Monatshefte für Chemie 109, 89—97 (1978)

Monatshefte für Chemie

© by Springer-Verlag 1978

Zur katalytischen Reduktion aromatischer Stickstoffverbindungen und Diazene in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen

Von

Géza Avar und **Horst Kisch**

Institut für Strahlenchemie im Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. April 1977)

The Transition-Metal Catalysed Reduction of Aromatic Nitrogen Compounds and Diazenes

The $NaBH_4$ reduction of nitrosobenzene to hydrazobenzene/aniline $\approx$ 3 : 1, phenylhydroxylamine to aniline, azoxybenzene to hydrazobenzene, azobenzene to hydrazobenzene, and hydrazobenzene to aniline is catalysed by bis(dimethylglyoximato)cobalt compounds ("cobaloximes"), $CoCl_2$, and some other salts of transition metals. The $NaBH_4$—$CoCl_2$ system is a convenient and mild reducing agent which effects the reduction of e.g. *trans*-azobenzene to hydrazobenzene even at — 60 °C. The diazene configuration has no effect on the reduction of the N=N group; *cis*-fixed benzo[*c*]cinnoline is smoothly converted into 2.2′-diaminobiphenyl. Aliphatic diazenes like 2.3-diazanorbornene and *trans*-di-1-adamantyldiazene do not react.

Einleitung

Bei dem Versuch, die N=N-Bindung des Azobenzols durch das von *Schrauzer*[1] eingeführte „Supernucleophil" Cobaloxim(I) für Reaktionen mit organischen Molekülen zu aktivieren, beobachteten wir, daß dieser Kobaltkomplex die $NaBH_4$-Reduktion des Azobenzols zu Hydrazobenzol katalysiert. Ohne Katalysator wird Azobenzol von $NaBH_4$ nicht[2] und von $LiAlH_4$ nur sehr langsam reduziert[3].

Die katalytische Reduktion von aromatischen Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen ist schon längere Zeit bekannt, und eine ganze Reihe von Publikationen ist zu diesem Thema erschienen[4–14].

Da die Querverweise in vielen Fällen fehlen und einige Ergebnisse widersprüchlich sind, sollen hier die wichtigsten Arbeiten aufgezählt werden.

0026-9247/78/0109/0089/$ 01.80

In der grundlegenden Arbeit fand 1959 *Olah*[4], daß die $LiAlH_4$-Reduktion von Azobenzol und Nitrobenzol zu Hydrazobenzol durch katalytische Mengen von Übergangsmetallhalogeniden oder -oxiden ermöglicht wird. Zur gleichen Zeit beobachteten *Pesez* und *Burtin*[5], daß die Reduktion von Nitrobenzol mit KBH_4 bei Zugabe von Pd-, Pt- oder Cu-Salzen zum Anilin führt. Die Borhydrid-Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin katalysierten *Vlček* und *Rusina*[6] mit $Co(dipy)_3^{3+}$ (*dipy* = α,α'-Bipyridin), *Neilson* et al.[7] mit Pd/C, *Salmikova* und *Khidekel*[8] mit Pt und Cobaloxim, *Satoh* et al.[9] mit $CoCl_2$ und *Hill* et al.[10] mit Vitamin B_{12s}. *Egli*[11] berichtete über die Reduktion von aromatischen Halogeniden und Nitrilen mit $NaBH_4$ unter Katalyse von Übergangsmetallsalzen. *Abley*, *Jardine* und *McQuillin*[12] katalysierten die Reduktion des Azobenzols mit dem System $(py)_3RhCl_3$—$NaBH_4$ und *Bruce* et al.[13] setzten für die $LiAlH_4$-Reduktion des Azobenzols $[Rh(CO_2)Cl]_2$ als Katalysator ein. In beiden Fällen war das Hauptprodukt Hydrazobenzol.

