, 580 (1963); J. Amer. chem. Soc. **85**, 2186 (1963).

16) J. G. Calvert und J. N. Pitts jr., „Photochemistry“, S. 507, John Wiley and Sons, Inc., New York 1966.

Tab. 1. Quantenausbeuten für die Photocyclisierung *p*- und *m*-substituierter Stilbene in Cyclohexan in Gegenwart von Luftsauerstoff. Einstrahlungswellenlänge 313 m $\mu$ .

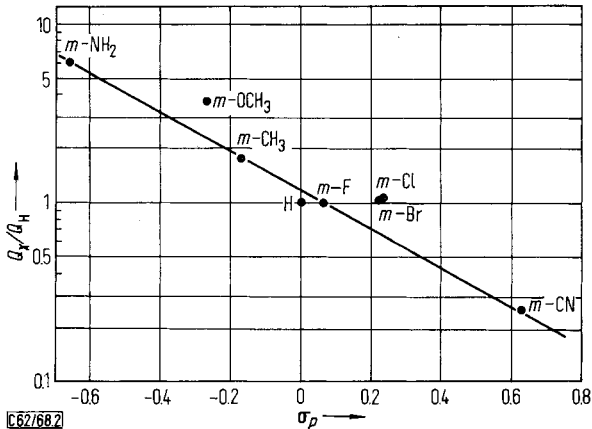
-stilben	Photogleichgewicht (% <i>cis</i> )	$Q$	$Q_X/Q_H$	$\sigma_p$ bzw. $\sigma_m$
4-Amino-*)	81	0.004	0.087	-0.660
4-Methoxy-	85	0.0095	0.22	-0.268
4-Fluor-	89	0.072	1.57	+0.062
4-Chlor-	91	0.034	0.74	+0.227
4-Brom-	88	0.061	1.33	+0.232
4-Cyan-*)	81	0.003	0.065	+0.628
4-Nitro-*)	68	$\sim 0.0007$	0.0152	+0.778
H	93	0.046	1.0	0
3-Amino-	79	0.28	6.13	-0.161
3-Methoxy-	77	0.17	3.74	+0.280
3-Methyl-	92	0.081	1.77	-0.069
3-Fluor-	91	0.046	1.00	+0.337
3-Chlor-	90	0.048	1.04	+0.373
3-Brom-	89	0.049	1.07	+0.391
3-Cyan-	83	0.012	0.25	+0.678
3-Nitro-	87	<0.0001	-	+0.710

\*) Die Quantenausbeuten sind aufgrund des stärker zur *trans*-Seite hin verschobenen *cis-trans*-Gleichgewichtes um 20–30% zu klein (s. Berechnung der Quantenausbeuten).

Abbild. 1. Zusammenhang der Quantenausbeuten der Photocyclisierung *p*-substituierter *cis*-Stilbene mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten

Ein Zusammenhang zwischen den Quantenausbeuten der *p*-substituierten *cis*-Stilbene und den  $\sigma_m$ -Werten der Substituenten ist nicht vorhanden (Tab. 1). Dagegen besteht eine Korrelation zwischen den Quantenausbeuten *m*-substituierter *cis*-Stilbene mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten (Abbild. 2); man gelangt zu  $\rho = -1.08$ .

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Quantenausbeuten der photochemischen Zersetzung *p*- und *m*-substituierter Diazonium-Salze einen im Prinzip analogen Verlauf mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten ergeben<sup>6,13</sup>. Während die Quantenausbeuten der Photodissoziation *m*-substituierter Diazonium-Salze ebenfalls linear mit den  $\sigma_p$ -Werten korrelieren ( $\rho = -0.63$ ), erhält man bei den *p*-substituierten Diazonium-Salzen eine Abbild. 1 ähnliche Glockenkurve<sup>6,13</sup>. Die Photodissoziation ist mit der Öffnung, die Photocyclisierung dagegen mit der Bildung einer  $\sigma$ -Bindung verbunden.



Abbild. 2. Zusammenhang der Quantenausbeuten der Photocyclisierung *m*-substituierter *cis*-Stilbene mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten

Über den Mechanismus der photochemischen Cyclisierung der *cis*-Stilbene berichten wir an anderer Stelle.

