

Impulsphotolytische Untersuchungen zum Mechanismus der photochemischen WOLFF-Umlagerung

Flash Light Photolytic Investigations Concerning
the Mechanism of the Photochemical WOLFF Rearrangement

F. BÖLSING und E. SPANUTH*

Institut für organische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. **31b**, 1391–1396 [1976]; eingegangen am 31. Mai 1976)

WOLFF Rearrangement, Flash Light Photolysis, Kinetic Measurements, 9,10-Diazophenanthrone,
Diphenylene Ketene

9,10-Diazophenanthrone undergoes WOLFF rearrangement in alcoholic solvents and yields esters of 9-fluorene carboxylic acid. By flash light photolysis four intermediates could be detected. Kinetic measurements showed that the ketene formed by photolysis reacts with the solvent to give a cyclopentadienylic carbanion, which is protonated. A carbene or an oxirene intermediate could not be found.

Der Mechanismus der photochemischen WOLFF-Umlagerung von α -Diazocarbonylverbindungen ist Gegenstand einer Reihe von Arbeiten gewesen¹. Von besonderem Interesse sind die im Reaktionsverlauf entstehenden Zwischenstufen, wobei vor allem die Frage nach der Beteiligung von Ketocarbenen und Oxirenen im Vordergrund steht.

Hinweise auf Ketocarbene ergeben sich u. a. aus Abfang- und Nebenreaktionen, wie die 1,3-dipolare Addition an C=C- und C=N-Dreifachbindungen^{2,3}, die Insertion, z. B. in O-H-Bindungen, oder die Reaktion mit schon gebildetem Keten zu Dioxol-Derivaten⁵. In demselben Sinne sind ESR-spektroskopische Untersuchungen an dem bei der Bestrahlung von Azibenzil bei 77 °K in fester Matrix entstehenden Triplett-Ketocarben zu werten⁵⁻⁷.

Ein Nachweis der Oxiren-Zwischenstufe gelang mit Hilfe der Isotopenmarkierungstechnik (Photolyse von [Carbonyl-¹³C]-azibenzil). Die Experimente zeigen, daß Ketocarben und Oxiren in einer Gleichgewichtsbeziehung zueinander stehen⁸⁻¹⁰. Ferner weisen die bei der photochemischen Umsetzung spezieller arylsubstituierter Diazoketone erhaltenen Produkte auf die Beteiligung einer Oxiren-Zwischenstufe hin¹¹.

* Teil der Dissertation von E. SPANUTH, Technische Universität Hannover, 1976.

** Abb. 2 s. Tafel auf S. 1394 a.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. BÖLSING, Institut für organische Chemie der Technischen Universität, Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Photochromie von Diazoverbindungen¹² haben wir versucht, die bei der Photolyse von α -Diazocarbonylverbindungen diskutierten Zwischenstufen unter den Reaktionsbedingungen der photochemischen WOLFF-Umlagerung durch Impulsphotolyse spektroskopisch nachzuweisen. Als Modellsubstanz wurde das 9,10-Diazophenanthron (**1**) gewählt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Impulsphotolyse von **1** in Methanol, 2-Propanol und 2-Butanol lassen sich die Absorptionsbanden von insgesamt vier Zwischenstufen beobachten; die zugehörigen Absorptionsmaxima liegen bei 430, 490, 560 und 700/780 nm (Abb. 1 und 2).

Bei den Zwischenstufen mit $\lambda_{\max} = 430$ und 700/780 nm (Z 430 und Z 700/780) erfolgt nach dem Anregungsblitz eine sofortige Abnahme der Extinktion. Im Gegensatz hierzu nimmt die Extinktion bei den Zwischenstufen mit $\lambda_{\max} = 490$ und 560 nm (Z 490 und Z 560) zunächst zu, und erst nach Überschreiten eines Maximums erhält man das Bild einer normalen Abklingkurve (Abb. 2)**. Dementsprechend können nur Z 430 und Z 700/780 in einer photochemischen Primärreaktion entstanden sein, nicht aber Z 490 und Z 560, die offensichtlich in einer Dunkelreaktion aus einer vorgelagerten reaktiven Spezies gebildet werden.

