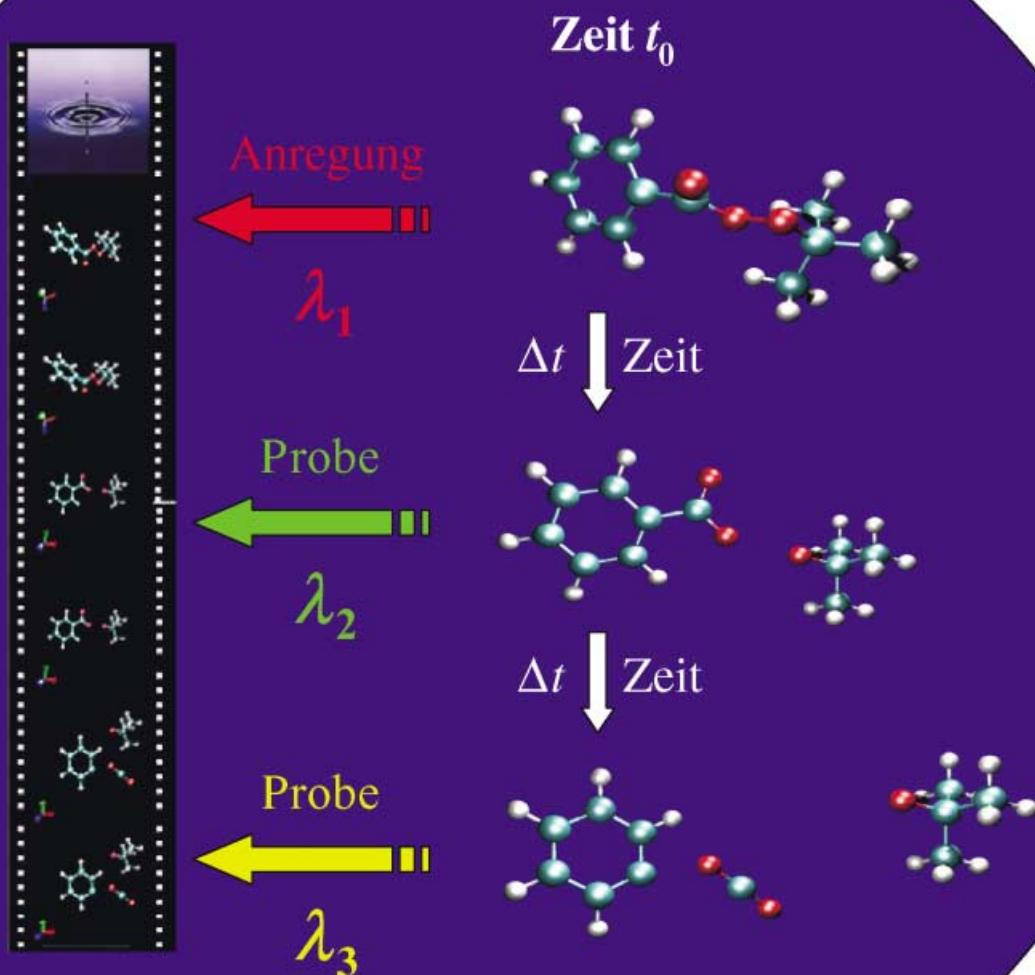


Zuschriften



Momentaufnahmen von photoinduzierten chemischen Reaktionen in Lösung mit Femtosekunden-Spektroskopie. – Mehr dazu in der Veröffentlichung von B. Abel und S. Schmatz et al. auf den folgenden Seiten.



