

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 41 1707—1711 (1968)

Photochemischer Zerfall von Benzoylphenylacetyl- und Benzoyl-*p*-chlorphenylacetyl-peroxyden in Toluol

Tadashi SUEHIRO, Shuji HIBINO und Tadashi SAITO

Chemisches Institut, Gakushuin Universität, Toshima-ku, Mejiro, Tokio

(Eingegangen am 2. Februar, 1968)

Benzoylphenylacetylperoxyd und Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd zerfallen photolytisch in Toluol bei -5 — -10°C in die Benzoyloxy und Benzyl bzw. *p*-Chlorbenzyl Radikale unter Bildung von Kohlendioxyd, Benzoesäure, Benzoesäure-benzyl- bzw. -*p*-chlorbenzyl-ester, Bibenzyle, Methyldiphenylmethane, Diphenylmethane und Methyldiphenyle. Eine Umlagerungsreaktion vom Peroxyd in den Benzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid verläuft nebenbei und dieser Anhydrid liefert durch Einwirkung auf Benzoesäure, Kohlendioxyd, Benzylalkohol und Benzoesäureanhydrid. Die freie Radikale Reaktion und die Umlagerung in den Kohlen säureanhydrid vom Peroxyd finden im Verhältnis *ca.* 2 : 1 statt. Aus dem Lösungsmittel, Toluol, entsteht Benzyl Radikale während der Photolyse durch Einwirkung von Benzoyloxy Radikal, dies wurde durch das Vorkommen von Bibenzyl und *p*-Chlorbibenzyl bei der Photolyse von Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd in Toluol nachgewiesen.

Benzoylphenylacetylperoxyd zerfällt in Toluol bei Raumtemperatur heterolytisch in Benzyl Kation und Benzoat Anion unter Kohlendioxyd Abspaltung, das Benzyl Kation bei der Einwirkung auf Elektronen Donator Aromaten Diphenylmethanderivaten liefern kann, oder verwandelt sich das Peroxyd monomolekular in den Benzoesäurebenzylester und in den Benzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid, und freie Radikale Reaktion vom Peroxyd konnten wir erst mittels Radikalabfängers in weniger als 10% Ausbeute erfassen.¹⁾ Um die freie Radikale Reaktion vom Peroxyd genau zu ermitteln, haben wir die Photolyse von Ben-

zoylphenylacetylperoxyd und Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Benzoylphenylacetylperoxyd zerfällt bei der Photolyse in Toluol bei -5 — -10°C in freien Radikale ohne Begleitung von der thermischen Zersetzung vom Peroxyd. Wenn man das Peroxyd unter Stickstoff mit Nieder- oder Hochdruck Brenner belichtet, bilden sich Kohlendioxyd, Carbonsäure, Bibenzyl, Benzoesäurebenzylester, Diphenylmethan, *o*-, *m*- und *p*-Methyldiphenyle, *p*-Methyldiphenylmethan und Benzylalkohol (Nr. 1 und 4 der Tabelle 1). Bibenzyl darunter ist der Beweis für das Auftreten

1) T. Suehiro, H. Tsuruta und S. Hibino, Dieses Bulletin, **40**, 674 (1967).

TABELLE 1. PRODUKTE DER PHOTOLYSE IN TOLUOL BEI -5 — -10°C (AUSBEUTE IN MOL% AUF DEM ANGESETZTEN PEROXYD)

