

PHOTOCHEMIE VON FARBSTOFFEN UND ZWISCHENPRODUKTEN I.  
PHOTOREDUKTION MONOSUBSTITUIERTER  
AZOBENZOLDERIVATE IN ALKOHOLEN

V. ŘEHÁK, F. NOVÁK und I. ČEPČIANSKY

*Institut für organische Technologie,  
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 17. Februar 1972

Monosubstituierte Azobenzolderivate werden in alkoholischen Lösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff zu den Hydrazoverbindungen photoreduziert. Bei weiterer Bestrahlung kommt es zur Photolyse bis zu den betreffenden Anilinen. In einigen Fällen wurde Abspaltung der Substituenten (Halogen, Methyl) beobachtet. Es wird der wahrscheinliche Mechanismus der Photoreduktion vorgeschlagen.

Die bekannteste und am meisten untersuchte photochemische Reaktion der aromatischen Azoverbindungen ist ihre *cis-trans*-Photoisomerisierung. Anderen photochemischen Reaktionen, die zum Angriff des Moleküls an der Azobrücke führen oder andere strukturelle Änderungen zur Folge haben, wurde bisher nicht so große Aufmerksamkeit geschenkt. Bei Bestrahlung der Azobenzolderivate in stark saurem Milieu findet eine Cyclodehydrierungsreaktion statt unter Bildung von Benzo[c]cinnolin-Derivaten<sup>1</sup>. Die Photolyse im Milieu von Dimethylformamid<sup>2</sup>, Ketenen<sup>3,4</sup>, Acetylchlorid<sup>5,6</sup>, Cumol<sup>7,8</sup> und Äthylacetat<sup>9</sup> führt zum Angriff der Azobrücke und in einigen Fällen auch der Benzolringe des Moleküls der Azoverbindung.

Die Photoreduktion von Azobenzol und 4-Nitro-4'-aminoazobenzol in 2-Propanol und Isooctan hat als erster Blaisdell untersucht<sup>10</sup>. Bei Abwesenheit von Sauerstoff tritt Photoreduktion zur entsprechenden Hydrazoverbindung ein, hingegen Sauerstoff inhibiert wirksam die Reaktion. Irick und Pacifici<sup>11-13</sup> studierten die Photoreduktion von 4-Nitro-4'-diäthylaminoazobenzol in Alkoholen und Butylamin. In 2-Propanol erfolgt Photoreduktion zu 4-Nitro-4'-diäthylaminohydrazobenzol mit einer Quantenausbeute von  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Die kleine Quantenausbeute wird nicht durch einen unwirksamen Zwischensystem-Übergang in den photoreaktiven Triplettzustand bewirkt. In Butylamin<sup>13</sup> wird diese Verbindung bloß an der Nitrogruppe reduziert und von den Autoren wird die Übertragung eines Elektrons zum angeregten Triplettzustand des Moleküls erwogen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über einige Ergebnisse unseres qualitativen Studiums der photoreduktiven Veränderungen monosubstituierter Azobenzolderivate in 2-Propanol und Methanol.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurde eine Reihe monosubstituierter Azobenzolderivate mit den Substituenten  $\text{CH}_3$ , Cl, Br, J,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  und OH in den Stellungen 2, 3 und 4 synthetisiert. Die Reinheit der bereiteten Verbindungen wurde dünnschichtchromatographisch an Aluminiumoxid, papierchromatographisch und nach dem Schmelzpunkt kontrolliert, und in einigen Fällen wurde auch die Elementaranalyse durchgeführt. Tabelle I gibt eine Übersicht über die synthetisierten Verbindungen, ihre Schmelzpunkte und die  $R_F$ -Werte der *trans*- und *cis*-Isomeren in verschiedenen chromatographischen Systemen.

Zur Reinheitsbestimmung der bereiteten Verbindungen erwiesen sich am günstigsten die nachstehenden chromatographischen Systeme. System A: mit 1-Bromnaphthalin gesättigtes Essigsäure-Wasser-Gemisch 3 : 1, Papier Whatman Nr. 3, imprägniert mit 15%iger 1-Bromnaphthalinlösung in Chloroform. System B: mit Petroleum gesättigtes Äthanol-3N-Ammoniak-Gemisch, Papier Whatman Nr. 3, imprägniert mit Petroleum-Benzin-Gemisch 3 : 7.