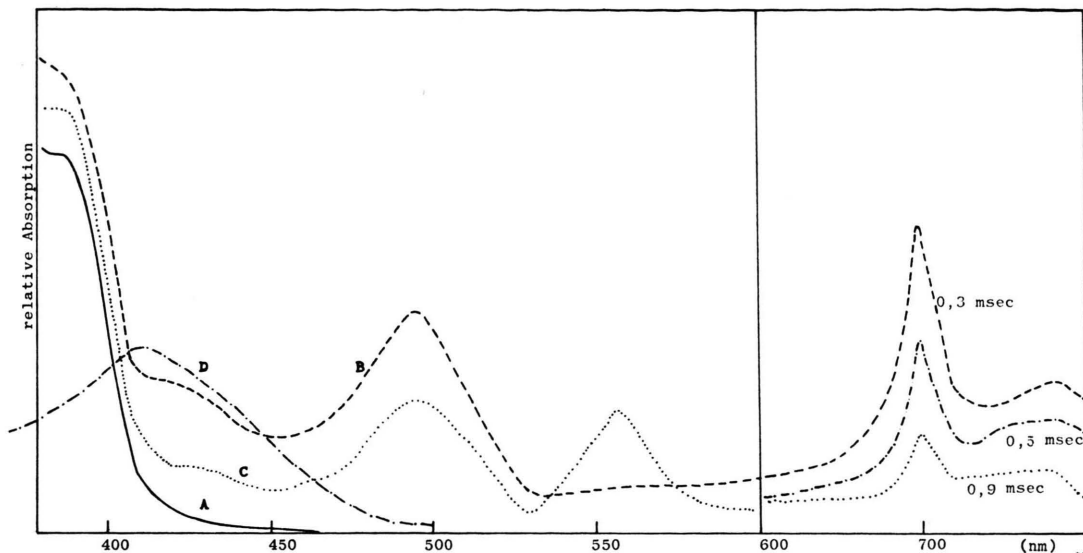


Abb. 1. Absorptionsspektren der bei der Impulsphotolyse von 9.10-Diazophenanthron auftretenden Zwischenstufen. $1,7 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (2-Propanol):

A: Ausgangssubstanz,

B: 0,3 msec nach dem Blitz,

C: 1,5 msec nach dem Blitz,

D: zum Vergleich – Diphenylketen in Cyclohexan.

Z 430 ließ sich durch Vergleich mit einer authentischen Probe spektroskopisch als Diphenylketen (2) identifizieren (Abb. 1). Z 700/780 ist im Gegensatz zu den übrigen Zwischenstufen in Gegenwart von Sauerstoff nicht faßbar. Dieser Befund deutet darauf hin, daß es sich um eine Spezies im Triplett-Zustand handelt.

Es liegt nahe, sowohl 2 als auch Z 700/780 als Vorstufen zu Z 490 bzw. Z 560 aufzufassen. Da die beiden letztgenannten Zwischenstufen auch dann auftreten, wenn Z 700/780 in Gegenwart von Sauerstoff nicht beobachtet wird, kommt gegebenenfalls nur noch 2 als Vorstufe in Frage. Da 2 in nucleophilen, protischen Lösungsmitteln zu den entsprechenden Carbonsäurederivaten abreagiert, besteht die Möglichkeit, daß Z 490 und Z 560 aus dem Ketten im Zuge dieser Reaktion entstehen.

In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung, daß Z 560 offenbar nicht in einer Folgereaktion aus Z 490 gebildet wird. Für diesen Fall nämlich müßte die Steigung der Funktion $E_{Z560} = f(t)$ dort einen Maximalwert aufweisen, wo die entsprechende Extinktionskurve von Z 490 ein Extinktionsmaximum besitzt; eine derartige Beziehung besteht jedoch nicht (Abb. 3).

Andererseits beobachtet man, daß die mittlere Lebensdauer von Z 560 wie auch die Intensität der Absorption mit steigender Basizität des Reaktions-

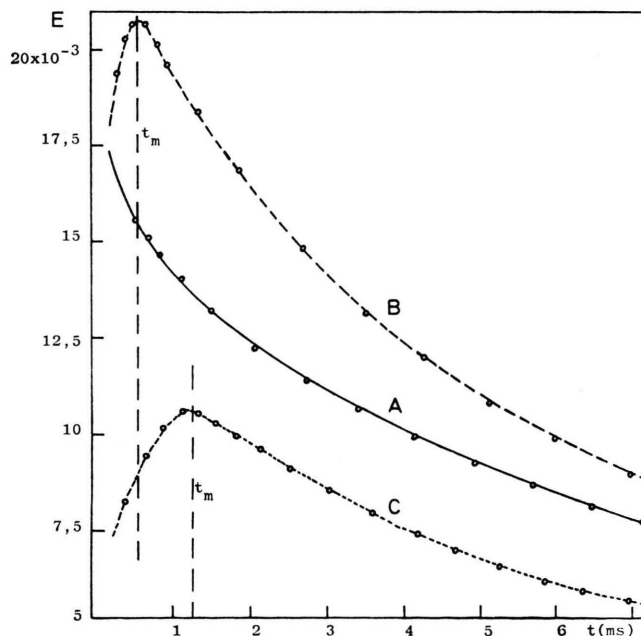
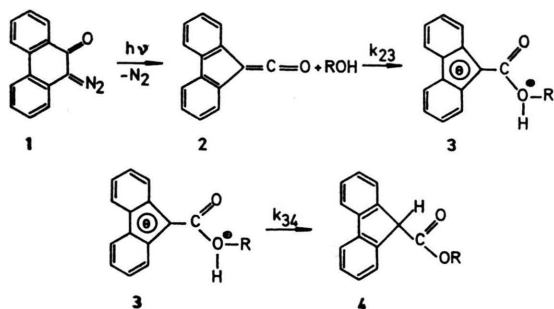