| Photolyse Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Peroxyd | BPAP ^{a)} | BPAP | BCPAP ^{b)} | BPAP | BCPAP |
| Konz. $\times 10^3$ Mol/l | 8.8 | 8.8 | 10 | 8.6 | 10 |
| Atmosphäre | N ₂ | O ₂ | N ₂ | N ₂ | N ₂ |
| Hoch- od. Niederdruck Brenner | N | N | N | H | H |
| Belichtungsdauer Std. | 8 | 8 | 8 | 6 | 8 |
| CO ₂ | 82 | 66 | 85(72) ^{c)} | 65 | 49 |
| Carbonsäure PhCOOH | 9.0 | — | 13(26) | 10 | 9.2 |
| PhCO ₂ CH ₂ Ar | 33 ^{d)} | 43 ^{d)} | 30 ^{e)} (16) | 19 ^{d)} | 23 ^{e)} |
| | | | 2 ^{d)} | | 0.3 ^{d)} |
| ArCH ₂ CH ₂ Ar' | 36 ^{f)} | 2.7 ^{f)} | 9 ^{g)} | 10 ^{f)} | 4.1 ^{g)} |
| | | | 29 ^{h)} | | 31 ^{h)} |
| | | | 5.6 ^{f)} | | 3.9 ^{f)} |
| CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Ar | 3.3 ⁱ⁾ | 2.1 ⁱ⁾ | — ^{j)} | 1.3 ⁱ⁾ | — ^{j)} |
| PhCH ₂ Ar | 9.0 ^{k)} | 14 ^{k)} | 10 ⁱ⁾ | 2.4 ^{k)} | 12 ⁱ⁾ |
| CH ₃ C ₆ H ₄ Ph | 6.0 | 3.0 | 2.0 | 1.9 | 1.2 |
| ArCH ₂ OH | 16 ^{m)} | — | 14 ⁿ⁾ | 5.7 ^{m)} | 6.9 |
| PhCOCOCH ₂ Ar | — | — | 16 ^{o)} (29) | — | 8.0 ^{o)} |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{PhCO})_2\text{O} \end{array}$ | — | — | 13 | — | — |
| Peroxyd, zurückgebl. | 9.0 | 21 ^{p)} | 13 | 45 | 43 |
| | | 36 ^{q)} | | | |

a) Benzoylphenylacetylperoxyd, b) Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd, c) Ausbeute, berechnet. d) Benzoessäurebenzylester, e) Benzoessäure-*p*-chlorbenzylester, f) Bibenzyl, g) *p*, *p'*-Dichlorbibenzyl, h) *p*-Chlorbibenzyl, i) *p*-Methyldiphenylmethan, j) Spuren, nicht bestimmt., k) Diphenylmethan, l) *p*-Chlordiphenylmethan, m) Benzylalkohol, n) *p*-Chlorbenzylalkohol, o) *p*-Chlorbenzylkohlensäurebenzoessäureanhydrid, p) Ausg. Peroxyd, q) Peroxyd, das aus Kaliumjodid in verd. Essigsäure Jod frei machen kann.

der freien Radikale Reaktionen, weil dessen Ausbeute bei der Belichtung unter Sauerstoff (Nr. 2) stark unterdrückt wird und peroxydische Substanzen, die beim Versetzen mit Kaliumjodid in verdünnter Essigsäure Jod frei machen, d. h. anders als Benzoylphenylacetylperoxyd, werden in 36% Ausbeute gebildet. Dazu noch zu erwähnen ist, dass das Molverhältnis der entstandenen *o*-, *m*- und *p*-Methyldiphenyle 70 : 12 : 18 ist. Diese Werte sind etwas mehr in der *o*- und *p*- Isomeren als die berechneten aus der *partial rate factors* von Phenylierung Toluols mit *N*-Nitrosoacetanilid.²⁾ Diese Tatsache erklärt sich für die zugenommene Selektivität der Arylierung bei der tieferen Reaktionstemperatur. Diese Befunde sprechen für die Zwischenprodukte, Benzyl und Phenyl Radikale, bei der Photolyse. Dass Toluol allein unter den Reaktionsbedingungen kein Bibenzyl gibt, wurde experimentell festgestellt. Bemerkenswert sind die Ausbeuten von Benzoessäurebenzylester und Diphenylmethan, auf die kein Einfluss von Sauerstoff ausgeübt hat : diese Verbindungen können deshalb heterolytisch oder in "cage" homolytisch gebildet worden sein. Wir sind der Meinung