2-Propanol und Methanol (Lachema, Brno) wurden zuerst mit Calciumchlorid getrocknet und dann über eine Säule destilliert. Die Reinheit wurde spektrophotometrisch und gaschromatographisch überprüft.

Die Lösungen der Azoverbindungen der Konzentration  $10^{-3}$  mol/l wurden in einem trommelförmigen Photoreaktor<sup>24</sup> mit polychromatischem Licht der Quecksilberdampfampe PRK-2 bestrahlt, wobei die Lösungen gleichzeitig mit trockenem sauerstofffreiem Argon durchperlt wurden. Während der Bestrahlung wurden Proben der photolysierten Lösungen entnommen und diese dünnschichtchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Reanal, Brockmannaktivität 2) oder papierchromatographisch (Systeme A und B) analysiert. Bei der Aluminiumoxid-Dünnschichtchromatographie diente als Eluiermittel Benzol oder Benzol-Äthylacetat (9 : 1). Die Kenntlichmachung erfolgte mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol-Chlorwasserstoffsäure<sup>25</sup> (2 : 1).

In einigen Fällen wurde der Photolyseverlauf der entlüfteten Lösungen spektrophotometrisch mit dem Gerät Perkin-Elmer 137 UV verfolgt. Die Anregung der Probe wurde im Gebiet der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande (270–360 nm) vorgenommen. Als photolytische Strahlungsquelle diente die Quecksilberdampfampe HBO 100 W/2 in Kombination mit dem Filter F 18 B (Kodak, Wratten).

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Während der Photolyse der Lösungen der Azoverbindungen in inerte Argonatmosphäre erfolgt zuerst rasche *cis-trans*-Photoisomerisierung, oftmals bis zum Photogleichgewichtszustand. Im weiteren Stadium vollzieht sich die Photoreduktion zu den Hydrazoverbindungen und weiter zu Anilin und substituiertem Anilin. Der Nachweis einiger intermediär sich bildenden Hydrazoverbindungen mit den Substituenten  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , OH und  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  war nicht möglich, weil sie sich bei der Chromatographie sehr leicht zu den ursprünglichen Azoverbindungen oxydieren. Ihre Existenz läßt sich bloß indirekt dadurch bestätigen, daß die entfärbten Lösungen, die in diesem Stadium die Azoverbindung nicht enthalten, nach der Oxydation mit Sauerstoff die ursprüngliche Azoverbindung in chromatographisch bestimmbarer Menge enthalten. Bei den Halogen- und Methylazobenzolen wurde die Abspaltung des Substituenten unter Bildung von Azobenzol beobachtet. In kleiner Menge erfolgt auch Bildung von Verbindungen vom Typus des Benzidins bzw. Semidins. Diese

TABELLE I

Übersicht der synthetisierten Verbindungen, ihrer Schmelzpunkte und  $R_F$ -Werte in den Systemen A und B

Substituent	Smp., °C		$R_F/A$		$R_F/B$	
	gefunden	Lit.	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
H	67,5–68,5	68 <sup>14</sup>	0,17	0,37	0,42	0,64
4-CH <sub>3</sub>	71	71 <sup>14,15</sup>	0,15	0,36	0,35	0,69
4-OCH <sub>3</sub>	53,5–54	54 <sup>16</sup>	0,21	0,46	0,53	0,72
4-Cl	89,5–90	90–91 <sup>16,17</sup>	0,13	0,31	0,28	0,54
4-Br	84–86	86 <sup>14</sup>	0,12	0,43	0,20	0,61
4-J	106	105 <sup>18</sup>	0,12	0,37	0,19	0,59
3-Cl	68	67,5 <sup>17</sup>	0,11	0,30	0,27	0,53
3-Br	67	69 <sup>17,19</sup>	0,11	0,44	0,22	0,61
3-COOH	171–174	170–171 <sup>20</sup>	0,65	0,39	—	—
4-COOH	248	240 <sup>21</sup>	0,31	0,13	0,68	0,78
4-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86–87	85–86 <sup>22</sup>	0,20	0,54	0,37	0,73
4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	116–117	117 <sup>14</sup>	0,68	—	0,55	—
4-OH	152	152 <sup>23</sup>	0,74	—	0,82	—

Verbindungen treten in den Reaktionsprodukten in steigender Menge auf, wenn das Reaktionsmilieu eine kleine Menge Wasser enthält. Bei der Photolyse von Azobenzol und der Halogenazobenzole in Methanol wurde außer den üblichen Reaktionsprodukten auch *p*-Anisidin identifiziert.

