

stereounspezifisch, obgleich stereoselektiv^[5]. Sämtliche drei konfigurationsisomeren *o*-Chinodimethan-Derivate (6), (7) und (8) sind beteiligt^[8]; ihre relativen Gewichte hängen von der Viskosität des Mediums ab. Die bei 21.6°C vorgenommene Blitzlicht-Photolyse von (4) und (5) (Abb. 2) läßt drei deutlich voneinander abgesetzte Abklingprozesse erkennen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der *o*-Chinodimethane^[9], die durch Anwendung der Tieftemperatur-Technik bei -186°C ohne weiteres oder mit Hilfe der kinetischen Spektrophotometrie durch Punkt-für-Punkt-Messung bei 21.6°C erhalten worden sind, zeigt, daß (6) ($\tau = 19$ ms; $E = 15$ kcal/mol) und (7) ($\tau = 690$ ms; $E = 17$ kcal/mol) in der Reihenfolge abnehmender Geschwindigkeit [zu den Benzocyclobutenen (5) und (4)]^[5] cyclisieren. Bei 21.6°C entstehen (6) und (7) zu 13 bzw. 87% aus (4) und zu 26 bzw. 74% aus (5)^[10].

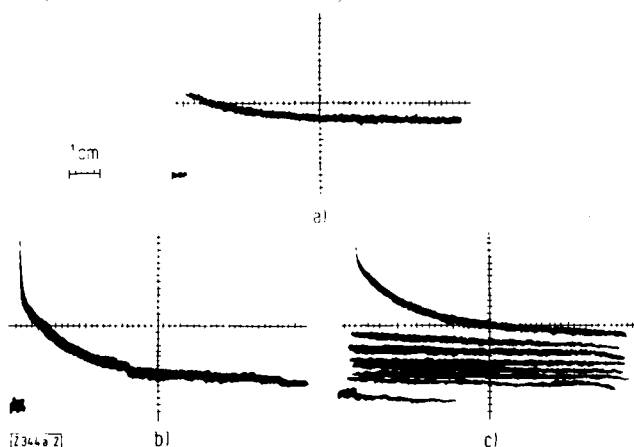


Abb. 2. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $2.67 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (5) bei 21.6°C in Methylcyclohexan [7a].

a) ($t = 10$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 440$ nm; $S = 1.0$ V \cdot cm $^{-1}$): Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung von (5) [11a] entsteht das nach 1. Reaktionsordnung rasch abklingende (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$) [11b].

b) ($t = 500$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm $^{-1}$): Daneben tritt das langsamere, nach 1. Reaktionsordnung abklingende (7) auf ($k = 1.5$ s $^{-1}$) [11b].

c) ($t = 500$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 290$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm $^{-1}$): Ein dritter Abklingprozeß untergeordneten Ausmaßes verläuft ebenfalls nach 1. Reaktionsordnung; die blitzlicht-spektroskopisch nicht faßbare Spezies hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 20 s.

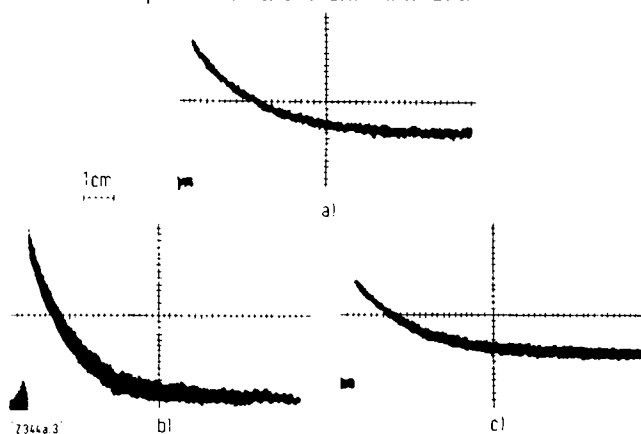


Abb. 3. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $2.44 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (10) (a und b) bzw. einer $3.49 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (9) (c) bei 21.6°C in Methylcyclohexan [7a].

a) ($t = 10$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm $^{-1}$): Abklingkurve des nach 1. Reaktionsordnung verschwindenden, durch Photo-Decarbonylierung aus (10) gebildeten (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$; $E = 15$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 450$ nm).