Der direkte Anknüpfungspunkt für die vorliegende Arbeit ist die Publikation von *Green* und *Swinden*[14], welche über die kobaltkatalysierte $NaBH_4$-Reduktion von aromatischen Stickstoffverbindungen berichteten: Danach entsteht aus Hydrazobenzol oder Phenylhydroxylamin Anilin, aus Nitrosobenzol hauptsächlich Azoxybenzol und Azobenzol, aus Azoxybenzol Azobenzol; Azobenzol reagiert nicht.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen fanden wir, daß Azobenzol von $NaBH_4$ in methanolischer Lösung in Gegenwart von Chloro(pyridino)-cobaloxim oder Chloro(aquo)cobaloxim in einer schnellen Reaktion zu Hydrazobenzol reduziert wird. Noch wirksamer als diese Komplexe sind jedoch einfache Salze wie Kobalt(II)-chlorid oder Kobalt(II)-acetat. Dabei müssen die Kobaltsalze keineswegs im stöchiometrischen Verhältnis vorhanden sein; noch bei einem Verhältnis von Azobenzol: $CoCl_2 = 100 : 1$ erhielten wir eine vollständige Reduktion des Azobenzols. Allerdings muß ein großer Überschuß an $NaBH_4$ verwendet werden, um diese vollständige Reaktion zu erreichen, denn das Boranat entwickelt schon mit Methanol allein Wasserstoff. In der Regel wurde ein 5- bis 10facher Überschuß an $NaBH_4$, bezogen auf die Stickstoffverbindung, eingesetzt. Detaillierte Angaben zu dieser und allen anderen durchgeführten Reaktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Katalysatorwirkung ist nicht auf Kobaltsalze beschränkt, genauso wirken $NiCl_2$, $CuCl_2$, $Cu(acac)_2$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, WCl_6, $MoCl_5$, Ag_2O. Die Reaktionszeiten mit den letzten drei Verbindungen sind 3- bis 5fach länger. $CrCl_3$ und $ZnCl_2$ katalysierten die Reduktion nicht.

Bei Raumtemperatur ist die Reduktion von 1 g Azobenzol in methanolischer Lösung innerhalb von 30 Minuten abgeschlossen, auch bei 0 °C dauert sie nicht wesentlich länger. Sogar bei — 60 °C kann das Azobenzol innerhalb von 3 Stdn. reduziert werden, allerdings muß zum Ansprin-

Tabelle 1. $NaBH_4/CoCl_2$-*Reduktion aromatischer Stickstoffverbindungen*

Ausgangsverbindungen	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Produkte
Azobenzol (0,5 mMol)	Cobaloxim (0.4 mMol)	2 Stdn, 20° C, 1,1 mMol $NaBH_4$	Hydrazobenzol
Azobenzol (5,5 mMol)	$CoCl_2$ (0,4 mMol)	1 Stdn. 20° C, 50 mMol $NaBH_4$	Hydrazobenzol (95 %)
4,4′-Dimethylazobenzol (3 mMol)	$CoCl_2$ (0,7 mMol)	1 Stdn, 20° C, 27 mMol $NaBH_4$	p-Toluidin
4-Chlorazobenzol (3 mMol)	$CoCl_2$ (0,7 mMol)	1 Stdn, 20° C, 27 mMol $NaBH_4$	Anilin
Benzo[c]cinnolin (0,5 mMol)	$CoCl_2$ (0,4 mMol)	2 Stdn, 20° C, 15 mMol $NaBH_4$	2,2′-Diamino-biphenyl
Hydrazobenzol (1 mMol)	$CoCl_2$ (0,5 mMol)	3 Stdn. 20° C, 16 mMol $NaBH_4$	Anilin
Azoxybenzol (1 mMol)	$CoCl_2$ (0,1 mMol)	2 Stdn, 20° C, 5 mMol $NaBH_4$	Hydrazobenzol
Phenylhydroxylamin (0,9 mMol)	$CoCl_2$ (0,1 mMol)	2 Stdn, 20° C, 5 mMol $NaBH_4$	Anilin
Nitrosobenzol (0,9 mMol)	$CoCl_2$ (0,1 mMol)	1 Stdn, 20° C, 5 mMol $NaBH_4$	Hydrazobenzol (75 %), Anilin (25%)

gen der Reaktion auf etwa — 40 °C erwärmt werden. Die Ausbeute an Hydrazobenzol betrug bei einem größeren Ansatz, der unter Luftausschluß aufgearbeitet wurde, 95%.

An Stelle von Methanol kann man auch Äthanol oder Dimethylformamid als Lösungsmittel verwenden, allerdings verläuft dann die Reaktion etwas langsamer. Dagegen scheint Wasserzusatz die Reaktion zu beschleunigen. In einem Experiment wurde auch ein Zweiphasen-System aus Wasser/Toluol mit Erfolg eingesetzt.

