

Naphthalinkern nicht beschrieben werden. Die Regressionsgerade der Fig. 1 wurde deshalb ohne Berücksichtigung dieser Protonen (■, ▲ bzw. ● bedeutet *peri*-Stellung zu CF_3 , OH bzw. NH_2) berechnet zu

$$q_{\mu} = 0,1058 \cdot \Delta\delta + 1,0202.$$

Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,935, die mittlere Abweichung der experimentellen Werte von der berechneten Geraden beträgt 0,12 ppm.

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass die chemischen Verschiebungen der Protonen in *peri*-Stellung zu einem Substituenten (■, ▲ und ●) von der Regression zum Teil eine deutliche Abweichung aufweisen. Diese ist für jeden Substituenten annähernd konstant und erlaubt eine Abschätzung des zusätzlichen Einflusses der *periständigen* Substituenten. Die Korrekturen, die nötig sind, um diese Werte in die Regression einzubeziehen, betragen $-0,26$, $-0,53$ bzw. $-0,11$ ppm für CF_3 (■), OH (▲) bzw. NH_2 (●). Es sei darauf hingewiesen, dass eine entsprechende, zusätzliche Korrektur bei den Protonen in *ortho*-Stellung zu einem Substituenten sich im Rahmen dieses Modells nicht als notwendig erweist.

Experimentelles. – Die Kernresonanzspektren wurden mit einem *Varian* HA-100 D-Spektrometer aufgenommen. Es wurden Lösungen von ca. 30 mg Probe in 0,5 ml Deuteriochloroform verwendet. Die Protonenspektren wurden mit Tetramethylsilan, die Fluorspektren mit 1,1-Difluortetrachloräthan als innere Referenz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Fluorsignale, die bei tieferem Feld als die Referenz erscheinen, wurden mit negativen Vorzeichen angegeben.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des *Schweizerischen Nationalfonds*. Der Firma *CIBA-GEIGY AG* (Basel) danken wir für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Seiler & J. Wirz, *Helv.* 56, 2693 (1972).
 [2] M. Tichý & R. Zahradník, *J. phys. Chemistry* 73, 534 (1969).

275. Die Photochemie von Diazo-dibenzoylmethan Eine wellenlängen- und temperaturabhängige Photoreaktion

von N. Baumann

Forschungsabteilung der CIBA-GEIGY, Photochemie AG, Fribourg

(3. VII. 72)

Summary. Diazo-dibenzoylmethane I undergoes two primary photochemical processes leading to α -phenyl- α -benzoyl-methane II and dibenzoylmethane III. The formation of II is related to the lowest excited singlet state of I and the formation of III is related to the lowest excited triplet state of I. The quantum yields of both processes (Φ_{II} , Φ_{III}) are strongly wavelength dependent. It is unambiguously demonstrated, that the population of the two excited states depends on the energy of the exciting light, thus causing a wavelength effect. There is shown to be an activation barrier controlling the rate of intersystem crossing from the S_1 to the T_1 level of I.

Wellenlängenabhängige Photoreaktionen in Lösung sind in letzter Zeit des öfters beschrieben worden¹⁾. Das Phänomen wird häufig durch chemische Desaktivierungsschritte, welche aus höher angeregten Singulett- [2] oder Triplettzuständen [3] heraus erfolgen, hervorgerufen. Dieser gegenüber der internen Rückkehr in den niedrigst angeregten Zustand einer Multiplizität oft erfolgreiche Desaktivierungsschritt äussert sich immer in Quantenausbeuten, welche von der Energie des absorbierten Lichtes abhängig sind.