lieber vom letzteren Mechanismus deswegen, weil unter Stickstoff (Nr. 1) in 36% Ausbeute eine Kombinationsreaktion freien Benzyl Radikals zu Bibenzyl ausserhalb "cage" auftritt, und für diese Benzyl Radikale müssen so und so viele Benzoyloxy Radikale auch gebildet werden. Es ist auch bekannt, dass die "cage" Reaktion in viskosen Lösungsmitteln öfter stattfindet als in den nicht viskosen.³⁾ Es kann also viel "cage" Reaktion in der Kälte verlaufen als in der Wärme. Weiter wurde es auch gezeigt, dass die Ausbeuten der Diphenylderivaten bei der thermischen Zersetzung von Benzoylperoxyd in Aromaten, wenn auch unter Sauerstoff, unverändert bleiben oder etwas zunehmen.⁴⁾ Von der hohen Ausbeute von Benzoessäurebenzylester aber werden wir nachher im Zusammenhang mit der des Benzylalkohols bei der Umumsetzung von Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd (Nr. 3) erwähnen.

3) R. R. Hiatt und T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3766 (1965); T. Nakata, K. Tokumaru und O. Simamura, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3303.

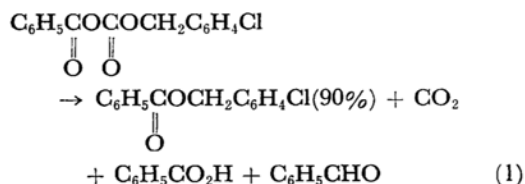
4) M. Eberhard und E. L. Eliel, *J. Org. Chem.*, **27**, 2289 (1962); R. T. Morrison, J. Cazes, N. Samkoff und C. A. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4152 (1962); K. Tokumaru, K. Horie und O. Simamura, *Tetrahedron*, **21**, 4152 (1965).

2) R. Ito, T. Migita, N. Morikawa und O. Simamura, *Tetrahedron*, **21**, 955 (1965).

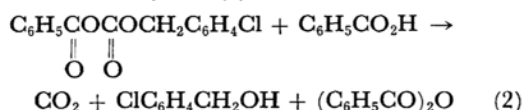
Die Stoffbilanz der Benzyl Gruppe bei Nr. 1 bewährt nicht (142%).^{*1} Es besteht eine Möglichkeit der Mitwirkung vom Lösungsmittel Toluol in der Bilanz. Die Bilanz der Benzoyloxy Gruppe verliert auch enorm (66%).^{*1} Eine Ursache von dem letzten käme aus der Umwandlung vom Peroxyd über Benzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid in den Benzoesäureanhydrid: wir konnten die Entstehung vom Kohlensäureanhydrid durch die IR-Bande bei 1800/cm von dem Reaktionsgemisch nach der Entfernung vom zurückgebliebenen Peroxyd feststellen, leider war es uns nicht gelungen, die Menge vom Kohlensäureanhydrid zu bestimmen, wie bei der thermischen Zersetzung vom Peroxyd,¹² wegen der Schwierigkeit der Darstellung von 100% reiner authentischer Verbindung. Diese Probleme konnten wir durch Anwendung von Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd lösen.

Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd zerfällt in Toluol bei Raumtemperatur ziemlich rasch mit k_{ap} (20°C) = 8.24×10^{-5} Sek⁻¹ und $E_a = 22.1$ Kcal, Mol.⁻¹ Das Verhalten ist sehr ähnlich wie von Benzoylphenylacetylperoxyd. Die Produkten der Photolyse von dem *p*-Chlorperoxyd (Nr. 3) sind mit denen von Nr. 1 zu vergleichen. Die Bildung von *p*-Chlorbibenzyl, Bibenzyl und sogar das klein aber deutliche Auftreten von Benzoesäurebenzylester, weisen ohne Zweifel auf das Benzyl Radikal aus Toluol als Zwischenprodukt hin. Was das aus Toluol Wasserstoff Atom abziehende Radikal betrifft, ist es wahrscheinlich Benzoyloxy Radikal, wobei Benzoesäure sich bilden muss. Die Carbonsäure, die nach der Zersetzung vom zurückgebliebenen Peroxyd mit Natriumjodid-Aceton ausgezogen wurden, bestehen immer aus mehr Benzoesäure als Phenylessigsäure oder *p*-Chlorphenylessigsäure. Die Carbonsäure in der Tabelle wurden titrimetrisch nach der Zersetzung vom Peroxyd ermittelt und wir nehmen an die Carbonsäure als Benzoesäure auf Grund der grössere Beständigkeit von Benzoyloxy Radikal als die von Acetyloxy Radikal.⁵⁾