b) ($t = 500$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.2$ V \cdot cm $^{-1}$): Daneben tritt quantitativ praktisch gleichgewichtig das nach 1. Reaktionsordnung abklingende (7) auf ($k = 1.5$ s $^{-1}$; $E = 17$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 445$ nm).

c) ($t = 10$ ms \cdot cm $^{-1}$; $\lambda = 440$ nm; $S = 1.0$ V \cdot cm $^{-1}$): Abklingkurve des nach 1. Reaktionsordnung verschwindenden, durch Photo-Decarbonylierung aus (9) gebildeten (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$; $E = 15$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 450$ nm) [14].

Wie die elektronenspektroskopische Kontrolle der bei -189°C durchgeführten Photo-Decarbonylierung der konfigurationsisomeren 2-Indanon-Derivate (9) und (10)^[12] darlegt^[13], treten die *o*-Chinodimethan-Derivate (6) und (7) auch in diesem Fall auf. Blitzlicht-photolytischen Experimenten zufolge trifft dies ebenfalls für die lichtinduzierte CO-Eliminierung bei 21.6°C zu; (6) und (7) entstehen im Verhältnis 54:46 bzw. 47:53 aus (9) bzw. aus (10)^[10] (Abb. 3).

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z. 344a]

[*] Dr. K. H. Grellmann

Max-Planck-Institut für Spektroskopie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

Prof. Dr. G. Quinkert und Dr. J. Palmowski
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7-9

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] R. Huisgen u. H. Seidel, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3381.

[3] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3009; *Liebigs Ann. Chem.* 693, 44 (1966).

[4] G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F.-G. von der Haar, *Chem. Ber.* 101, 2302 (1968).

[5] G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski u. W.-W. Wiersdorff, *Mol. Photochem.* 1, 433 (1969).

[6] Durchführung und Auswertung s. K. H. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler u. A. Weller, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4238 (1968).

[7a] Der erste Kurvenabschnitt markiert die Lage der Grundlinie; Abweichungen nach oben (unten) entsprechen einer Abnahme (Zunahme) der Transparenz. T = Temperatur; t = Ablenkgeschwindigkeit des Oszillographenstrahls; λ = eingestellte Wellenlänge, bei der die Abklingkurve registriert wurde; S = Empfindlichkeit ($V_0 = 10$ V); $\tau = 1/k$. – Die zeitabhängigen Photomultiplier-Signale V_0 (vor dem Blitz) und $V = V_t$ (zur Zeit t nach dem Blitz) sind der Intensität I des Meßlichtes proportional. Die Änderung der optischen Dichte $\Delta E = \Delta E(t)$ ist $\Delta E(t) = \log I_0/I_t = \log V_0/V_t$.

[7b] Tieftemperatur-spektroskopische Daten [4]: λ_{\max} (ϵ) = 284 (30600) und 519 (9170), $\epsilon_{284}/\epsilon_{519} = 3.34$; blitzlicht-spektroskopische Daten relativer Intensität: $\lambda_{\max} = 290$ und 505 nm, $\epsilon_{290}/\epsilon_{505} = 3.3$.

[8] Siehe Fußnote 14 in [5].

[9] Das aus (4) bei -189°C erhaltene Photoprodukt [5] besitzt ein Absorptionsmaximum bei 465 nm ($\epsilon = 10600$); Erwärmen auf -178°C bewirkt eine irreversible Verschiebung des Maximums ohne Intensitätsänderung nach 455 nm. Die Veränderung betrifft den photocyclisierbaren Anteil und ist mit einer Z/E-Isomerisierung von (8) zu (7) vereinbar.

[10] Den quantitativen Angaben liegt die Feststellung zugrunde, daß die Absorption von (6) bei 455 nm nahezu doppelt so intensiv ist (20100) wie diejenige der anderen Konfigurations-Isomeren.

[11a] Die Blitzlicht-Photolyse von (4) zeigt – abgesehen von einer geringeren Beteiligung von (6) – analoges Verhalten.