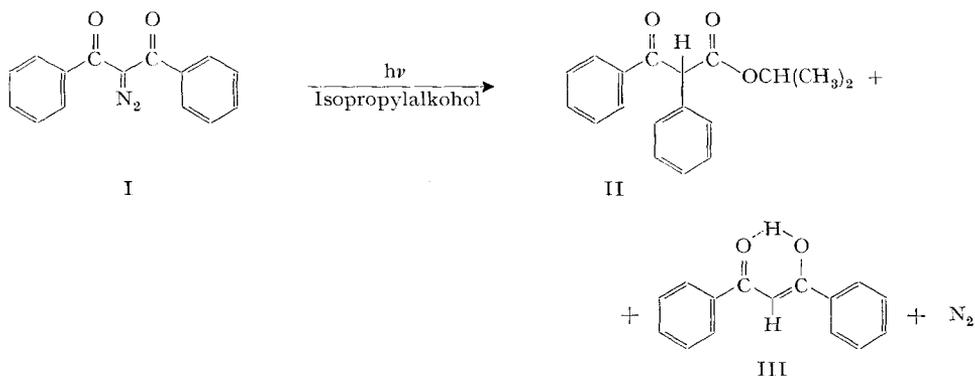
Kürzlich wurde von *Michl* experimentell und rechnerisch gezeigt, dass zusätzliche Energieschranken bei der Desaktivierung einer angeregten Molekel von Bedeutung sein können [4]. Derselbe Autor weist auch auf das mögliche Vorhandensein solcher Schranken in S-T-Übergängen von Molekeln mit tiefliegenden $n-\pi^*$ -Niveaus hin.

Unsere Untersuchung der photochemischen Zersetzung von Diazo-dibenzoylmethan zeigte, dass sich dessen wellenlängen- und temperaturabhängige Photoreaktion auf eine Aktivierungsschwelle im S_1-T_1 -Übergang zurückführen lässt²⁾.

Resultate

Produktbildung. Diazo-dibenzoylmethan I wurde monochromatisch bei 366 nm, 313 nm und 254 nm belichtet. Dies entspricht im wesentlichen der Anregung des $n-\pi^*$ (366 nm) und des $\pi-\pi^*$ (313 nm, 254 nm) Überganges. Die Bestrahlung in Isopropylalkohol unter Ausschluss von Sauerstoff führt in über 95proz. Ausbeuten zu α -Benzoyl- α -phenyl-essigsäureisopropylester II und Dibenzoylmethan III (Schema I). Daneben entsteht in ausserordentlich kleinen Mengen ein nicht identifiziertes Nebenprodukt. Die Strukturbeweise erfolgten auf spektroskopischem Wege (siehe exp. Teil) und bei III durch zusätzlichen chemischen Vergleich. Dibenzoylmethan III liegt in Isopropylalkohol völlig in der Enolform vor (z.B. bewirken Zugaben von Triäthylamin keinerlei spektrale Verschiebung im UV.-Spektrum) und bildet das einzige Pro-

Schema I



dukt, welches mit hoher Extinktion längerwellig als das Ausgangsmaterial absorbiert. Die photochemische Bildung von III lässt sich daher leicht spektralphotometrisch verfolgen. Die Photolyse verläuft bei kleinen Umsätzen (10–15%) durch einen isosbe-

¹⁾ Übersicht siehe [1].

²⁾ Ein Hinweis auf die wellenlängenabhängige Zersetzung von Diazo-Verbindungen befindet sich in [5].

stischen Punkt (Fig. 1), welcher eine leichte Verschiebung je nach Art der gewählten Anregungswellenlänge erfährt.

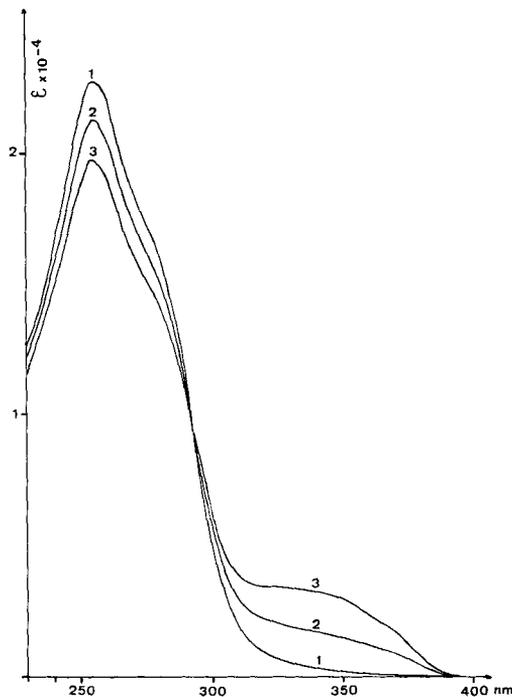


Fig. 1. *Spektraler Verlauf der Photolyse bei 313 nm*

1: Diazo-dibenzoylmethan I
2 und 3: nach Zeitintervallen

Das Verhältnis der Produkte III und II war von der gewählten Anregungswellenlänge λ und der Temperatur abhängig, was sich wie bereits angetönt in der Verschiebung des isobestischen Punktes bemerkbar machte. Die Belichtung bei 77°K durch ein Pyrexfilter und nachträglichem Auftauen der Matrix lieferte fast ausschliesslich II (Tab. 1).