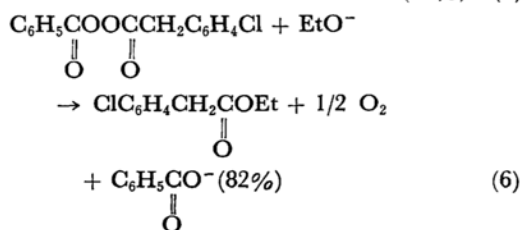
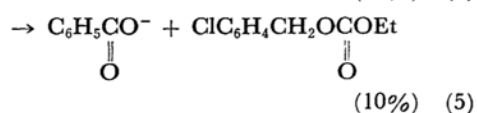
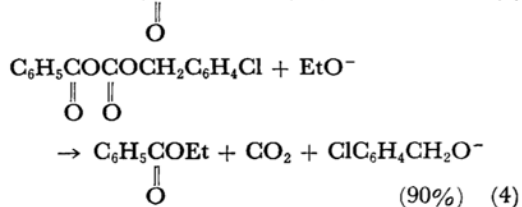
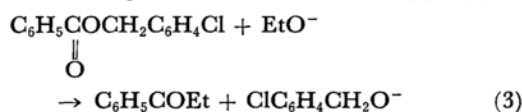
Das Reaktionsgemisch von Nr. 3 zeigte nach der Entfernung vom Peroxyd die IR-Banden bei 1800 und 1745/cm von *p*-Chlorbenzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid neben der 1725/cm Bande von Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester, und die Bestimmung von dem Kohlensäureanhydrid nach IR-Methode gab 16% Ausbeute. *p*-Chlorbenzylkohlensäurebenzoesäureanhydrid zerfällt thermisch bei Gaschromatographie in 90% Ausbeute in Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester und der Rest besteht aus Benzoesäure und Benzaldehyd, aber fast keinem *p*-Chlorbenzylalkohol (1).



Die Ausbeute von Benzoesäurebenzylester in der Tabelle wird um so mehr, je mehr Kohlensäureanhydrid bei der Gaschromatographie da ist. Kohlensäureanhydrid ist weiter sehr empfindlich gegen Carbonsäure so stark wie Benzoesäure,^{1,6)} und er zerfällt schon bei Zimmertemperatur allmählich in Kohlendioxyd, Benzylalkohol und Benzoesäureanhydrid (2).



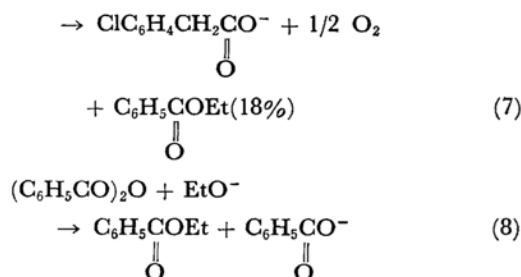
Wenn Benzoesäureanhydrid auch mal gebildet wird, kann man ihn leider nicht entfernen, ohne die anderen Produkte wie Estern oder Kohlensäureanhydrid zu beschädigen. Die IR-Bande von Benzoesäureanhydrid 1785/cm lagert sich sehr über die von 1800/cm von Kohlensäureanhydrid, wenn der letztere viel dabei ist. Wir haben deshalb versucht, das Reaktionsgemisch mit Äthylat bei 0° umzusetzen und die gebildeten Benzoat Anionen zur freien Benzoesäure zu überführen und sie nach der Methylierung mittels Diazomethans als Benzoesäuremethylester zu bestimmen. Die erhaltene Ausbeute von Benzoesäuremethylester bei Nr. 3, 38%, korrigiert man für Benzoesäureanhydrid nach den folgenden Blind-Reaktionen (3)–(8):



*1 Berechnet auf Grund des angesetzten Peroxyds.