Die zur Entfärbung der bestrahlten Lösungen erforderliche Reaktionszeit ist (der visuellen Beobachtung und auch der chromatographischen Analyse nach) für verschiedene Azobenzolderivate verschieden. Am schnellsten erfolgt die Photoreduktion der CH<sub>3</sub>-, OCH<sub>3</sub>- und Cl-Derivate (nach 20–60 Minuten langer Bestrahlung sind die Lösungen farblos und enthalten nicht die Azoverbindung) und am langsamsten die des N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Derivats (die Lösung ist erst nach 300 Minuten langer Bestrahlung farblos).

In 2-Propanol verlaufen die Photoreduktionen zwei- bis dreimal schneller als in Methanol. Während der Reaktion entsteht aus 2-Propanol Aceton und aus Methanol Formaldehyd. Beide Verbindungen wurden in den Abgasen in Form der 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen.

Die Messung des spektralen Verlaufes der photoreduktiven Veränderungen der 2-propanolischen Lösungen von Azobenzol, 4-Chlorazobenzol und 4-Methoxyazobenzol im Bereich von 220 bis 550 nm bestätigt die mittels der chromatographischen Methoden ermittelten Befunde. Zusätzlich läßt die spektrale Messung erkennen, daß in der ersten Phase der Photoreduktion ein Intermediärprodukt mit dem Ab-



Spektralbereich absorbieren. Die Experimente waren lediglich auf Azobenzol beschränkt, wobei sein Absorptionsminimum bei 365 nm genutzt wurde (Abb. 1), hingegen wurden die Sensibilisatoren derart ausgewählt, daß sie in diesem Gebiet eine hohe Absorption aufwiesen. Zur Anregung der Proben wurde die Quecksilberlinie der Wellenlänge 365 nm herangezogen. Die photolysierten Lösungen wurden wieder in geeigneten Zeitintervallen chromatographisch analysiert. Tabelle II gibt eine Übersicht über die angewandten Sensibilisatoren, ihre molaren Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge 365 nm, die Energie des niedrigsten angeregten Triplettzustandes, die Quantenausbeute für den Zwischensystemübergang und über die chromatographisch ermittelten Produkte der photochemischen Umwandlungen von Azobenzol und der Sensibilisatoren.

Die Sensibilisatoren kann man nach der Konfiguration des niedrigsten Triplettzustandes in Sensibilisatoren des  $\pi\pi^*$ - und des  $n\pi^*$ -Typs einteilen. Die Sensibilisatoren des  $\pi\pi^*$ -Typs, sofern sie sich nicht zersetzen, bewirken nicht die Photoreduktion von Azobenzol, und es tritt bloß *cis-trans*-Isomerisierung ein. Bei einigen Sensibilisatoren wurde ihre eigene photochemische Reaktion festgestellt. Phenazin wird zu 5,10-Dihydrophenazin<sup>34</sup> und Acridin zu Acridan und Diacridan<sup>35</sup> photo-reduziert. Der photochemischen Zersetzung in unbekannte Verbindungen unterliegt auch 1-Nitronaphthalin, aber Reduktion von Azobenzol tritt nicht ein. Die Sensibilisatoren des  $n\pi^*$ -Typs bewirken, mit Ausnahme von Phenanthrenchinon, eine rasche Reduktion von Azobenzol zu Hydrazobenzol und bei Benzil, Nitrobenzol und Benzophenon die Reduktion bis zu Anilin.