Tabelle 1. *Produktverhältnis III:II als Fn (Anregungswellenlänge λ , T)*

	III:II
366 nm ^{a)} b) c)	1:0,80
313 nm ^{a)} b) c)	1:0,31
254 nm ^{a)} b) c)	1:0,17 ₃
Pyrex ^{d)} e)	1:20

a) Mittelwert aus 3 Messungen $\pm 5\%$. b) Absorbierte Quanten: 2×10^{-8} Einstein.
c) T = 297°K. d) T = 77°K. e) $\pm 10\%$.

Quantenausbeuten. Die Quantenausbeute der photochemischen Bildung von Dibenzoylmethan III (Φ_{III}) erwies sich als stark von der Energie des gewählten Lichtes

und der Temperatur abhängig. Die kleinste Quantenausbeute und der grösste Temperatureffekt wurden bei 366 nm gemessen. Dagegen war auf die beiden bei kürzeren Wellenlängen erhaltenen Werte bei den gewählten Temperaturen ein nur geringer Temperatureffekt feststellbar (Tab. 2). Φ_{III} war unabhängig von der gewählten Lichtintensität.

Tabelle 2. Φ_{III} als F_n (Anregungswellenlänge λ , T)^{a)}

λ	Φ_{III}	
	T = 297°K	T = 233°K
366 nm	0,095	0,057
313 nm	0,18	0,17
254 nm	0,22	0,21

a) Mittelwert aus 3 Messungen $\pm 5\%$.

Die Triplettsensibilisierte Zersetzung von I. Michlers Keton ($E_r = 61$ Kcal/Mol [6]) und Fluoranthren ($E_r = 52,7$ Kcal/Mol [7]) sensibilisierten die Zersetzung von Diazo-dibenzoylmethan I. Es wurde beinahe ausschliesslich Dibenzoylmethan III gebildet. Das Verhältnis III:II war in beiden Fällen $\geq 19:1$.

Donor (Triplettsensibilisator)- und Akzeptorkonzentration (I) wurden so gewählt, dass mehr als 95% des einfallenden Lichtes (366 nm) vom Sensibilisator absorbiert wurde und Singulett-Energietransfer auszuschliessen war.

Sauerstoff unter Atmosphärendruck wirkte als Löscher. Er verminderte in den gemessenen aktinischen Bereichen die Quantenausbeute der Bildung von III um 42%. Obwohl in der dünn-schichtchromatographischen Produktanalyse kein neues Produkt gefunden wurde, ist Sauerstoff als chemischer Löscher nicht auszuschliessen.

Photolyse in Äthanol und Methanol. Die Photolyse in den beiden Lösungsmitteln bei verschiedenen Wellenlängen und 77°K ergaben qualitativ dieselben Ergebnisse. Ebenso führte die Triplettsensibilisierte Zersetzung von I fast ausschliesslich zur Bildung von III³⁾.