Führt man die Reduktion mit einem noch größeren $NaBH_4$-Überschuß (10- bis 30fach) und bei höherer Temperatur (40—50 °C) durch, so erhält man neben Hydrazobenzol etwas Anilin; vollständig läuft die Reduktion zum Anilin ab, wenn man nach der Reduktion zum Hydrazobenzol erneut $NaBH_4$ zusetzt oder wenn man von reinem Hydrazobenzol ausgeht. Die gute Ausbeute an Hydrazobenzol bei der Reduktion des Azobenzols deutet allerdings darauf hin, daß die Weiterreduktion zum Anilin mindestens um den Faktor 20 langsamer ist.

Auch bei dem von *Olah*[4] verwendeten $LiAlH_4/CoCl_2$-System stellten wir fest, daß die Reduktion über die Stufe des Hydrazobenzols hinaus zum Anilin möglich ist, wenn man anstatt Diäthyläther ein Gemisch aus Äther/Äthanol als Lösungsmittel nimmt.

Durch Einführung von Methyl- oder Chlor-Substituenten in para-Stellung von Azobenzol scheint die Gesamtreduktion beschleunigt zu werden. Schon nach kurzen Reaktionszeiten findet man neben der Hydrazoverbindung das entsprechende Anilin. 4-Nitro-substituiertes Azobenzol wird zunächst an der Nitrogruppe angegriffen, dann erst wird die N=N-Bindung reduziert.

Die Substitution des Diazens mit aromatischen Resten ist für die Reduzierbarkeit in diesem System entscheidend, denn weder *trans*-Di-1-adamantyldiazen noch 2,3-Diazanorbornen reagieren unter vergleichbaren Bedingungen. Dagegen wird das *cis*-fixierte Benzo[*c*]cinnolin ebenso schnell wie *trans*-Azobenzol vollständig zu 2,2′-Diaminobiphenyl reduziert. Die Konfiguration des Diazens beeinflußt die Reduzierbarkeit der N=N-Gruppe also offensichtlich nicht.

Der charakteristische Substituenteneffekt wirft ein kritisches Licht auf die Verwendbarkeit der Komplexe aromatischer Diazene und Diazoniumsalze als Modellsubstanzen[15, 16] für Zwischenprodukte in der enzymatischen Reduktion von molekularem Stickstoff.

Um Aufschluß über die Art der Katalyse zu erhalten, versuchten wir zunächst, Cobaloxim(I) auf Azobenzol einwirken zu lassen, konnten aber dünnschichtchromatographisch weder Komplexverbindungen noch Reduktion feststellen. Dagegen wurde das Azobenzol in gewohnter Weise reduziert, wenn man Cobaloxim(I) oder zuvor mit $NaBH_4$ behandeltes $CoCl_2$ in Wasserstoffatmosphäre einsetzte.

Bei dem eigentlichen Katalysator handelt es sich wohl um eine Übergangsmetallverbindung niedriger Oxidationsstufe, die die Stickstoffverbindung und/oder den Wasserstoff durch Komplexbildung aktiviert. Bekannt ist, daß die Cobaloxime(I) in alkalischer Lösung Hydride bilden[17], andererseits bezeichnen verschiedene Autoren[18] den schwarzen Niederschlag, der bei der Reduktion von Metallsalzen mit $NaBH_4$ entsteht, als „Borid". Dieser schwarze Niederschlag tritt zwar bei den meisten unserer Reduktionen auf, ist jedoch in stark verdünnten Lösungen nicht mehr zu beobachten, obwohl auch in diesen die Reduktion des Azobenzols katalysiert wird. Genauere Aussagen über den Katalysator können wir auf Grund unserer Versuche nicht machen.

Azoxybenzol konnten *Green* und *Swinden* im System $NaBH_4/CoBr_2$ nur mit maximal 20% Ausbeute reduzieren. Als einziges Produkt stellten sie Azobenzol fest. Dagegen erhielten wir mit $CoCl_2/NaBH_4$ Hydrazobenzol mit etwa 90% Ausbeute.