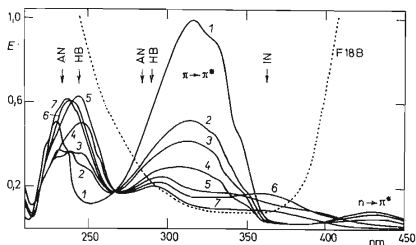


ABB. 1

Spektraler Verlauf der Photolyse von Azobenzol in 2-Propanol

Konzentration  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, Küvettenlänge 1 cm. 1 Vor der Bestrahlung; Bestrahlung in der Dauer von 2 15 s, 3 50 s (*cis-trans*-Gleichgewicht), 4 9 min, 5 19 min, 6 24 min, 7 34 min. Mit Pfeilen ist die Lage der Absorptionsmaxima von Anilin (AN), Hydrazobenzol (HB) und der Intermediärverbindung (IN) gekennzeichnet. Die punktierte Kurve bezeichnet die Absorption des Filters F 18 B.

TABELLE II

Molare Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge 365 nm, Energien der niedrigsten Triplet-Zustände und Quantenausbeuten der Zwischensystemübergänge bei den angewandten Sensibilisatoren und photochemische Veränderungen des Systems Sensibilisator-Azobenzol in 2-Propanol

$\pi\pi^*$ -Sensibilisatoren	$\epsilon_{365}$ 1/mol cm	$E_T$ , cm <sup>-1</sup>	Lit.	$q_{MSP}$	Lit.
Phenazin <sup>a,f</sup>	13 000	15 500	38	—	—
Acridin <sup>b,f</sup>	460	15 840	39	0,76	46
Benzanthron	6 000	16 130	40	—	—
Pyren	125	16 800	41	0,27	47
Fluorenol	220	18 600	41	0,93	48
1-Nitronaphthalin <sup>c</sup>	2 350	19 200	42	0,63	49
Phenyl-1-naphthylketon	260	20 120	41	—	—
4-Phenyl-2-benzophenon	180	20 400	41	—	—
2-Acetylnaphthalin	45	20 833	41	0,84	48
Michlers Keton	32 500	21 320	41	1,00	48
Acridon	5 100	22 150	43, 44	—	—
Phenanthrenchinon	1 110	17 900	45	—	—
Benzil <sup>g</sup>	—	18 750	41	0,92	48
Nitrobenzol <sup>d,g</sup>	82	20 964	41	0,67	49
Anthrachinon <sup>e,f</sup>	200	21 950	41	0,90	48
Benzophenon <sup>g</sup>	52	24 250	41	1,0	41
Anthron <sup>f</sup>	525	24 600	43	—	—

Der Sensibilisator geht über in <sup>a</sup>Dihydrophenazin, <sup>b</sup>Acridan und Diacridan, <sup>c</sup>Zersetzungsprodukte, <sup>d</sup>Phenylhydroxylamin, <sup>e</sup>Anthrahydrochinon. Azobenzol geht über in <sup>f</sup>Hydrazobenzol, <sup>g</sup>Anilin.

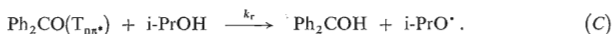
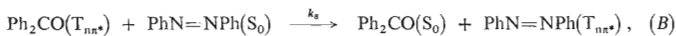
Theoretisch ist zu erwarten, daß die Triplet-Triplet-Energieübertragung die Photoreduktion von Azobenzol und eine sensibilisierte *cis-trans*-Isomerisierung zur Folge haben werde. Für das Studium dieser Umwandlungen sind am günstigsten Sensibilisatoren, deren niedrigstes Triplet  $\pi\pi^*$ -Konfiguration besitzt. Solche Verbindungen unterliegen in der Regel nicht photoreduktiven Veränderungen, und die Lebensdauer des niedrigsten Triplettzustandes ist verhältnismäßig hoch ( $10^{-2} - 10$  s). Es wurde aber festgestellt, daß die Sensibilisierung mit einem solchen Verbindungstyp nicht zur Photoreduktion von Azobenzol führt. Sollte eine Triplet-Triplet-Energieübertragung stattfinden, so werden äußerst wahrscheinlich sehr wirksame strahlungslose Relaxationsprozesse, einschließlich der Isomerisierung<sup>3,3</sup>, die Desaktivierung des Moleküls in den Elektronen-Grundzustand des *trans*- oder *cis*-Isomeren verursachen, und die Wahrscheinlichkeit des primären Photoreduktionsprozesses ist dann sehr gering.