Diskussion

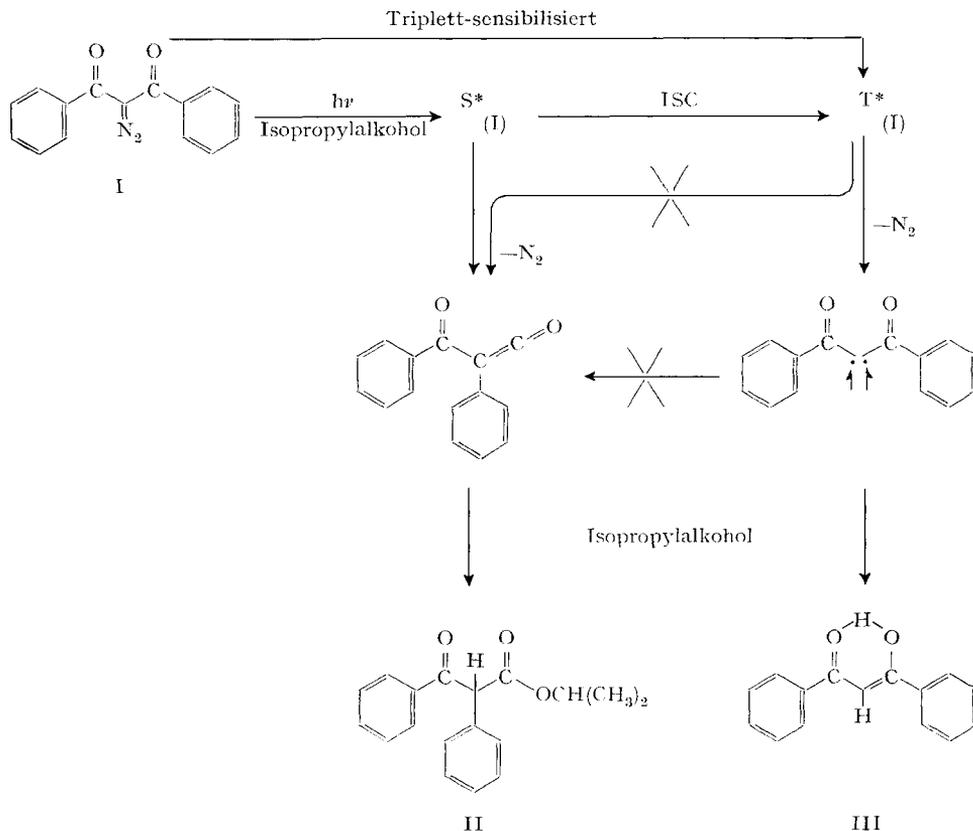
Die Photochemie von Diazocarbonylverbindungen war schon Gegenstand einer Reihe von Arbeiten [5] [8]. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse weisen auf die Bildung eines Singulett- oder Triplet-Ketocarbens im Grundzustand hin. Das durch Abspaltung von Stickstoff erhaltene Carben geht eine Reihe von Folgereaktionen ein, welche charakteristisch für dessen Multiplizität sind [9]. Genaue Untersuchungen an α -Diazoacetophenon und Azibenzil zeigten, dass für die Reduktion und Einschieberreaktion ausschliesslich das Triplet-Ketocarben und für die Wolff-Umlagerung ausschliesslich das Singulett-Ketocarben verantwortlich sein muss [8b, c]. Allerdings ist zu beachten, dass die Wolff-Umlagerung auch über einen konzertierten Mechanismus verlaufen kann [8c].

Die Photolyse von Diazo-dibenzoylmethan liefert im wesentlichen die beiden Produkte, welche man als Folgeprodukte des Singulett- und Triplet-Ketocarbens er-

³⁾ Die von Kirmse & Horner spektralphotometrisch ermittelte Quantenausbeute der Zersetzung von I in Methanol ($\Phi = 0,31$) [5] dürfte nicht richtig sein, da die Messung ohne Berücksichtigung der Entstehung von III erfolgte.

warten würde. Das Triplettensensibilisator-Experiment und der Einfluss von Sauerstoff ($^3\Sigma \rightarrow ^1\Delta$, $\Delta E = 22$ Kcal/Mol [10]) auf Φ_{III} weisen darauf hin, dass die Bildung von Dibenzoylmethan III über den Triplett-Zustand von Diazo-dibenzoylmethan I erfolgt. Die Annahme, dass bei der direkten Bestrahlung die Bildung von II ein angeregtes Singulett und die Bildung von III ein angeregtes Triplett-Diazo-dibenzoylmethan I voraussetzt, ist deshalb berechtigt (Schema II).

Schema II. Produktbildung aus angeregtem Diazo-dibenzoylmethan I



Die quantitative Bestimmung der Produkte II und III führt somit zur quantitativen Erfassung der Singulett- und Triplett-Reaktivität von I.