## Beschreibung der Versuche

### Substanzen

*trans*-Stilben (Fluka) wird durch Zonenschmelzen gereinigt. Die monosubst. *trans*-Stilbene werden nach folgenden in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert (Tab. 2):

- A. Kondensation von Benzaldehyden mit substituierten Phenylessigsäuren<sup>17)</sup>;
- B. Meerwein-Reaktion<sup>18)</sup>;
- C. Wasserabspaltung aus 1.2-Diaryl-äthanolen<sup>19)</sup>.

*trans*-4-Amino-stilben und *trans*-3-Amino-stilben werden durch Reduktion der entsprechenden *trans*-Nitrostilbene mit SnCl<sub>2</sub> und HCl in Eisessig dargestellt<sup>20)</sup>. *trans*-3-Cyan-stilben wird durch die Sandmeyer-Reaktion aus *trans*-3-Amino-stilben gewonnen.

Die monosubst. *cis*-Stilbene (Tab. 3) werden mit Ausnahme von *cis*-3-Amino-stilben durch photochemische *trans*→*cis*-Isomerisierung aus der *trans*-Form gewonnen und durch Säulenchromatographie abgetrennt. Die Darstellung von *cis*-3-Amino-stilben erfolgt durch Reduktion von *cis*-3-Nitro-stilben mit FeSO<sub>4</sub><sup>20)</sup>.

**3-Methoxy-phenanthren:** 1.4 g *p*-Methoxy-stilben und eine Spatelspitze Jod werden in 1600 ccm Cyclohexan in einer Tauchlampe mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Osram S 81) 20 Stdn. belichtet. Die Aufarbeitung erfolgt nach l. c.<sup>10)</sup>. Farblose Kristalle, Schmp. 61° (aus Äthanol), Ausb. 38%.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208.3) Ber. C 86.53 H 5.77 O 7.70

Gef. C 86.21 H 6.29 O 7.54 Mol.-Gew. 204 (Nach Rast, in Campher)

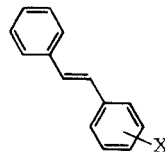
UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  250 m $\mu$  ( $\epsilon$  4.32 · 10<sup>4</sup>).

<sup>17)</sup> T. W. Taylor and C. E. J. Crawford, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1130.

<sup>18)</sup> H. Meerwein, E. Büchner und K. van Emster, J. prakt. Chem. **152**, 237 (1939).

<sup>19)</sup> E. C. Dodds, L. Goldberg, W. Lawson und R. Robinson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. **B 127**, 140 (1939).

<sup>20)</sup> C. Weygand und R. Gabler, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2474 (1938).

Tab. 2. Physikalische Konstanten von *trans*-Stilbenen

X	Schmp.	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) $\epsilon$ (l.-Mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ) in Cyclohexan	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		Synthese, Literatur	
				C	H		
H	124°	297 (28 200)				21)	
4-OCH <sub>3</sub>	136°	306 (29 100)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O (210,3)	Ber. 85.66 Gef. 85.27	6.71 6.59	O 7.61 O 8.05	A 22)
3-OCH <sub>3</sub>	34°	297 (24 600)		Gef. 85.22	6.87		C 22)
4-Cl	128°	301 (30 200)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl (214.7)	Ber. 78.35 Gef. 78.06	5.15 5.37	Cl 16.53 Cl 16.50	C 23)
3-Cl	72°	299 (26 800)		Gef. 78.90	5.00	Cl 16.21	B 24)
4-F	123°	293 (25 300)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> F (189.2)	Ber. 84.82 Gef. 84.69	5.59 5.55	F 9.58 F 9.47	C 25)
3-F	73°	294 (26 900)		Gef. 85.13	5.71	F 9.07	C
4-Br	137°	298 (31 500)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Br (259.2)	Ber. 64.88 Gef. 65.05	4.28 4.42	Br 30.84 Br 30.65	C 24)
3-Br	86–87°	296 (27 900)		Gef. 64.70	4.20	Br 31.08	B 26)
4-CN	115°	323 (35 300)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N (205.3)	Ber. 87.80 Gef. 88.02	5.42 5.77	N 6.83 N 6.33	A 27)
3-CN	71°	294 (27 300)		Gef. 87.81	5.33	N 6.76	
4-NO <sub>2</sub>	156°	346 (26 500)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (225.3)	Ber. 74.70 Gef. 75.06	4.93 5.20	N 6.22a) N 6.56	A 28)
3-NO <sub>2</sub>	109°	297 (23 800)		Gef. 74.56	4.91	N 6.44b)	B 29)
4-NH <sub>2</sub>	151°	316 (28 600)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N (195.3)	Ber. 86.11 Gef. 86.09	6.71 6.89	N 7.17 N 7.49	20)
3-NH <sub>2</sub>	118°	296 (25 700)		Gef. 86.15	6.84	N 7.43	B 29)
3-CH <sub>3</sub>	50°	295 (27 200)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> (194.3)	Ber. 92.74 Gef. 92.59	7.26 7.05		B 29)