5) L. Jaffe und E. J. Prosen, *J. Chem. Phys.*, **27**, 416 (1957); A. Yamamoto, N. Inamoto, N. Morikawa und O. Simamura, 19. Jahrestagung der Chem. Gesellschaft, Japan, April 1966. Vordruck III, 113.

6) T. B. Windolz, *J. Org. Chem.*, **23**, 2044 (1958).

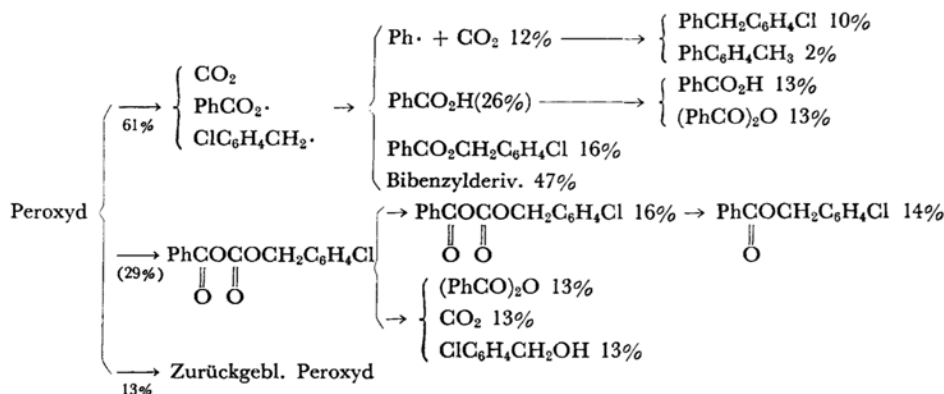


Man erhält 12.7%*2.

Die berechnete Menge von Benzoesäureanhydrid stimmt gut mit der Ausbeute *p*-Chlorbenzylalkohols, 14%, überein, dieser Alkohol kann nach der

Gleichung (2) entstehen.

Die Werte in der Tabelle, die direkt aus der Chromatographie usw. ermittelt wurden, muss man mit Rücksicht auf die Reaktionen (1) und (2) korrigieren, um die erste Stufe der Photolyse klar zu machen. Für Kohlendioxyd, z. B., erhält man $85 - 13 = 72\%$ nach Gleichung (2), weil etwa 13% Kohlendioxyd in der zweiten Stufe der Reaktion entstanden ist. In der Weise errechnet man für *p*-Chlorbenzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid 29% (=16+13 nach Gl. 2), für Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester 15.6%, und für Benzoesäure 26%. Auf Grund dieser korrigierten Werte kann man für die Photolyse Nr. 3 folgendes Schema mit einigen % Fehler zeichnen:



Kritischen Fehler findet man in der Bilanz der *p*-Chlorbenzyl Gruppe, ca. 15% zu viel. Die grössten Gründe dafür seien die fehlerhafte Bestimmung von Bibenzylderivaten, besonders der vom hohen Siedepunkt mit relativ flüchtigen inneren Standard bei Gaschromatographie.

Die Quantenausbeuten waren 0.49 bei Nr. 1 und 0.44 bei Nr. 3 und sie sind beide grösser als 0.25, die Walling und Gibian⁷⁾ bei der Benzophenon sensibilisierten Photolyse von Benzoylperoxyd erhielten.

Bei der Hochdruck Brenner Belichtung ist die Ergebnis fast genau so wie bei Niederdruck Brenner Belichtung und es ist noch zu früh den kleineren Unterschied der beiden Ergebnisse zu diskutieren.