Im Fall der Sensibilisatoren vom  $n\pi^*$ -Typ kann man sowohl eine Triplett-Triplett-Energieübertragung als auch einen radikalischen Photoreduktionsmechanismus, die sog. chemische Sensibilisierung<sup>36</sup>, erwarten. Donatoren dieses Typs unterliegen der Photoreduktion und erzeugen einige Radikale sowie Radikale des Lösungsmittels. Wenn in 2-propanolischer Benzophenonlösung eine reduktionsfähige Verbindung (A) vorhanden ist, kommt es zur Wechselwirkung mit den Benzophenonketylradikalen und zur Wasserstoffübertragung an die Verbindung A (Zit.<sup>36,37</sup>):



Analog ist es möglich, diese Befunde auch auf die übrigen in Tabelle II aufgeführten, die Reduktion von Azobenzol bewirkenden Verbindungen auszudehnen.

Für den Fall des Verbindungspaares Azobenzol-Benzophenon in 2-Propanol kann man bei Abwesenheit von Sauerstoff folgende Anfangsschritte in Erwägung ziehen:



Die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Prozesses ist

$$r_1 = k_s[\text{Ph}_2\text{CO}(\text{T}_{nn^*})][\text{PhN}=\text{NPh}(\text{S}_0)], \quad (1)$$

und da die Triplett-Triplett-Energieübertragung durch Diffusion gesteuert wird<sup>41</sup>, kann man mittels der Beziehung von Debye<sup>41</sup> die Geschwindigkeitskonstante des Vorganges berechnen. Für 2-Propanol bei 25°C beträgt<sup>37</sup>  $k_s = 3,2 \cdot 10^9$  l/mol s. Bei der Azobenzolkonzentration  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l beträgt dann die Energieübertragungsgeschwindigkeit  $r_1 = 1,6 \cdot 10^6[\text{Ph}_2\text{CO}(\text{T}_{nn^*})]$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Prozesses drückt Beziehung (2) aus:

$$r_2 = k_r[\text{Ph}_2\text{CO}(\text{T}_{nn^*})][i\text{-PrOH}]. \quad (2)$$

Für die 2-Propylalkoholkonzentration 13,1 mol/l und  $k_r = 1,28 \cdot 10^6$  l/mol s beträgt  $r_2 = 1,67 \cdot 10^7[\text{Ph}_2\text{CO}(\text{T}_{nn^*})]$ . Aus dem Vergleich der beiden Geschwindigkeiten ist zu ersehen, daß die radikalische Reaktion, d.i. die chemische Sensibilisierung, größenordnungsmäßig zehnmal schneller verläuft als die Triplett-Triplett-Energieübertragung. Man kann also voraussetzen, daß die Reduktion von Azobenzol vornehmlich nach dem radikalischen Mechanismus bewirkt wird.

Auf Grund der festgestellten Tatsachen kann man zwei Möglichkeiten voraussetzen, die zur Photoreduktion von Azobenzol und seiner Derivate führen: a) Der photoreaktive Zustand ist ein angeregter höherer Singlett- oder Triplettzustand von

$\pi\pi^*$ - oder  $n\pi^*$ -Elektronenkonfiguration. b) Es erfolgt Energieübertragung von den höheren Anregungszuständen der Azoverbindungen zu den Molekülen des Lösungsmittels. Die angeregten Lösungsmittelmoleküle können dann die Quelle für die Radikale sein, die die Azobrücke angreifen. Die Lösung dieser Probleme bildet den Gegenstand unseres weiteren Studiums.