a) Ber. O 14.22. b) Gef. O 14.11.

#### Meßmethode

Die Belichtungsapparatur wurde schon früher beschrieben<sup>3)</sup>. Der Lichtstrom wird aktinometrisch gemessen. Als Aktinometer wird das *trans*-4-Nitro-3'-methoxy-stilben mit einer Quantenausbeute von 0.61 für die *trans*→*cis*-Isomerisierung bei 313 m $\mu$  in Cyclohexan gewählt<sup>3)</sup>. Zur Kontrolle der Konstanz des Lichtstromes über die gesamte Meßzeit wird ein Teil des Lichtes über eine Photozelle auf einem Schreiber registriert. Die Konzentration der luftgesättigten Lösungen der *trans*- oder *cis*-Stilbene beträgt 2–3·10<sup>-5</sup> Mol/l. Die Kinetik

21) O. H. Wheeler und H. N. Battle de Pabon, J. org. Chemistry **30**, 1473 (1965).

22) G. A. R. Kon und R. G. W. Spickett, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2724.

23) H. O. House, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3070 (1955).

24) F. Bergmann, J. Weizman und D. Schapiro, J. org. Chemistry **9**, 408 (1944).

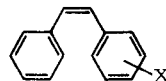
25) L. Ya. Malkes, A. J. Timschenko und L. L. Nargarnaya, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 893 (1962), C. A. **58**, 3333 (1963).

26) J. I. G. Cadogan, E. G. Duell und P. W. Inward, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4164.

27) G. Riezebos und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 446 (1961).

28) P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1107 (1911).

29) F. Bergmann und D. Schapiro, J. org. Chemistry **12**, 57 (1947).

Tab. 3. Physikalische Konstanten von *cis*-Stilbenen

X	Schmp. und Sdp./Torr	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) $\epsilon$ (l · Mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) in Cyclohexan	Literatur
H	141°/12	276 (10 500)	30)
4-OCH <sub>3</sub>	96°/1	290 (13 100)	22)
3-OCH <sub>3</sub>		278 (9 390)	22)
4-Cl	108°/1	283 (11 800)	
3-Cl		279 (9 550)	
4-F		272 (9 410)	21)
3-F		273 (8 970)	
4-Br		279 (12 000)	
3-Br		277 (7 460)	
4-CN	44°	292 (11 900)	27)
3-CN		277 (9 250)	
4-NO <sub>2</sub>	62°	319 (11 100)	30)
3-NO <sub>2</sub>		260 (16 500)	
4-NH <sub>2</sub>		302 (14 700)	20)
3-NH <sub>2</sub>		276 (8 450)	
3-CH <sub>3</sub>		278 (8 910)	

der Cyclodehydrierung verfolgt man durch Registrierung des vollständigen Absorptionsspektrums nach bestimmten Belichtungszeiten. Dadurch kann sowohl die Extinktionsabnahme des Stilbens wie der Anstieg der Extinktion des sich bildenden Phenanthrens gemessen werden. Die 100proz. Umsetzung des *cis*-Stilbens zum 4a,4b-Dihydro-phenanthren wurde nur im Falle des Stilbens und des *p*-Methoxy-stilbens aus dem Endwert der Extinktion durch Vergleich mit den reinen Phenanthrenen ermittelt. Bei der Photocyclodehydrierung von *cis-m*-Stilbenen entstehen die beiden 2- und 4-substituierten Phenanthrene im Verhältnis 1:1<sup>10</sup>. Die Quantenausbeuten wurden hier nur aus der Geschwindigkeit des spektroskopischen Verschwindens der *cis-m*-Stilbene berechnet. Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Doppelstrahlgerät Cary 14 der Fa. Applied Physics Corp., Monrovia/Cal., aufgenommen.