Die Quantenausbeute der Bildung von II (Φ_{II}) lässt sich durch die Kenntnis von Φ_{III} (Tab. 2) und dem dazugehörigen Produktverhältnis (Tab. 1) berechnen (Gl. 1). In Tab. 3 sind die so ermittelten Werte aufgeführt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Φ_{II} ebenfalls von der Energie des eingestrahlichten Lichtes abhängt, jedoch im Gegensatz zu Φ_{III} mit kürzerem Anregungslicht kleiner wird.

$$\Phi_{\text{II}} = \frac{[\text{II}]}{[\text{III}]} \times \Phi_{\text{III}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Tabelle 3. Φ_{II} als F_n (Anregungswellenlänge λ)

λ	Φ_{II} T = 297 °K
366 nm	0,076
313 nm	0,056
254 nm	0,038

Um die offenbar gegenseitige Beeinflussung der Quantenausbeuten Φ_{II} und Φ_{III} zu verstehen, müssen wir den Gesamtprozess bei den verschiedenen Anregungswellenlängen betrachten. Dieser lässt sich durch Gleichung 2 ausdrücken.

$$\Phi_{total} = \Phi_{II} \times (q + 1) + \Phi_{III} \times (y + 1) = 1 \quad (Gl. 2)$$

q = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Singulett-Zustandes von I (internal conversion).

Φ_{II} : Quantenausbeute der Bildung von II.

y = Faktor zur Berücksichtigung der physikalischen strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Triplett-Zustandes von I (internal conversion).

Φ_{III} : Quantenausbeute der Bildung von III.

Da im angeregten Diazo-dibenzoylmethan I weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz auftreten, sind die Faktoren q und y ein Mass für die Geschwindigkeit des strahlungslosen Zerfalls (internal conversion) eines angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustandes relativ zu den entsprechenden Geschwindigkeiten der chemischen Reaktionen (Gl. 3 und 4) aus den entsprechenden Niveaus.

$$S_1(I) : \frac{k \text{ chem. Desaktivierung}}{k_1 \text{ strahlungsloser Zerfall}^4)} = \frac{1}{q} \quad (Gl. 3)$$

$$T_1(I) : \frac{k_2 \text{ chem. Desaktivierung}}{k_3 \text{ strahlungsloser Zerfall}} = \frac{1}{y} \quad (Gl. 4)$$

Die Faktoren q und y wurden so gesucht, dass Gl. 2 für alle Anregungswellenlängen möglichst gut erfüllt ist. Eine vernünftige Übereinstimmung wurde mit q = 8,5 und y = 1,8₃ erhalten (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4. q + 1 und y + 1 aus Gl. 2 als F_n (Anregungswellenlänge λ)

λ	Φ_{II}	q + 1	Φ_{III}	y + 1	Φ_{total}
366 nm	0,076	9,5	0,095	2,8 ₃	0,99
313 nm	0,056	9,5	0,18	2,8 ₃	1,04
254 nm	0,038	9,5	0,22	2,8 ₃	0,98

Die Tatsache, dass q bzw. y für die 3 Anregungswellenlängen identisch ist und die Gesamtquantenausbeute Φ_{total} nicht signifikant von 1 abweicht, berechtigt zur Annahme, dass die Produktbildung aus dem tiefsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität heraus erfolgt.

4) Physikalische, strahlungslose Desaktivierung.

Quantitative Werte für die Population des S_1 - und T_1 -Niveaus können aus dem Produkt $\Phi_{II} \times q$ und $\Phi_{III} \times y$ ermittelt werden (Tab. 5). Es zeigt sich dabei eindeutig, dass der auf Φ_{II} und Φ_{III} beobachtete Wellenlängeneffekt sich auf eine unterschiedliche Population des S_1 - und T_1 -Niveaus in Funktion der gewählten Anregungswellenlänge zurückführen lässt.

Tabelle 5. Population des S_1 - und T_1 -Niveaus von I als F_n (Anregungswellenlänge λ)

λ	S_1 in %	T_1 in %
366 nm	72	27
313 nm	~50	~50
254 nm	36	63

Unter Berücksichtigung des Sensibilisator-Experimentes können wir prinzipiell zwei Mechanismen aufführen, welche die von uns beobachtete wellenlängenabhängige Population des S_1 - und T_1 -Zustandes von I bewirken:

1. Aus einem höher angeregten Singulett z. B. S_2 findet «Intersystem crossing» zu T_2 statt, welches seinerseits die Population von T_1 bewirkt.