[11b] Das langwellige Absorptionsmaximum liegt beim thermisch instabilsten, nicht photocyclisierbaren [5] (6) laut tieftemperatur-spektroskopischer (blitzlicht-spektroskopischer) Information in Methylcyclohexan/3-Methylpentan (4:1) bei 455 nm [9] (450 nm bei 21.6°C in Methylcyclohexan); (7) besitzt ein Maximum bei 455 (445) nm.

[12] G. Quinkert, H.-P. Lorenz u. W.-W. Wiersdorff, *Chem. Ber.* 102, 1597 (1969).

[13] G. Quinkert, J. Palmowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, *Angew. Chem.* 83, 210 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 3 (1971).

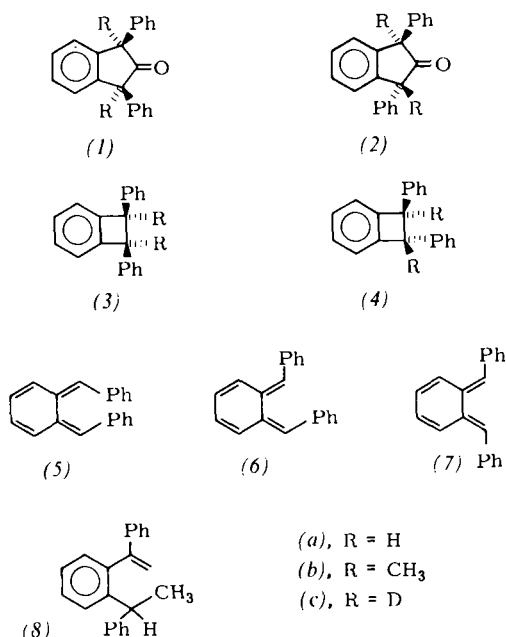
[14] Das ebenfalls auftretende (7) wurde in diesem Fall nur blitzlicht-spektroskopisch ermittelt ($\lambda_{\max} = 450$ nm).

Nicht-cheletrope Photo-Decarbonylierung 1,3-diphenyl-substituierter 2-Indanon-Derivate^[1]

Von Gerhard Quinkert, Joachim Palmowski, Hans-Peter Lorenz, Walter-Wieland Wiersdorff und Manfred Finke[*]

Nichtkonjugierte Cyclopentenone decarbonylieren glatt, sowohl im Grundzustand ihrer Elektronenenergie^[2] als auch nach ihrer $\pi^* \leftarrow n$ -Anregung^[3], unter Bildung von Butadien-Derivaten. Falls die Thermo-Decarbonylierung einstufig verläuft, for-

den Korrelationsdiagramme einen stereospezifischen, im vorliegenden Fall disrotatorischen Verlauf^[2b,4]. Die zum Teil mit entgegengesetzt gerichteten Erwartungen diskutierte Stereochemie der entsprechenden Photo-Decarbonylierung ist a priori unklar. Der Grund hierfür liegt in der Unkenntnis des photo-reaktiven Zustands sowie im Fehlen einer abgeschlossenen Theorie lichtinduzierter Reaktionen.



Die in Kohlenwasserstoff-Gemischen bei -189°C mit 313 nm-Licht unternommene Photo-Decarbonylierung der symmetrischen 2-Indanon-Derivate (1a) und (2a)^[5] liefert 7,8-diphenyl-substituierte o-Chinodimethane, die aufgrund ihrer absorptionsspektroskopischen Eigenschaften bereits früher als photo-cyclisierbare [(5) und (6)] und nicht photo-cyclisierbare (7) Konfigurationen differenziert worden sind^[6]; das nicht photo-cyclisierbare o-Chinodimethan-Derivat (7) entsteht bei vollständigem Umsatz von (1a) mit 61.5 Proz. und von (2a) mit 95 Proz. Ausbeute.

Tabelle. Daten der Decarbonylierung von (1a), (1b), (2a) und (2b) mit 313 nm-Licht bei $13 \pm 2^{\circ}\text{C}$ in Äther.