Abb. 3. Verlauf der absoluten Extinktionen von Z 430 (A), Z 490 (B) und Z 560 (C). (Die Extinktionswerte von Z 560 wurden um den Faktor 3 größer eingetragen.)

mediums zunimmt. Man kann deshalb davon ausgehen, daß im Verlaufe der Umsetzung des Diphenylketens mit Alkohol zum 9-Fluorencarbonsäureester Z 560 als Zwischenstufe auftritt.



Die Reaktionen wurden in verdünnter alkoholischer Lösung durchgeführt. Dementsprechend sind die Reaktionsschritte 1. bzw. pseudo 1. Ordnung und die Rückreaktion $3 \rightarrow 2$ ist vernachlässigbar. Unter dieser Voraussetzung gelten die Differentialgleichungen

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_{23}c_2 \quad (1)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_{23}c_2 - k_{34}c_3 \quad (2)$$

Nach Einführung der gemessenen Extinktionsänderungen ΔE und ΔE_∞ gilt

$$\frac{dE_2}{dt} = -k_{23}E_2 \quad (3)$$

$$\frac{dE_3}{dt} = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} k_{23}E_2 - k_{34}E_3 \quad (4)$$

Durch die Integration von Gl. (3) erhält man

$$\ln E_2 = \ln E_2^0 - k_{23}t \quad (5)$$

Die Auftragung von $\ln E_2$ gegen t muß demnach eine Gerade mit der Steigung k_{23} ergeben.

Die Werte E_3^m und E_2^m zum Zeitpunkt t_m des Extinktionsmaximums von **3** sind aus der Messung bekannt (Abb. 3), so daß die Extinktionskoeffizienten ϵ_2 und ϵ_3 aus Gl. (4) eliminiert werden können. Zum Zeitpunkt t_m gilt:

$$\frac{dE_3}{dt} = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} k_{23}E_2^m - k_{34}E_3^m = 0 \quad (6)$$

Mit

$$\frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} = \frac{k_{34}}{k_{23}} Q_{32}^m; Q_{32}^m = E_3^m/E_2^m \quad (7)$$

erhält man aus Gl. (4)

$$\frac{dE_3}{dt} = k_{34}(E_2 Q_{32}^m - E_3) \quad (8)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{34} kann durch graphische Differentiation der Funktion $E_3 = f(t)$ mit Gl. (8) berechnet werden.

Integration von Gl. (2) und Einsetzen der gemessenen Extinktionswerte führt zu

$$E_3 = E_2^0 Q_{32}^m \frac{k_{34}}{k_{34} - k_{23}} (e^{-k_{23}t} - e^{-k_{34}t}) \quad (9)$$

Sofern nun die mit Hilfe von Gl. (9) aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{34} berechneten Werte für E_3 mit den zugehörigen gemessenen Extinktionswerten übereinstimmen, kann man davon ausgehen, daß der Reaktionsablauf den zugrunde gelegten Zeitgesetzen für Folgereaktionen 1. Ordnung entspricht. Es läßt sich so zeigen, daß der zunächst anhand qualitativer Befunde formulierte Mechanismus in der Tat zutrifft.