Bei der Reduktion des Nitrosobenzols mit dem System $NaBH_4/CoCl_2$ in Methanol erhielten wir etwa 75% Hydrazobenzol und 25% Anilin. Das Verhältnis läßt sich durch mehrmalige $NaBH_4$-Zugabe zugunsten des Anilins verschieben. *Green* und *Swinden* gaben als Hauptprodukte Azoxybenzol und Azobenzol an. Diese Verbindungen haben wir unter unseren Reaktionsbedingungen nicht nachweisen können. Bestätigen konnten wir hingegen die Beobachtung der gleichen Autoren, daß Phenylhydroxylamin durch $NaBH_4$/Co-Salz zu Anilin reduziert wird.

Wahrscheinlich entsteht bei der Reduktion des Nitrosobenzols zunächst Phenylhydroxylamin. Dieses kann sich dann mit überschüssigem Nitrosobenzol zu Azoxybenzol kondensieren und zum Hydrazobenzol weiterreagieren oder aber direkt zum Anilin reduziert werden. Aus den Ausbeuten kann man schließen, daß die Kondensation erheblich schneller ist.

In einigen Vorversuchen wurde geprüft, wie sich das System $CoCl_2/NaBH_4$/Methanol gegen Heterocyclen und Alkine verhält. Pyridin wird langsam zum Piperidin reduziert. Diphenylacetylen reagiert nicht, Phenylacetylen oligomerisiert sich und man erhält mit etwa 25% Ausbeute ein Gemisch von Diphenylbutadien und Triphenylbenzol.

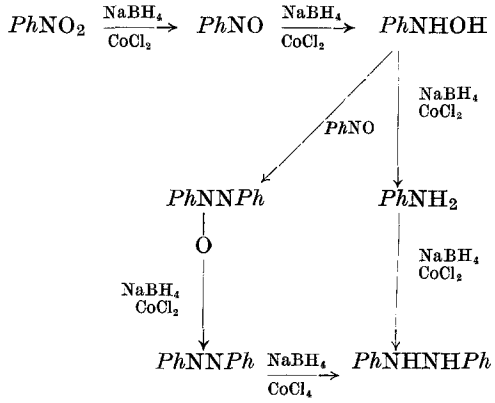
Zusammenfassend können wir feststellen, daß die ganze Reduktionskette von Nitrobenzol bis zum Anilin durch $CoCl_2$ und andere Übergangsmetallsalze katalysiert wird. Ein Überblick gibt das Schema 1.

Der langsamste Reaktionsschritt ist die Reduktion des Hydrazobenzols, das bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen (geringer Überschuß an $NaBH_4$, Raumtemperatur) in reiner Form erhalten werden kann.

Der Vorteil des Systems $CoCl_2/NaBH_4$ besteht in der Einfachheit

des Katalysators. Wie aus der Einleitung ersichtlich ist, verwendeten verschiedene Autoren zum gleichen Zweck weit kompliziertere und teurere Verbindungen. Außerdem kann unter sehr schonenden Bedingungen, bei Raumtemperatur oder darunter, und im Gegensatz zum $LiAlH_4$ in wäßriger oder alkoholischer Lösung gearbeitet werden.

Schema



Herrn *U. Pieper* danken wir für die experimentelle Mitarbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden auf folgenden Geräten aufgenommen: ^{1}H-NMR: Varian A 60 A, IR: Perkin-Elmer 621, MS: MAT CH 5. Die Dünnschichtchromatographie (*DC*) erfolgte auf Fertigplatten (Merck F 254) mit Benzol/Hexan oder Benzol/Essigester als Eluierungsmitteln. Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen (Hydrazobenzol, Phenylhydroxylamin) wurden unter Argon durchgeführt.

Azobenzol + $NaBH_4$ + *Chloro(pyridino)cobaloxim(III)*

200 mg (0,37 mMol) Chloro(pyridino)cobaloxim wurden in einem Gemisch von 15 ml Methanol und 5 ml H_2O mit 20 mg (0,53 mMol) $NaBH_4$ versetzt. Sofort trat heftige Gasentwicklung ein, und die Lösung färbte sich dunkel. Nach der Zugabe von 98 mg (0,54 mMol) Azobenzol wurden noch einmal 20 mg $NaBH_4$ zugesetzt. Nach 2 Stdn. hatte sich das Azobenzol vollständig (*DC*) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde eingedampft, der Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man farblose Kristalle, die nach Schmp. und IR-Spektrum als Hydrazobenzol identifiziert wurden.

Der Versuch mit Chloro(aquo)cobaloxim(III) führte zu dem gleichen Ergebnis.