Edukt	Umsatz (%)	Kohlenwasserstoff-Fraktion [a] Verhältnis der Isomeren (%)	Keton-Fraktion [a] Verhältnis der Isomeren (%)
(1a)	50 67 80	(3a): 8; (4a): 92 (3a): 10; (4a): 90 (3a): 11; (5a): 89	(1a): 87; (2a): 13 (1a): 58; (2a): 42 (1a): 36; (2a): 64
(2a)	36 48 70	(3a): 18; (4a): 82 (3a): 17; (4a): 83 (3a): 13; (4a): 87	ausschließl. (2a)
(1b)	30 53 66 100 [b]	(3b): 69; (4b): 31 (3b): 70; (4b): 30 (3b): 69; (4b): 31 (3b): 29; (4b): 12; (8): 32	ausschließl. (1b)
(2b)	25 41 50 100 [b]	(3b): 8; (4b): 92 (3b): 10; (4b): 90 (3b): 9; (4b): 91 (3b): 1; (4b): 67; (8): 59	ausschließl. (2b)

[a] Die Bestrahlungsprodukte wurden nach Einwirkung überschüssigen Lithiumtetrahydridoaluminats und chromatographischer Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie [5] und NMR-spektroskopisch [12] analysiert; die Gegenwart von Piperlylen (0.75 M) zeigte keinen Effekt auf Umsatz und Produkt-Zusammensetzung.

[b] Bestrahlung bei -78°C .

Eine schrittweise Kontrolle der Reaktion zeigt, daß der Anteil der erwähnten Konfigurationstypen [(5) und (6) sowie (7)] bei (2a) vom Reaktionsfortschritt unabhängig ist; dagegen ist die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts bei (1a), wegen einer Photo-Stereomutation des Edukts^[7], eine Funktion der Bestrahlungsdauer. Extrapoliert man im letzteren Fall auf die Zeit $t=0$, so läßt sich primär die praktisch ausschließliche Bildung der o-Chinodimethane vom photo-cyclisierbaren Konfigurationstyp folgern. Da nicht geklärt werden kann, ob aus (1a) primär (5) und/oder (6) gebildet werden^[8], erlaubt die quantitative Bestimmung der beiden Konfigurationstypen bei der lichtinduzierten Tieftemperatur-Decarbonylierung keinen Rückschluß auf Details (ein- oder mehrstufiger Ablauf) der Reaktion.

Die Tabelle enthält Daten der Decarbonylierung von (1a), (1b), (2a) und (2b)^[5] in einem Bestrahlungskarussell^[9]. In jedem Fall treten Gemische konfigurations-isomerer Vierring-Kohlenwasserstoffe (3) und (4) auf, deren Zusammensetzung durch die Gegenwart des Ketontriplett-Quenchers Piperlylen unbeeinflusst bleibt. Vortäuschen einer trivialen Nicht-Stereospezifität durch Photo-Stereomutation der Benzocyclobuten-Derivate bei der direkten Bestrahlung oder Sensibilisierung^[10] entfällt; im Gegensatz zu (1a) kommt eine lichtinduzierte Konfigurations-Isomerisierung der ketonischen Edukte (1b), (2a) und (2b) nicht in Betracht. Während feststeht, daß z. B. (3a) und (4a) aus den auch bei Raumtemperatur nachgewiesenen^[11] korrespondierenden seco-Isomeren in stereospezifischer Weise gebildet werden^[12], kann eine Thermo- und/oder Photo-Konfigurationsisomerisierung der reaktiven Zwischenverbindungen unter diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden. Der Befund der Nicht-Stereospezifität ist daher irre-

[*] Prof. Dr. G. Quinkert^[**], Dr. J. Palmowski^[**], Dr. H.-P. Lorenz^[***], Dr. W.-W. Wiersdorff^[****] und Dr. M. Finke^[*****]
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Jetzt: Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7-9

[***] Jetzt: Schering AG, Bergkamen

[****] Jetzt: Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen

[*****] Jetzt: Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt-Höchst

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] a) C. F. H. Allen, Chem. Rev. 37, 209 (1945); 62, 653 (1962);
b) J. E. Baldwin, Can. J. Chem. 44, 2051 (1966).

[3] a) L. D. Hess u. J. N. Pitts, jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 1973 (1967); b) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. J. Weinlich, Tetrahedron Lett. 1963, 1863; c) B. Fuchs, Israel J. Chem. 6, 511, 517 (1968); J. Chem. Soc. C 1968, 68.