In Tab. I sind die gemessenen und berechneten Extinktionswerte der Reaktion in Methanol für

Tab. I. Kinetische Daten für die Reaktion in Methanol, Zeitbereich 0–3,3 msec¹⁸.

t [ms]	$10^3 \cdot E_2$	$\ln E_2$	$10^3 \cdot E_3$ (gem.)	$10^3 \cdot E_3$ (ber.)	$10^3 (E_2 Q_{32}^m - E_3)$	dE_3/dt	$10^3 k_{34}$ [sec ⁻¹]
0,5	6,70	—5,005	6,35	5,84	7,83	7,46	0,9527
0,7	5,32	—5,236	6,75	6,82	4,51	4,43	0,9823
0,9	4,20	—5,473	7,01	7,32	1,88	1,68	0,8936
1,1	3,36	—5,696	7,11	7,47	0	0	
1,3	2,76	—5,892	6,88	7,36	—1,04	—1,00	0,9615
1,5	2,31	—6,070	6,61	7,09	—1,72	—1,70	0,9884
1,7	1,96	—6,234	6,32	6,71	—2,17	—2,08	0,9585
1,9	1,70	—6,376	6,06	6,26	—2,46	—2,35	0,9550
2,1	1,49	—6,509	5,82	5,77	—2,67	—2,55	0,9553
2,3	1,31	—6,638	5,58	5,28	—2,81	—2,67	0,9502
2,5	1,14	—6,776	5,36	4,79	—2,95	—2,80	0,9492
2,9	0,89	—7,024	4,93	4,50	—3,05	—2,84	0,9311
3,1	0,78	—7,156	4,70	4,47	—3,05	—2,84	0,9311
3,3	0,69	—7,279	4,51	4,30	—3,05	—2,83	0,9279

$$k_{23} = (0,861 \pm 0,188) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}, \quad k_{34} = (0,949 \pm 0,067) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}.$$

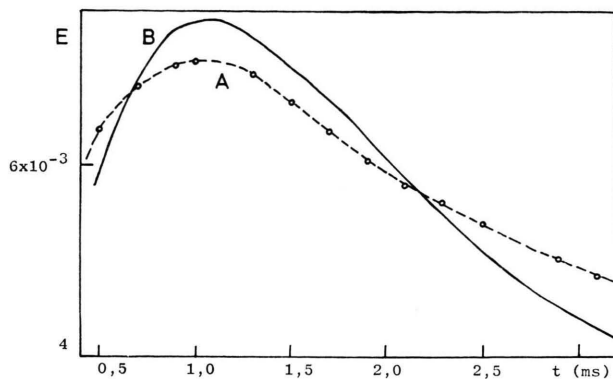


Abb. 4. Beobachteter und berechneter Verlauf der Extinktion von **3** in Methanol (0–3,3 ms).

A: gemessen,
B: berechnet.

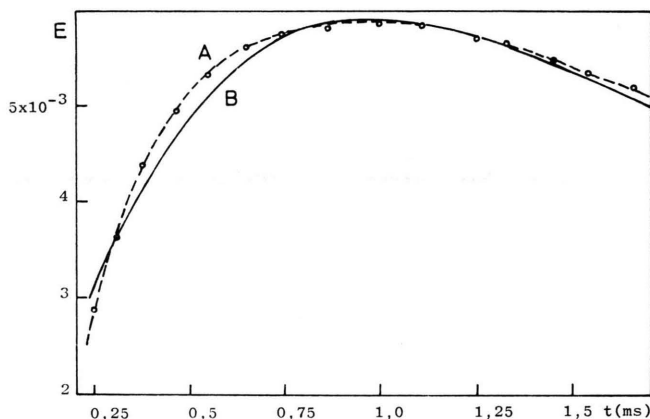


Abb. 5. Beobachteter und berechneter Verlauf der Extinktion von **3** bei der Reaktion in Methanol (0–1,7 ms).

A: gemessen,
B: berechnet.

einen Zeitbereich bis zu 3,3 msec aufgeführt. Nach dieser Reaktionszeit hat ein Umsatz von 92% in bezug auf Diphenylenketen stattgefunden. Bei einer zweiten Messung (Tab. II und Abb. 5) wurde der Zeitbereich gestreckt und der Reaktionsverlauf bis zu einer Zeit von 1,7 msec und einem Umsatz von 80% in bezug auf das Ketten aufgenommen.

Die zweite Messung ergibt wegen der höheren Meßgenauigkeit die zuverlässigeren Werte.

Wie den Tabellen zu entnehmen ist, besteht tatsächlich eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten.

Bei der Reaktion in 2-Propanol ist die Geschwindigkeit der Abreaktion von **2** um den Faktor 6 kleiner als in Methanol. Ein Verlauf nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung wird nur bis zu einem Umsatz von etwa 40% beobachtet; danach treten Abweichungen auf (Tab. III).