#### Berechnung der Quantenausbeuten

Für die Berechnung der Quantenausbeuten nach *Schulte-Frohlinde*<sup>12)</sup>

$$Q = \frac{k \cdot V \cdot N_L \cdot C_0}{Li \cdot fa \cdot O} \cdot F \quad (2)$$

$Li$  = Zahl der Lichtquanten pro Zeiteinheit

$V$  = Volumen der Meßküvette in l

$fa$  = % der Absorption des Lichtstromes

$N_L$  = Loschmidtsche Zahl

$O$  = Stirnseitenoberfläche der Meßküvette in cm<sup>2</sup>

$C_0$  = Anfangskonzentration

$k$  = Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtumwandlung

$F$  = Fehlerfaktor

wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  für die Reaktion erster Ordnung aus der graphischen Darstellung der Funktion  $\log(E_t - E_\infty)/t$  über die Halbwertszeit mit Hilfe der

<sup>30)</sup> M. Calvin und H. W. Alter, J. chem. Physics **19**, 765 (1951).

Beziehung  $k = \ln 2/\tau$  ermittelt. Bei der Folgereaktion erster Ordnung nach Reaktion (1) erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>31,32)</sup> der Photocyclisierung eines Stilbens

$$\frac{dB}{dt} = -\frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} k_{23} \cdot [B] \quad B = \text{Konzentration des } cis\text{-Stilbens}$$

Da sich mit Ausnahme des *m*-Amino-stilbens bei allen untersuchten *cis*-Stilbenen ein photochemisches *cis-trans*-Gleichgewicht einstellt, bevor eine spektroskopisch nachweisbare Phenanthrenbildung stattgefunden hat und weiterhin dieses *cis-trans*-Gleichgewicht um 90% *cis*-Form liegt, läßt sich die Kinetik auf den vereinfachten Fall  $dB/dt = -k_{23} [B]$  umstellen. Dadurch werden die *k*-Werte um den Faktor  $k_{12}/(k_{12} + k_{21})$  zu klein. Je weiter das photochemische *cis-trans*-Gleichgewicht auf der Seite der *cis*-Verbindung liegt, um so mehr nähert sich dieser Faktor dem Wert 1. Bei einem Anteil von ~90% *cis*-Isomeren im photochemischen *cis-trans*-Gleichgewicht sind die errechneten und in Tab. 1 aufgeführten Quantenausbeuten um etwa 10% zu klein.

Ausgehend von der *trans*- oder *cis*-Form des Stilbens kann man die Konzentration des *cis*-Stilbens im photochemischen Gleichgewicht bei Kenntnis der beiden molaren Extinktionen berechnen<sup>12)</sup>. Da allein der vom *cis*-Isomeren absorbierte Anteil der Lichtquanten zur Photocyclisierung führt, muß über die errechnete Extinktion des *cis*-Stilbens im photochemischen Gleichgewicht auch der Absorptionsfaktor *fa* errechnet werden. Die entstehenden monosubstituierten Phenanthrene zeigen mit Ausnahme der 2-, 3- und 4-Nitro-phenanthrene<sup>33)</sup> bei der Einstrahlungswellenlänge 313 m $\mu$  gegenüber den *cis*-Stilbenen sehr kleine molare Extinktionen, so daß wir diesen Anteil der Lichtabsorption vernachlässigen konnten.

Über die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit gelangt ein systematischer Fehler in die Gl. (2). Bei der Messung wird nicht berücksichtigt, daß sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz die Extinktion und der Absorptionsfaktor *fa* zeitlich nicht linear ändern. Eine mathematische Behandlung dieses Verlaufes wurde von Zimmerman<sup>34)</sup> gegeben. Durch Vergleich der errechneten Quantenausbeuten nach Zimmerman und Schulte-Frohlinde wurden die nach Gl. (2) berechneten Werte korrigiert. Ohne Korrektur sind die Quantenausbeuten nach Schulte-Frohlinde um 10% zu hoch.

<sup>31)</sup> A. Skrabal, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 309 (1937).

<sup>32)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 181, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>33)</sup> P. M. G. Bavin und M. J. S. Dewar, J. chem. Soc. [London], **1955**, 4486.

<sup>34)</sup> G. Zimmerman, L. Chow und U. Paik, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3528 (1958).