2. Es besteht eine Aktivierungsschwelle im $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang.

Die gemessenen Temperatureinflüsse auf Φ_{III} (Tab. 2) erlauben es zwischen den beiden Alternativen zu unterscheiden⁵⁾. Das heisst, wäre Mechanismus 1 operativ, so sollte kein Temperatureffekt auf die Bildung von III feststellbar sein. Es besteht somit eine Aktivierungsbarriere im $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang, welche die Population von S_1 und T_1 in Abhängigkeit der Anregungsenergie beeinflusst. Dass die Bildung von III bei der Bestrahlung durch Pyrex bei 77°K drastisch zugunsten von II reduziert wird (Tab. 1), ist ein weiterer Hinweis auf die Gültigkeit von Mechanismus 2.

Die Grössenordnung dieser Schwelle scheint einige Kcal/Mol zu betragen. Dies folgt aus der Feststellung, dass bei kürzeren Anregungswellenlängen (313 nm und 254 nm) keine merkliche Beeinflussung von Φ_{III} in den beiden gemessenen Temperaturbereichen (297°K und 233°K) erfolgt. Die zusätzliche Energie von 13 Kcal/Mol, die das Diazo-dibenzoylmethan I durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 313 nm gegenüber 366 nm erhält, genügt offenbar, den Temperatureinfluss auf die Aktivierungsschwelle im $S_1 \rightarrow T_1$ -Übergang zu kompensieren⁶⁾.

Herrn Dr. R. Hagen sei an dieser Stelle für wertvolle Anregungen gedankt. Für Analysen und NMR.-Spektren danke ich dem analytischen Laboratorium der Ciba-Geigy Photochemie AG (Ltg. Dr. H. Giacobbo).

Experimenteller Teil

Edukt und Produkte. - Diazo-dibenzoylmethan I wurde nach der Methode von Regitz synthetisiert [12].

α -Benzoyl- α -phenyl-essigsäureisopropylester II. - Smp.: 89° (unkorr.). NMR. ($CDCl_3$, δ , TMS als interner Standard): gem. Methyl 1,22, d; Isopropyl-Methin-H 5,1, q; Phenyl-COCO-Methin-H 5,58, s; Aromaten: 7 und 7,55; IR. ($CHCl_3$): Ester-CO 1738 cm^{-1} ; Keton-CO 1680 cm^{-1} ; UV.

⁵⁾ Eine mögliche Aktivierungsschwelle im S_1 - oder T_1 -Niveau von I, welche direkt die Produktbildung von II bzw. III beeinflussen könnte, kann anhand der Temperatureffekte und Produktverhältnisse ausgeschlossen werden.

⁶⁾ Die Photolyse von *cis*- und *trans*-3,4-Dimethyl-*A*¹-pyrazolin weist auf einen ähnlichen Mechanismus hin, da die Bildung von Triplett-Biradikalen bei der Bestrahlung mit kürzeren Wellenlängen zunimmt [11].

(Isopropylalkohol): 246 nm (ϵ : 13120); 293 nm (S) (ϵ : 1530); (Äther) 241 nm (ϵ : 12500); 290 nm (ϵ : 1600).

$C_{18}H_{18}O_3$ Ber. C 76,57 H 6,43% Gef. C 76,70 H 6,5%

Dibenzoylmethan III. – Ist identisch in allen physikalischen Eigenschaften mit dem käuflichen Produkt (Fluka). UV. (Isopropylalkohol): 252 nm (ϵ : 9010); 343 nm (ϵ : 23950); 370 nm (S) (ϵ : 11810); (Äther): 250 nm (ϵ : 9100); 347 nm (ϵ : 23800); 370 nm (S) (ϵ : 9300).

Produktverhältnis. – Nach dem Belichten durch die entsprechenden Filter (siehe nächsten Abschnitt) wurden die Proben von Isopropylalkohol befreit, in wenig Chloroform aufgenommen und mittels DC. aufgetrennt (SiO₂, Benzol). Die beiden Flecken von II und III liessen sich direkt mit Äther in eine UV.-Küvette eluieren und spektralphotometrisch vermessen. Da III längerwellig als II absorbiert, ist das Konzentrationsverhältnis der beiden Produkte leicht zu bestimmen (Konzentrationen, siehe nächsten Abschnitt).