[4] a) R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); Science 167, 825 (1970);
b) D. M. Lemal u. S. D. McGregor, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1335 (1966); c) H.-P. Lorenz, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1968.

[5] G. Quinkert, H.-P. Lorenz u. W.-W. Wiersdorff, Chem. Ber. 102, 1517 (1969).

[6] G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski u. W.-W. Wiersdorff, Mol. Photochem. 1, 433 (1969).

[7] Zur Analyse der Zusammensetzung des Bestrahlungsprodukts an photo-cyclisierbaren und nicht photo-cyclisierbaren o-Chinodimethan-Derivaten s. [6].

[8] Siehe Fußnote 14 in [6].

[9] B. Bronstert, Diplomarbeit, Technische Universität Braunschweig 1968.

[10] Bestrahlungen von Gemischen aus (1c) und (3a) oder (1c) und (4a) mit 313 nm-Licht bewirken keine Stereomutation der eingesetzten Kohlenwasserstoffe.

[11] K. H. Grellmann, J. Palmowski u. G. Quinkert, Angew. Chem. 83, 209 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[12] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

[13] Prämisse für Schlußfolgerungen aus positiven Quencher-Experimenten: enthält die Energiehyperfläche mehrere Triplett-Konformationen, so müssen sie sämtlich quencherbar sein.

vant für den erfragten Verlauf der Photo-Decarboxylierung. Die Tatsache jedoch, daß Photo-Stereomutation und Photo-Decarboxylierung bei (1a) vom gleichen elektronen-angeregten Singulett-Zustand ausgehen, belegt für das untersuchte Cyclopent-3-en-1-on-System den stufenweisen, nichtcheletropen Charakter der lichtinduzierten CO-Eliminierung^[1,3].

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 344b]

Steigerung der Selektivität von Photoeliminierungs-Produkten beim Übergang von der flüssigen zur kristallinen Phase^[1]

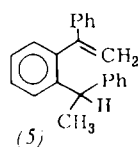
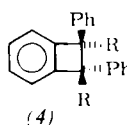
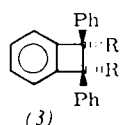
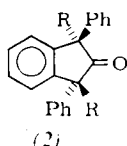
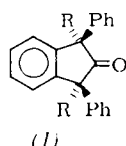
Von Gerhard Quinkert, Takao Tabata, Eckhard A. J. Hickmann und Walter Dobrat^[*]

Die Beobachtung, daß die Photo-Decarboxylierung 1,3-diphenyl-substituierter 2-Indanon-Derivate^[2] nicht einstufig^[3] erfolgt, bedeutet eine Intermediärrolle von Biradikalien, die wegen interner Rotationen und Inversionen an Radikalzentren Gruppen von Subspezies umfassen. Erfahrungsgemäß nimmt in solchen Fällen die präparativ wie mechanistisch nutzbare Produkt-Selektivität mit wachsender Viskosität des Mediums zu^[4]. Eine besonders starke Einflußnahme auf die Geschwindigkeit und eventuell die Richtung molekularer Bewegungen ist vom Kristallgitter eines Festkörpers zu erwarten. Untersuchungen am Weizmann-Institut^[5,6] legen den Schluß nahe, daß die kristalline Phase ein günstiges Medium für Photo-Eliminierungen ist, wenn sie den Eintritt von Licht und den Austritt gasförmiger Produktmoleküle gestattet.

Eine extreme Steigerung des Käfig-Effekts und damit der Konstitutions-Selektivität findet man für die Photo-Decarboxylierung des 1,1,3-Triphenyl-2-propanons^[2a] beim Übergang von der (benzolischen) Lösung zur kristallinen Phase. Das durch das Verhältnis

$$a = \frac{2 \cdot M_{[1,1,2\text{-Triphenyläthan}]} }{M_{[\text{Edukt}]} } - 1; \quad M = \text{Moläquivalent}$$