## LITERATUR

1. Badger G. M., Drewer R. J., Lewis G. E.: Australian J. Chem. 19, 643 (1966).
2. DeLap J. H., Dearman H. H.: J. Phys. Chem. 70, 284 (1966).
3. Fahr E., Fischer W., Jung A., Sauer L., Manschreck A.: Tetrahedron Letters 1967, 161.
4. Kerber R. C., Ryan T. J.: Tetrahedron Letters 1970, 703.
5. Lewis G. E., Mayfield R. J.: Tetrahedron Letters 1966, 269.
6. Lewis G. E., Mayfield R. J.: Australian J. Chem. 21, 1601 (1968).
7. Wan J. K. S., Hess L. D., Pitts J. N. jr.: J. Am. Chem. Soc. 86, 2069 (1964).
8. Wan J. K. S.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 245 (1968).
9. Řehák V., Novák F., Čepčiansky I.: Tetrahedron Letters 1970, 1967.
10. Blaisdell B. E.: J. Soc. Dyers Colour. 1949, 618.
11. Irick G. jr., Pacifici J. G.: Tetrahedron Letters 1969, 1303.
12. Irick G. jr., Pacifici J. G.: Tetrahedron Letters 1969, 2207..
13. Pacifici J. G., Irick G. jr.: J. Am. Chem. Soc. 91, 5654 (1969).
14. Birnbaum E. P., Linford J. H., Style D. V. G.: Trans. Faraday Soc. 49, 735 (1953).
15. Little N. F., Clark A. K.: J. Org. Chem. 25, 1979 (1960).
16. Schulte-Frohlinde D.: Ann. 612, 138 (1957).
17. Bamberger F.: Ber. 29, 103 (1896).
18. Noelting K., Werner L.: Ber. 23, 3255 (1890).
19. Janovsky A.: Monatsh. 8, 54 (1885).
20. Freundler R.: Compt. Rend. 143, 140 (1907).
21. Alway F. J.: Ber. 37, 334 (1904).
22. Jacobson P., Steinbrenek A.: Ann. 303, 387 (1898).
23. Matsunaga Y.: Bull. Chem. Soc. Japan 29, 308 (1956).
24. Řehák V., Novák F., Čepčiansky I.: Chem. listy 66, 551 (1956).
25. Lábler L.: Chromatografie na tenké vrstvě. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1965.
26. Filipescu N., Minn F. L.: J. Am. Chem. Soc. 90, 1544 (1968).
27. Birnbaum E. P., Linford J. H., Style D. V. G.: Trans. Faraday Soc. 49, 735 (1953).
28. Suzuki H.: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Academic Press, New York, London 1967.
29. Novák F., Řehák V., Čepčiansky I.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
30. Holt P. F., Hughes B. P.: J. Chem. Soc. 1955, 98.
31. Hashimoto S.: Bull. Chem. Soc. Japan 41, 623 (1968).
32. Shizuka H., Kayoiji H., Mosiba T.: Mol. Photochem. 2, 165 (1970).
33. Řehák V.: Dissertation. Technische Hochschule für Chemie, Pardubice 1968.
34. Wolf N.: Ber. 14, 2032 (1881).
35. Kellman A.: Theses. Faculté Sci. Univ. Paris. Ser. A, Nr. 4516 (1966).
36. Engel P. S., Monroe B. M.: Advan. Photochem. 8, 245 (1971).
37. Van der Donckt E., Porter G.: J. Chem. Phys. 46, 1173 (1967).
38. Kellman A., Dubois J. T.: J. Chem. Phys. 42, 2518 (1965).



39. Evans L.: J. Chem. Soc. 1957, 1351.
40. Šigorin D. N., Šeglova N. A., Dokunichin N. S.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 137, 1416 (1961).
41. Turro N. J.: *Molecular Photochemistry*. Benjamin, New York, Amsterdam 1967.
42. Lewis G. N., Kasha M.: J. Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944).
43. Nurmuchametov R. N., Šigorin D. N.: Ž. Fiz. Chim. 40, 2206 (1966).
44. Nurmuchametov R. N.: Uspechi Chim. 36, 1629 (1967).
45. Kuboyama A., Yabe S.: Bull. Soc. Japan 40, 2475 (1967).
46. Wilkinson F., Dubois J. T.: J. Chem. Phys. 48, 2651 (1968).
47. Parker C. A., Joice T. A.: Trans. Faraday Soc. 62, 2785 (1966).
48. Lamola A. A., Hammond G. S.: J. Chem. Phys. 43, 2129 (1965).
49. Hurley R., Testa A. C.: J. Am. Chem. Soc. 90, 1949 (1968).

Übersetzt von R. Wichs.