Beschreibung der Versuche

Peroxyde. Benzoylphenylacetylperoxyd wurde nach der Angabe von Wieland und anderen⁸⁾ hergestellt. Schmp. 33.5–34°C, zers. Reinheit beträgt 95–97% nach Jodmetrie mit Natriumjodid-Aceton.

Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd wurde wie bei oben aus perbenzoesäurem Natrium und *p*-Chlorphenyl-

acetylchlorid bei –5––10°C in wässr. Aceton hergestellt und aus Toluol-*n*-Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 48–49°C, zers. Reinheit 93–95% nach Jodmetrie. Gef.: C, 61.94; H, 4.12%. Ber. für C₁₅H₁₁O₄Cl: C, 61.97; H, 3.81%. Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten in Benzol, $k_{ap}(20^\circ\text{C}) = 8.24 \times 10^{-5} \text{ Sek}^{-1}$ und $k_{ap}(30^\circ\text{C}) = 2.92 \times 10^{-4} \text{ Sek}^{-1}$, $E_a = 22.1 \text{ Kcal, Mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -4.2 \text{ cal, Grad}^{-1}, \text{ Mol}^{-1}$. Versuche zur Darstellung von Benzoyl-*p*-methoxyphenylacetylperoxyd wurden wie bei oben durchgeführt. Man erhält eine peroxydische kristalline Substanz bei –50°C, sie wurde aber ein Öl bei –10°C unter Kohlendioxyd Entwicklung. Aufarbeitung von einem Öl (Peroxyd Reinheit 16%) gab Benzoesäure-*p*-methoxybenzylester vom Schmp. 35–36°C. Er wurde durch Mischprobe mit der authentischen Verbindung⁹⁾ identifiziert.

***p*-Chlorbenzylkohlen säurebenzoesäureanhydrid.** Der Anhydride wurde nach der Methode von Tarbell und Longosz¹⁰⁾ aus Chlorameisensäure-*p*-chlorbenzylester und Benzoesäure in Gegenwart von Triäthylamin hergestellt. Farblose Nadeln vom Schmp. 40.5–41.5°C. Ausbeute 40%. Er hält länger bei 0°C. Gef.: C, 62.26; H, 4.22%. Ber. für C₁₅H₁₁O₄Cl: C, 61.97; H, 3.81%.

Belichtung. Ein Quecksilber Niederdruck Brenner von Rikoshia, UVL-1000 Q von 160W wurde unter

*2 Man rechnet folgendermassen: 38–13 (freie Carbonsäure)–16×0.1 (Kohlen säureanhydride)–13×0.82(zurückgebl. Peroxyd)=12.7

7) C. Walling und M. J. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3413 (1965).

8) H. Wieland, T. Ploetz und H. Indest, *Ann.*, **532**, 166 (1937).

9) M. Tiffeneau und K. Fuhrer, *Bull. soc. chim. France*, [4] **15**, 170 (1914).

10) D. S. Tarbell und E. J. Longosz, *J. Org. Chem.*, **24**, 774 (1959).

Luft-Kühlung verwendet und die Peroxyd-Lösung wurde von aussen bis zum -5 — -10°C gekühlt. Bei der Belichtung mit dem Hochdruck Brenner, H-400P von 400W von Toshiba, wurde die Peroxyd Lösung in einem 100 ccm Quarz Kolben gestellt und den Kolben hält man in einem Pyrexglas Dewar Gefäss von -5 — -10°C . Man Belichtet von aussen.