Azobenzol + $NaBH_4$ + $CoCl_2$ *(oder andere Metallsalze)*

1,0 g (5,5 mMol) Azobenzol und 0,05 g (0,4 mMol) $CoCl_2$ wurden in 100 ml Methanol gelöst. Bei Raumtemp. wurden 1,0 g (26,5 mMol) $NaBH_4$ zugesetzt, worauf sofort heftige Gasentwicklung einsetzte. Nach 30 Min. wurden zur Vervollständigung der Reaktion weitere 0,5 g $NaBH_4$ zugegeben und 30 Min. bei Raumtemp. weitergerührt. Dann setzte man 50 ml H_2O und 100 ml CH_2Cl_2 zu, trocknete die org. Phase und dampfte sie ein. Man erhielt 0,96 g (5,22 mMol; 95%) Hydrazobenzol, Schmp. 122 °C. Setzte man vor der Aufarbeitung weitere 0,5 g $NaBH_4$ zu, so konnte man durch *DC* und IR eine teilweise Reduktion zum Anilin nachweisen.

In einem anderen Versuch, in dem im Zweiphasensystem Toluol/Wasser gearbeitet wurde, konnte nach 6 Stdn. bei guter Rührung die vollständige Reduktion von 0,2 g Azobenzol zu Hydrazobenzol nachgewiesen werden (*DC*).

Wie das Azobenzol wurden auch (3 mMol) 4,4′-Dimethylazobenzol (mit 0,7 mMol $CoCl_2$ und 27 mMol $NaBH_4$), 4-Chlorazobenzol und 4,4′-Dinitroazobenzol umgesetzt. Die entstehenden Amine wurden in Substanz isoliert und durch IR und Schmp. identifiziert.

Pyridin und Phenylacetylen wurden unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Beim Pyridin war die Reaktionsdauer 24 Stdn., das Piperidin (etwa 10%) wurde im ^{1}H-NMR der eingeengten Reaktionslösung [τ (NH) = 2,17; τ (CH_2) = 1,67; 2,59, $CDCl_3$] nachgewiesen. Das Triphenylbenzol und das Diphenylbutadien aus der Reaktion des Phenylacetylens wurden nach 6 Stdn. Reaktionsdauer durch Chromatographie an SiO_2 isoliert (Elutionsmittel: Benzol) und durch ihr Massenspektrum (m/e = 306 und m/e = 206) identifiziert.

Unter den gleichen Bedingungen wurde auch die Reduktion von 1,2-Diadamantyl-diazen[19], Diazanorbornen[20] und Benzo[*c*]cinnolin[21] versucht. Während bei den ersten beiden Verbindungen keine Reaktion festgestellt werden konnte — die IR-Spektren waren nach 24 Stdn. Reaktionsdauer bei Raumtemp. unverändert —, konnten 0,12 g Benzocinnolin innerhalb von 4 Stdn. vollständig zu 2,2′-Diamino-biphenyl reduziert werden (IR: ν_{N-H} = 3390 und 3480 cm^{-1}; MS: m/e 184 (M^+), m/e 167 ($M^+ - NH_3$).

Hydrazobenzol + $NaBH_4$ + $CoCl_2$

Eine Lösung von 0,21 g (1,14 mMol) Hydrazobenzol und 0,06 g (0,46 mMol) $CoCl_2$ in 20 ml Methanol wurde mit 0,2 g (5,3 mMol) $NaBH_4$ versetzt. Die Lösung erwärmte sich unter Schwarzfärbung auf etwa 50 °C. Nach 1 Stde. waren etwa ¼ des Hydrazobenzols umgesetzt (abgeschätzt aus *DC*). Es wurden noch zweimal je 0,2 g $NaBH_4$ zugesetzt, nach insgesamt 3stdg. Reaktionsdauer war das Hydrazobenzol vollständig reduziert. Einziges Reaktionsprodukt war Anilin (*DC*, IR).

Azobenzol + $NaBH_4$ + $CoCl_2$ *in* H_2*-Atmosphäre*

20 mg (0,15 mMol) $CoCl_2$ wurden in 15 ml Methanol und 5 ml Wasser gelöst und mit 200 mg (5,3 mMol) $NaBH_4$ versetzt. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wurde überschüssiges Boranat mit Aceton zerstört. Nach der Zugabe von 100 mg (0,66 mMol) Azobenzol wurde die Argon-Atmosphäre durch Wasserstoff ersetzt und bei Raumtemp. 5 Stdn. gerührt. IR und *DC* zeigten die Reduktion zum Hydrazobenzol an.