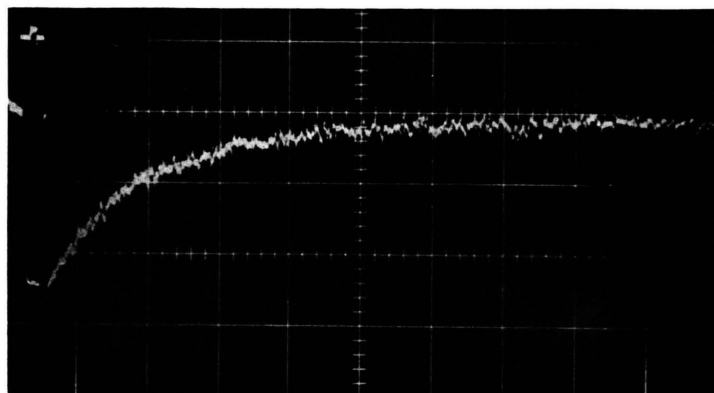
Die Ursache hierfür kann in der Meßmethode selbst liegen¹³, zum anderen könnte **2** oder auch **3** mit einer weiteren Zwischenstufe, z. B. Z 490, in einem Gleichgewicht vorliegen. Die experimentellen Ergebnisse lassen eine eindeutige Erklärung nicht zu. Von diesen Abweichungen abgesehen, folgt jedoch auch dieses Reaktionssystem dem angenommenen Mechanismus. Der Zeitpunkt t_m des Extinktionsmaximums von **3** ist gegenüber dem der Reaktion in Methanol zu längeren Zeiten verschoben; gleichzeitig hat die relative Konzentration zum Zeitpunkt t_m in bezug auf das Ketten abgenommen.

Beides steht im Einklang mit der Tatsache, daß k_{23} beim Übergang von Methanol nach 2-Propanol kleiner, k_{34} jedoch größer geworden ist. Allgemein

Tab. II. Kinetische Daten für die Reaktion in Methanol, Zeitbereich 0–1,671 msec¹⁸.

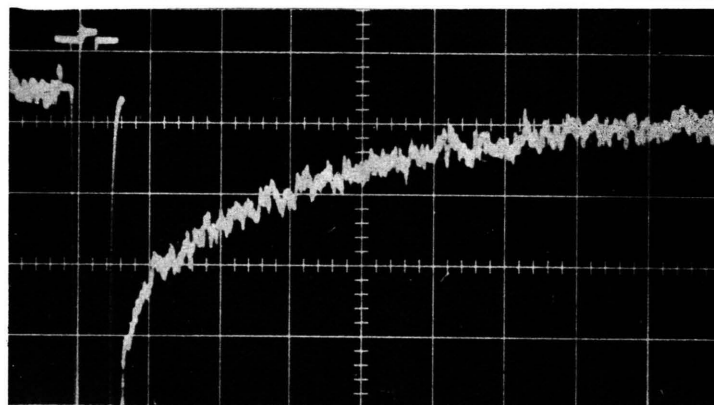
t [ms]	$10^3 \cdot E_2$	$\ln E_2$	$10^3 E_3$ (gem.)	$10^3 E_3$ (ber.)	10^3 ($E_2 Q_{32}^m - E_3$)	dE ₃ /dt	$10^3 k_{34}$ [sec ⁻¹]
0,250	6,30	—5,067	2,86	3,14	12,37	10,58	0,8553
0,306	5,67	—5,172	3,63	3,63	10,08	9,35	0,9276
0,374	5,09	—5,280	4,41	4,13	7,89	7,30	0,9252
0,465	4,45	—5,414	4,94	4,70	5,82	5,50	0,9450
0,550	4,00	—5,521	5,36	5,10	4,31	4,01	0,9304
0,650	3,56	—5,637	5,62	5,46	2,99	2,85	0,9532
0,743	3,23	—5,735	5,73	5,68	2,01	1,94	0,9652
0,865	2,81	—5,874	5,81	5,85	0,98	0,88	0,8970
1,000	2,42	—6,024	5,85	5,90	0	0	
1,109	2,13	—6,151	5,83	5,87	—0,68	—0,65	0,9558
1,250	1,81	—6,314	5,71	5,73	—1,34	—1,19	0,8881
1,336	1,64	—6,413	5,64	5,63	—1,68	—1,54	0,9166
1,450	1,45	—6,536	5,50	5,45	—2,00	—1,88	0,9400
1,542	1,34	—6,615	5,37	5,29	—2,13	—1,86	0,8732
1,671	1,22	—6,708	5,22	5,03	—2,27	—2,05	0,9031

$$k_{23} = (1,097 \pm 0,005) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}, \quad k_{34} = (0,919 \pm 0,0087) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}.$$