Aufarbeitung. Nach der Belichtung titriert man das zurückgebliebene Peroxyd jodmetrisch und zieht die Carbonsäure mit Carbonat Lösung aus. Die Carbonsäure methyliert man mit Diazomethane und bestimmt gaschromatographisch. Die Lösung von neutralen Produkten engt man unter vermindertem Druck ein und führt damit die IR- und gaschromatographische Bestimmungen. Zur Bestimmung von Carbonsäure titriert man das Reaktionsgemisch mit Bariumhydroxyd Lösung nach der Entfernung von zurückgebliebenem Peroxyd. Zur Bestimmung von Benzoesäureanhydrid versetzt man das Reaktionsgemisch mit Äthylat über Nacht bei 0°C und man verwandelt das gebildete Benzoat Anion über Benzoesäure in den Benzoesäuremethylester mittels Diazomethans, und untersucht den Methylester durch Gaschromatographie. Die Blindprobe des Versetzens von Äthylat mit *p*-Chlorbenzylkoholensäurebenzoesäureanhydride gab 10% Benzoesäuremethylester, mit Benzoyl-*p*-chlorphenylacetylperoxyd 82% Benzoesäuremethylester und 18% *p*-Chlorphenyllessigsäuremethylester, und mit Benzoesäureanhydride 100% Benzoesäuremethylester. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät von Hitachi EPI-S Typ mit 0.5 mm Zell durchgeführt. Die molaren Extinktionskoeffizienten waren für Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester 323 bei $1725/\text{cm}$ und für *p*-Chlorbenzylkoholensäurebenzoesäureanhydrid 371 bei $1745/\text{cm}$, jede im Bereich von 10^{-2} Mol/l.

Gaschromatographie erfolgte mit einem Gerät von Hitachi KGL-2A Typ und die Kolonne Bedingungen waren wie folgenden: a) Silicon DC 200 bei 176°C , 3 m

lang. He, 64.2 ccm/Min für Methylestern von Benzoesäure, Phenyllessigsäure und *p*-Chlorphenyllessigsäure, mit dem inneren Standard Essigsäurephenylester, b) Silicon DC 200 bei 206°C , 3 m lang. He, 85.6 ccm/Min für Diphenylmethan, *p*-Chlordiphenylmethan,¹¹⁾ Benzoesäurebenzylester, Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester vom Schmp. 56 — 57°C . Gef.: C, 68.01; H, 4.42%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$: C, 68.16; H, 4.49%, *p*-Chlorbibenzyl,¹²⁾ *p,p'*-Dichlorbibenzyl,¹³⁾ mit dem inneren Standard Dibenzyläther, c) Shimalite B-Apiezon L 25% bei 206°C , 7 m lang. He, 85.6 ccm/Min für Bibenzyl, *o*-, *m*- und *p*-Methyldiphenyle und *p*-Methyldiphenylmethan. Die Molverhältnisse von *o*-, *m*- und *p*-Methyldiphenyle waren 70 : 12 : 18. *p*-Methyldiphenylmethan kommt gleich nach dem grossen Signal von Bibenzyl und wir konnten die anderen isomeren Methyldiphenylmethane nicht bestimmen. Die Signale von Benzoesäurebenzylester und von *p*-Chlorbibenzyl stimmen vollkommen überein, so war es auch mit denen von Benzoesäure-*p*-chlorbenzylester und von *p,p'*-Dichlorbibenzyl. Folglich wurden die Mengen von Estern aus der Abnahme des Signales nach der Verseifung von Estern berechnet. Die oben erwähnten authentischen Verbindungen wurden nach den bekannten Methoden hergestellt.

Quantenausbeute: Die Ausbeute wurde nach der Methode von Parkar mit Kalium Eisen(III)trioxalat¹⁴⁾ bestimmt. Die Licht Intensität vom Niederdruck Brenner war 2.15×10^{19} Quanta/Min. Die Quantenausbeute der Photolyse Nr. 1 war 0.49 und die von Nr. 3 war 0.44.

11) J. B. Bernstein, J. S. Roth und W. T. Miller, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2312 (1948).

12) F. Bergmann, J. Weizman und D. Schapiro, *J. Org. Chem.*, **9**, 408 (1944).

13) R. Kade, *J. parakt. Chem.*, [2] **19**, 462 (1879).

14) C. A. Parkar, *Proc. Roy. Soc.*, **220A**, 104 (1953).