Azoxybenzol + $NaBH_4$ + $CoCl_2$

198 mg (1,0 mMol) Azoxybenzol wurden in Gegenwart von 20 mg (0,15 mMol) $CoCl_2$ in 15 ml Methanol mit 200 mg (5,3 mMol) $NaBH_4$ reduziert und wie oben aufgearbeitet. IR und *DC* zeigten als einziges Produkt Hydrazobenzol.

Phenylhydroxylamin + $NaBH_4$ + $CoCl_2$

20 mg (0,15 mMol) $CoCl_2$ wurden in einem Gemisch von 10 ml Methanol und 2 ml Wasser gelöst und mit 200 mg (5,3 mMol) $NaBH_4$ versetzt. Nach dem Abklingen der Reaktion wurden 100 mg (0,9 mMol) Phenylhydroxylamin zugegeben. Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp. hatte quantitative Umsetzung zu Anilin stattgefunden.

Nitrosobenzol + $NaBH_4$ + $CoCl_2$

200 mg (5,29 mMol) $NaBH_4$ wurden zu der Lösung von 20 mg (0,15 mMol) $CoCl_2$ in 15 ml Methanol gegeben. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wurden 100 mg (0,93 mMol) Nitrosobenzol hinzugefügt. Man rührte 30 Min. bei Raumtemp. und engte dann die Lösung im Vak. zur Trockne ein. Der schwarze Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert. Die Hexanlösung enthielt nach *DC* und IR Hydrazobenzol und Anilin im Verhältnis 3 : 1.

Literatur

[1] *G. N. Schrauzer*, Angew. Chem. **88**, 465 (1976); s. auch dort zitierte Literatur.
[2] *N. G. Gaylord*, Reduction with complex metal hydrides. New York: Interscience. 1956.
[3] *F. Bohlmann*, Chem. Ber. **85**, 390 (1952).
[4] *G. A. Olah*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3165 (1959).
[5] *M. Pesez* und *J. F. Burtin*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1949**, 1996.
[6] *A. A. Vlček* und *A. Rusina*, Proc. Chem. Soc. **1961**, 161.
[7] *T. Neilson, H. C. S. Wood*, and *A. G. Wylie*, J. Chem. Soc. **1962**, 371.
[8] *E. N. Sal'nikova* und *M. L. Khidelel'*, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1967**, 223.
[9] *T. Satoh* und *S. Suzuki*, Tetrahedron Lett. **1969**, 4555.
[10] *A. E. Brearley, H. Gott, H. A. O. Hill, M. O'Riordan, J. M. Pratt* und *R. J. P. Williams*, J. Chem. Soc. **A 1971**, 612.
[11] *R. A. Egli*, Helv. Chim. Acta **51**, 2090 (1968).
[12] *P. Abley, I. Jardine* und *F. J. McQuillin*, J. Chem. Soc. **C 1971**, 840.
[13] *M. I. Bruce, B. L. Goodall, M. Z. Ibqual* und *F. G. A. Stone*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 661.
[14] *M. Green* und *G. Swinden*, Inorg. Chim. Acta **5**, 49 (1971).
[15] *G. W. Parshall*, J. Amer. Chem. **89**, 1822 (1967).
[16] *A. B. Gilchrist, G. W. Rayner-Canham* und *D. Sutton*, Nature **235**, 42 (1972).
[17] *G. N. Schrauzer* und *R. J. Windgassen*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1999 (1967).
[18] a) *R. Paul, P. Buisson* und *N. Joseph*, C. R. hebd. Sé. Acad. Sci. **232**, 627 (1951); b) *H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra* und *E. K. Hyde*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 215 (1953).

[19] *H. Stetter* und *E. Smulders*, Chem. Ber. **104**, 917 (1971).
[20] *P. G. Gassman* und *K. T. Mansfield*, Organ. Synth. **49**, 1 (1969).
[21] *R. E. Evans*, J. Chem. Educ. **48**, 768 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Kisch
Institut für Strahlenchemie im
Max Planck-Institut
für Kohlenforschung
Stiftstraße 34-36
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
Bundesrepublik Deutschland