gegebene Ausmaß des Käfig-Effekts nimmt vom einen Grenzwert, $a=0$ in Lösung (1,2-Diphenyläthan, 1,1,2-Triphenyläthan und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan entstehen im Verhältnis von 1:2:1^[2a]) zum anderen Grenzwert, $a=1$ im Festkörper, zu (es entsteht ausschließlich 1,1,2-Triphenyläthan). Weniger drastisch ändert sich die Konstitutions-Selektivität für die Photo-Denitrogenierung von Diphenylmethylazotoluol; während bei der lichtinduzierten N_2 -Eliminierung in kristalliner Phase bei -196°C ^[7] praktisch nur 1,1,2-Triphenyläthan auftritt, sinkt a für die Bestrahlung einer benzolischen Lösung bei 27°C lediglich auf 0,28^[8]. Dieser Befund entspricht der größeren kinetischen Stabilität eines Acylradikals relativ zum isoelektronischen Diazoalkylradikal^[9].



- (a), R = H
(b), R = CH₃
(c), R = D

Infolge der eingeschränkten internen Beweglichkeit der Zwischenspezies, die aus den konfigurations-isomeren Ketonpaaren (1a)/(2a) und (1b)/(2b)^[12] bei der UV-Bestrahlung resultieren, erhöht sich die Konfigurations-Selektivität der schließlich isolierten Benzocyclobuten-Derivate (3) und (4) beim Wechsel von der Lösung als Reaktionssystem zur kristallinen Phase ganz beträchtlich und ändert in einem Fall gar ihre Richtung (s. Tabelle).

Tabelle. Daten der Decarboxylierung von (1a), (1b), (2a) und (2b) in Lösung sowie in kristalliner Phase.

Edukt	Prozentuale Zusammensetzung in	
	Lösung [a]	kristalliner Phase [b]
(1a)	(3a): 11 (4a): 89	(3a): 95 (4a): 5
(2a)	(3a): 13 (4a): 87	(3a): 5 (4a): 95
(1b)	(3b): 69 (4b): 31	(3b): 90 (4b): 4 (5): 6
(2b)	(3b): 9 (4b): 91	(3b): 14 (4b): 86

[a] Die durch Bestrahlen mit 313-nm-Licht bei $13 \pm 2^\circ\text{C}$ in ätherischer Lösung erhaltenen Produkte wurden nach Einwirkung überschüssigen Lithiumtetrahydridoaluminats und chromatographischer Trennung der Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie [12] und NMR-spektroskopisch [2b] analysiert.

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 344 c]

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. T. Tabata, Dr. E. A. J. Hickmann und Dr. W. Dobrat
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Jetzt: Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7-9

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] a) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. J. Weinlich, Tetrahydron Lett. 1963, 1863; b) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966); c) G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F.-G. von der Haar, Chem. Ber. 101, 2302 (1968).

[3] G. Quinkert, J. Palmowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Angew. Chem. 83, 210 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[4] P. D. Bartlett u. J. M. McBride, Pure Appl. Chem. 15, 89 (1967).

[5] G. M. J. Schmidt in Proc. 13. Conf. on Chemistry, University of Brussels: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule (Okt. 1965). Interscience Publ., New York 1967.

[6] M. D. Cohen, Pure Appl. Chem. 9, 567 (1964).

[7] Tiefe Temperaturen wurden gewählt, um den kristallinen Charakter der Bestrahlungsprobe zu garantieren; bei -26°C trat zusätzlich eine nicht näher untersuchte Verbindung auf (4%).

[8] a) Bei der Thermolyse von Diphenylmethylazotoluol in der Schmelze oder in benzolischer Lösung, jeweils bei 120°C , ist kein Käfig-Effekt festzustellen; b) aus einer Untersuchung der Kernspin-Polarisation [G. L. Closs u. A. D. Trifunac, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4554 (1969)] errechnet man den Faktor $a=0.2$.

[9] Stufenweise Decarboxylierung ist selbst für konstitutionell symmetrische Ketone typisch [10]; stufenweise Denitrogenierung ist nur vereinzelt bei konstitutionell unsymmetrischen Azoverbindungen nachgewiesen worden [11].

[10] W. K. Robins u. R. H. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6077 (1970).

[11] S. Seltzer u. F. T. Dunne, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2628 (1965).

[12] G. Quinkert, H.-P. Lorenz u. W.-W. Wiersdorff, Chem. Ber. 102, 1517 (1969).