Ultraschnelle Decarboxylierung organischer Peroxide in Lösung: Zusammenspiel unterschiedlicher spektroskopischer Techniken, Quantenchemie und theoretischer Modellierung**

Bernd Abel,* Jens Aßmann, Michael Buback, Matthias Kling, Stefan Schmatz* und Jörg Schroeder

Professor Lutz F. Tietze zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung des Zerfalls organischer Peroxide ist sowohl von grundsätzlichem Interesse als auch von technischer Bedeutung für die anwendungsorientierte Polymerchemie. Die Zeitskalen der Bildung intermediärer Radikale und nachfolgender Prozesse, z.B. ihrer Abkühlung und ihres unimolekularen Zerfalls, bestimmen letztlich die Initiatoreffektivität in radikalischen Polymerisationen.^[1-4] Der thermische Zerfall von Peroxiden ist mittlerweile durch zahlreiche Studien gut dokumentiert.^[5,6] Der photochemische Zerfall wurde fast ausschließlich im Nano- bis Mikrosekundenbereich mit Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich und EPR-Spektroskopie untersucht.^[7-10] Wegen der ungenügenden Zeitauflösung konnte allerdings kein vollständiges mechanistisches Schema der Elementarreaktionen des Peroxidzerfalls erhalten werden. Auch Experimente mit Picosekunden-Zeitauflösung ergaben aufgrund unzureichender zeitlicher Auflösung und spektraler Überlagerung transienter Absorptionsbanden kein eindeutiges Bild.^[1-3,11,12] Erst kürzlich konnte die Bildung und anschließende Abkühlung von CO₂ nach Peroxidzerfall mit einer Zeitauflösung von ca. 2 bis 5 ps mit IR-Transientenspektroskopie beobachtet werden.^[1-3] Diese Studien haben deutlich gezeigt, dass zum detaillierten Verständnis der Mechanismen eine Femtosekunden(fs)-Zeitauflösung erforderlich ist.^[1-3] Während in einer kürzlich

publizierten Arbeit der Schwerpunkt auf die experimentelle Untersuchung des Peroxidzerfalls auf der Femtosekunden-Zeitskala gelegt wurde,^[13] beschreiben wir hier die zeitaufgelöste Detektion transienter Intermediate und Produkte der Decarboxylierung von Peroxiden mit Ultrakurzzeit-fs-Spektroskopie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen und theoretischer Modellierung. Insgesamt haben wir eine beträchtliche Zahl unterschiedlicher Peroxide untersucht, an dieser Stelle soll allerdings nur unsere Strategie anhand des Modellsystems Di(1-naphthoyl)peroxid (DNPO) exemplarisch aufgezeigt werden (Abbildung 1).

Die Photodissoziation von DNPO ergibt 1-Naphthoyloxylradikale als Intermediate sowie Naphthylradikale und CO₂ als Produkte. Wie in Abbildung 1 anhand der Photodissoziation von DNPO dargestellt, können der Zerfall transienter 1-Naphthoyloxylradikale und die Bildung von Produkten mit Ultrakurzzeit-Absorptionsspektroskopie in unterschiedlichen Spektralbereichen direkt verfolgt werden. Die 1-Naphthoyloxylradikale werden effizient und empfindlich im Sichtbaren^[14] und CO₂ über die IR-Absorption der ν₃-Grundschwingung detektiert.^[1] Konkurrierende Prozesse wie