Quantenausbeuten. – Das Entstehen von III wurde spektralphotometrisch bei 370 nm auf einem Cary 15 verfolgt. Als Belichtungsquelle diente eine Osram 200 Watt HBO-200 W/4 Höchstdruck-Lampe, ausgerüstet mit Reflektor, Kondensorlinse und den entsprechenden Filtersystemen für 254 nm [13], 313 nm [13] und 366 nm (Balzers, Filtraflex-R-UV-1430). Die Lösungen von I in Isopropylalkohol (Fluka, für UV.-Spektrum) wurden durch die Gefrier-Pump-Tau-Technik bei 1×10^{-3} Torr von O₂ befreit. Die Konzentrationen umfassten den Bereich von 1×10^{-3} bis 4×10^{-5} Mol/l. Kaliumferrioxalat, wie von Hatchard & Parker [14] beschrieben, diente als Aktinometer und die Variation der Lichtintensität erfolgte durch Einschleiben von Graufiltern in den Lichtgang (Faktor 10–12). Ein thermostatisierter Küvettenhalter erlaubte die Belichtung bei 233°K, und die Bestimmung von III erfolgte nach dem Aufwärmen der Probe auf Raumtemperatur spektralphotometrisch.

Belichtung bei 77°K. – 30 ml von I (4×10^{-3} Mol/l) in Isopropylalkohol wurde nach erwähnter Methode von O₂ befreit und in flüssigem Stickstoff mit einer 100-Watt-Hochdruck-Tauchlampe (Hanau, mit Pyrex-Isolierinsatz versehen) 30 Min. belichtet. Nach dem Auftauen der Probe wurde das Produktverhältnis in der üblichen Art ermittelt.

Sensibilisierung. – Eine Sensibilisator-Konzentration zwischen 1×10^{-3} bis 1×10^{-5} Mol/l und eine solche von 5×10^{-5} Mol/l der Verbindung I stellte eine mehr als 95proz. Lichtabsorption der Anregungswellenlänge bei 366 nm durch den Sensibilisator sicher. Nach der Belichtung mit ungefähr 3×10^{-6} Einstein erfolgte die Produktanalyse.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. Ullman, Accounts Chem. Res. 1, 353 (1968).
- [2] R. S. H. Liu & V. Ramamurthy, Mol. Photochem. 3, 261 (1971); D. Bryce-Smith, A. Gilbert & D. A. Robinson, Angew. Chem. 83, 803 (1971).
- [3] N. Baumann, M. Sung & E. F. Ullman, J. Amer. chem. Soc. 90, 4157 (1968); E. F. Ullman & N. Baumann, *ibid.* 90, 4158 (1968); *ibid.* 92, 5892 (1970); J. S. Splitter & M. Calvin, Tetrahedron Letters 1970, 3995; J. Michl & J. Kolc, J. Amer. chem. Soc. 92, 4148 (1970).
- [4] J. Michl, J. Amer. chem. Soc. 93, 523 (1971); J. Michl, Photochemical Reactions with Large Activation Barriers: MO-Treatment, 6th international Conference on Photochemistry, Bordeaux 1971.
- [5] W. Kirmse & L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 625, 34 (1959).
- [6] W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- [7] C. Dijkgraaf & G. T. Hooijink, Tetrahedron, Suppl. No. 2, 179 (1963).
- [8] a) L. Horner, E. Spietschka & A. Cross, Liebigs Ann. Chem. 573, 17 (1951); L. Horner & E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 (1952), 88, 934 (1955); b) A. Padwa & R. Layton, Tetrahedron Letters 1965, 2167; c) A. M. Trozzolo, Accounts Chem. Res. 1, 329 (1968) und darin zitierte Literatur.
- [9] W. Kirmse, Carbene Chemistry, Acad. Press New York and London 1964.
- [10] D. R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971).
- [11] S. D. Nowacki, P. B. Do & F. H. Dover, Chem. Commun. 1972, 273.
- [12] M. Regitz, Chem. Ber. 99, 3128 (1966).
- [13] J. G. Calvert & J. N. Pitts, Jr., «Photochemistry», Wiley, New York, N. Y., 1966: S. 728, et seq.
- [14] C. G. Hatchard & C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., Ser. A. 235, 518 (1956).