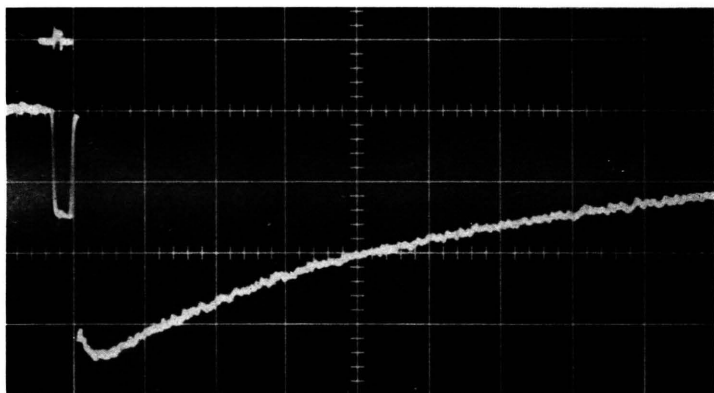
$\lambda = 430 \text{ nm}$,
 $2,7 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ in Methanol,
Osz.-Empf. $0,05 \text{ V/cm}$,
Ablenkgeschw. $1,0 \text{ msec/cm}$.

A



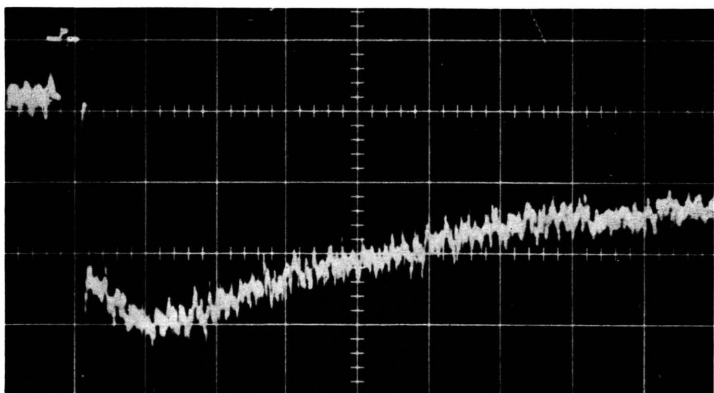
$\lambda = 780 \text{ nm}$,
 $1,7 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ in 2-Propanol,
Osz.-Empf. $0,01 \text{ V/cm}$,
Ablenkgeschw. $0,5 \text{ msec/cm}$.

B



$\lambda = 490 \text{ nm}$,
 $1,7 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ in 2-Propanol,
Osz.-Empf. $0,05 \text{ V/cm}$,
Ablenkgeschw. $1,0 \text{ msec/cm}$.

C



$\lambda = 560 \text{ nm}$,
 $1,7 \times 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ in 2-Propanol,
Osz.-Empf. $0,01 \text{ V/cm}$,
Ablenkgeschw. $1,0 \text{ msec/cm}$.

D

Abb. 2. Absorptionsverlauf der bei der Impulsphotolyse von **1** erfaßten Zwischenstufen.

Tab. III. Kinetische Daten für die Reaktion in 2-Propanol¹⁸.

t [ms]	$10^2 \cdot E_2$	$10^{-2} \cdot k_{23}$ [sec ⁻¹]	$10^3 \cdot E_3$ (gem.)	$10^3 \cdot E_2$ (ber.)	10^3 $E_2 Q_{32}^m - E_3$	dE ₃ /dt	$10^{-3} \cdot k_{34}$ [sec ⁻¹]
0,387	2,594	1,368	2,660	1,937	1,230	2,17	1,764
0,476	2,560	1,389	2,748	2,210	1,093	1,80	1,647
0,589	2,512	1,444	2,910	2,492	0,858	1,55	1,807
0,621	2,506	1,408	2,958	2,559	0,802	1,40	1,746
0,767	2,448	1,445	3,105	2,816	0,568	0,95	1,673
0,887	2,401	1,436	3,215	2,972	0,387	0,65	1,680
0,928	2,391	1,448	3,250	3,015	0,337	0,55	1,632
1,032	2,358	1,437	3,320	3,106	0,217	0,38	1,782
1,178	2,316	1,412	3,378	3,193	0,097	0,16	1,650
1,300	2,263	1,457	3,395	3,240	0	0	0
1,427	2,232	1,424	3,380	3,267	-0,032	-0,06	1,875
1,590	2,191	1,392	3,323	3,278	-0,035	-0,06	1,715
1,960	2,090	1,372	3,183	3,232	-0,047	-0,08	1,702
2,154	2,057	1,323	3,102	3,184	-0,016	-0,25	-
3,597	1,823	1,128	2,600	2,675	0,135	-0,36	-
4,995	1,668	0,990	2,133	2,120	0,250	-0,19	-
6,544	1,516	0,902	1,837	1,767	0,437	-0,16	-
8,166	1,409	0,812	1,625	1,404	0,488	-0,10	-

$$k_{23} = (1,418 \pm 0,0082) \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1}, \quad k_{34} = (1,720 \pm 0,0209) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}.$$

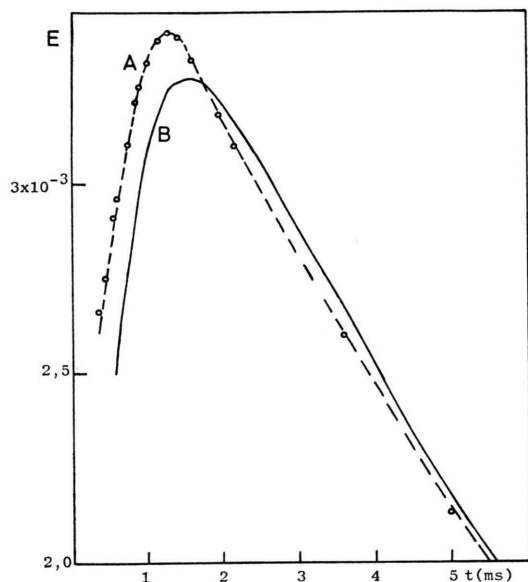


Abb. 6. Beobachteter und berechneter Verlauf der Extinktion von **3** bei der Reaktion in 2-Propanol.
A: gemessen,
B: berechnet.

führt bei Folgereaktionen eine schnellere Abreaktion der Zwischenstufe zu einer Verminderung der „stationären Konzentration“, eine Verlangsamung seiner Bildung führt zu einer Verschiebung von t_m nach höheren Werten. Beide Effekte treten hier auf. Eine Erhöhung von k_{34} in 2-Propanol zeigt zudem, daß die Lebensdauer von **Z** 560 solvationsabhängig ist. Dagegen scheint der nucleophile Angriff des

Alkoholmoleküls auf das Carbonyl-C-Atom des Ketens von den sterischen Gegebenheiten im Alkoholmolekül abhängig zu sein. Bei der Reaktion in 2-Butanol konnte bei 560 nm aufgrund dieser Effekte bereits keine Absorption mehr erfaßt werden, die Absorption bei 490 nm ist nach wie vor vorhanden.

Eine Zuordnung dieser Zwischenstufe ist nach den vorliegenden experimentellen Ergebnissen nicht möglich. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, daß es sich dabei um ein Ketocarbon handelt, da dieses in einem früher liegenden Zeitbereich des Reaktionsgeschehens auftreten müßte.

Tab. IV. Kinetische Daten für die Reaktion in 2-Butanol¹⁸.

t [msec]	$10^3 \cdot E_2$	$\ln E_2$	$10^{-2} k_{23}$ [sec ⁻¹]
1,11	4,463	-5,411	0,70
1,50	4,319	-5,444	0,74
2,18	4,110	-5,494	0,73
2,66	3,959	-5,531	0,74
3,27	3,749	-5,586	0,77
4,00	3,587	-5,630	0,74
4,69	3,421	-5,677	0,73
5,58	3,146	-5,761	0,76
6,59	2,985	-5,814	0,72
7,77	2,740	-5,899	0,72
8,67	2,612	-5,947	0,70
9,77	2,446	-6,013	0,69
10,70	2,317	-6,067	0,68
11,80	2,178	-6,129	0,67
12,80	2,042	-6,193	0,67
13,70	1,983	-6,223	0,64
14,70	1,966	-6,231	0,61
15,70	1,920	-6,255	0,58
16,70	1,901	-6,265	0,55

$$k_{23} = (0,72 \pm 0,0075) \cdot 10^2.$$

Tab. V. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion Diphenylenketen und Alkohol¹⁸.

Lösungsmittel	k_{23} [sec ⁻¹]	k_{34} [sec ⁻¹]
Methanol	$1,097 \times 10^3$	$0,919 \times 10^3$
Methanol	$0,861 \times 10^3$	$0,949 \times 10^3$
2-Propanol	$1,418 \times 10^2$	$1,720 \times 10^3$
2-Butanol	$0,720 \times 10^2$	($> 1,72 \times 10^3$)

Experimentelles

9.10-Diazophenanthron wurde nach der Vorschrift von CAVA, LITTLE und NAPIER¹⁴ dargestellt, und nach Vorreinigung an Al₂O₃ in Methylenchlorid aus Cyclohexan/Petroläther umkristallisiert. Für die Darstellung des Diphenylenketen benutzten wir die Vorschrift von STAUDINGER¹⁵.

Die impulsphotolytischen Messungen wurden an einer Apparatur mit automatischer Kompensation des SEV-Ruhestromes ausgeführt^{16,17}. Die Anregung erfolgte durch zwei Blitzlampen der Fa. Heimann, Wiesbaden, vom Typ HG 702 (Länge 200 mm;

2,25 kV je 10 μ F). Die Meßlösung, die sich in einem 2 l fassenden Vorratsgefäß befand, wurde vor Beginn des Versuches mit gereinigtem Stickstoff von Sauerstoff befreit. Die Meßküvette (Länge 200 mm, \varnothing 20 mm) ließ sich für jede Messung mit frischer Lösung aus dem Vorratsgefäß füllen, ohne daß diese mit der Atmosphäre in Berührung kommen konnte. Um eine Verfälschung der Meßdaten durch eventuell vom Anregungsblitz verursachtes Streulicht zu vermeiden, wurde der Eintrittsspalt des Monochromators für die Zeitdauer des Blitzes durch eine synchron gesteuerte Vorrichtung verschlossen. Zur Messung der Änderung des Photomultiplier-Stromes diente ein Oszillograph; die Oszillogramme wurden fotografiert und die Negative vermessen.

Wir danken dem Institut für Biophysik der Technischen Universität Hannover, das uns freundlicherweise die Durchführung der impulsphotolytischen Messungen ermöglicht hat. Herrn Dr. M. KLENERT danken wir für seine besondere Unterstützung in diesem Zusammenhang.

- ¹ L. HORNER u. E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **85**, 225 [1952]; Übersichtsartikel: H. MEIER u. K. P. ZELLER, Angew. Chem. **87**, 52 [1975].
- ² R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH u. H. J. STURM, Angew. Chem. **73**, 368 [1961].
- ³ R. HUISGEN, G. BINSCH u. L. GHOZER, Chem. Ber. **97**, 2628 [1964].
- ⁴ P. YATES u. E. W. ROBB, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5760 [1957].
- ⁵ A. M. TROZZOLO u. S. P. FAHRENHOLTZ, Abstr. 151. Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, K 23; A. M. TROZZOLO, Accounts Chem. Res. **1**, 329 [1968].
- ⁶ H. MEIER, IV. IUPAC Symp. Photochemistry 1972, 163.
- ⁷ Zum Einfluß der Spin-Multiplizität auf den Reaktionsablauf vgl.: A. PADWA u. R. LEYTON, Tetrahedron Letters **1965**, 2167; D. O. COWAN, M. M. COUCH, K. R. KOPECKY u. G. S. HAMMOND, J. Org. Chem. **29**, 1922 [1964]; M. JONES (Jr.) u. W. ANDER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2200 [1968].
- ⁸ K. P. ZELLER, H. MEIER, H. KOLSHORN u. E. MÜLLER, Chem. Ber. **105**, 1875 [1971].
- ⁹ D. E. THORNTON, R. K. GOSAVI u. O. P. STRAUZ, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1768 [1970].
- ¹⁰ G. FRATER u. O. P. STRAUZ, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6654 [1970].
- ¹¹ F. BÖLSING u. K. NOGAI, in Vorbereitung; K. NOGAI, Dissertation, TU Hannover 1972.
- ¹² F. BÖLSING, Tetrahedron Letters **1968**, 4299.
- ¹³ Die Ermittlung der absoluten Extinktion nach $E = \Delta E - \Delta E_{\infty}$ liefert keine richtigen Werte, wenn während der Reaktion eine stabile Spezies gebildet wird, deren Eigenabsorption im Absorptionsbereich der Zwischenstufe liegt.
- ¹⁴ M. P. CAVA, R. L. LITTLE u. D. R. NAPIER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2262 [1958].
- ¹⁵ H. STAUDINGER, Ber. **29**, 3062 [1906].
- ¹⁶ M. KLENERT, Habilitationsschrift, Technische Universität Hannover 1976.
- ¹⁷ J. P. KEANE u. C. BELL, Int. J. Phys. Chem. **5**, 463 (Fig. 4) [1973].
- ¹⁸ Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.