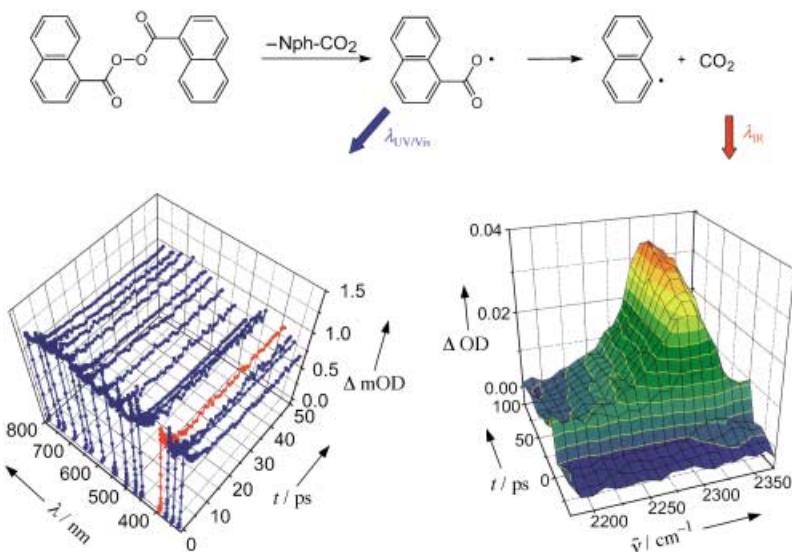


Abbildung 1. Decarboxylierung von Dinaphthoylperoxid (DNPO). Links: Transientenzerfall bei Probewellenlängen im Sichtbaren; rechts: komplementäre transiente Spektren von gebildetem „heißem“ CO₂ mit einer Absorbanz um 2340 cm⁻¹.

[*] Prof. Dr. B. Abel, Priv.-Doz. Dr. S. Schmatz, Dr. J. Aßmann, Prof. Dr. M. Buback, Dr. M. Kling, Prof. Dr. J. Schroeder
Institut für Physikalische Chemie
Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3150
E-mail: babel@gwdg.de
sschmat@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 357) und Akzo Nobel gefördert. Dank gilt auch Prof. P. Botschwina und Prof. J. Troe für interessante Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

das Abkühlen angeregter Schwingungszustände heißer Intermediate^[15-18] können zu transienten Absorptionen auf einer ähnlichen Zeitskala wie die der Kinetik der photoinduzierten Decarboxylierung führen. Deshalb erwies es sich als notwendig, die Probewellenlänge über einen weiten Bereich (UV bis IR) zu variieren, um geeignete spektrale Beobachtungsfenster zu erkennen.

Die transienten Absorptionsprofile nach Anregung von DNPO in einer Propylencarbonat(PC)-Lösung bei 266 nm und die Verfolgung der transienten Absorption im Spektralbereich zwischen 300 und 800 nm sind auf der linken Seite von Abbildung 1 gezeigt. Ein charakteristisches Merkmal dieser Signale ist der schnelle Anstieg der Absorbanz inner-

halb einer Picosekunde, der der extrem schnellen Bildung von „heißen“ 1-Naphthoxyradikalen zugeordnet wird. Während die heißen Radikale innerhalb von Picosekunden zerfallen (erkennbar anhand des schnellen Abklingens der Absorbanz), zerfällt der größere Anteil der (mittlerweile relaxierten) Radikale auf einer deutlich längeren Zeitskala, erkennbar an einem Signal-Offset. Bei langen Verzögerungszeiten sind zwei breite Absorptionsbanden des 1-Naphthoxyradikals zu erkennen, die gut mit dem von Tateno et al. beobachteten transienten Spektrum^[14] übereinstimmen. Aus einer Analyse der vielen Absorptionssignale konnten zwei nahezu optimale spektrale Fenster bei 390 und 620 nm für die empfindliche und ungestörte quantitative Detektion des 1-Naphthoxyradikals identifiziert werden. Das Diagramm auf der rechten Seite von Abbildung 1 zeigt eine 3D-Darstellung der zeitaufgelösten IR-Absorbanz der asymmetrischen Strettschwingung von CO_2 . Das schwingungsheisse CO_2 aus der Decarboxylierung des Zwischenprodukts zeichnet sich durch ein anfänglich breites Spektrum aus, das sich mit Abkühlung des Moleküls auf Umgebungstemperatur charakteristisch verschiebt und verschmäler. Spektren dieser Art geben Auskunft über die Geschwindigkeit der CO_2 -Bildung, die innere Energie des CO_2 unmittelbar nach der Decarboxylierung und die Dynamik der Schwingungsabkühlung in dem jeweiligen Lösungsmittel. In Abbildung 2 wird der Anstieg der integralen Absorbanz der ν_3 -Bande des entstehenden CO_2 aus Abbildung 1 mit dem Abklingen der invertierten und normierten transienten Absorption des Naphthoxyradikals bei 390 nm verglichen. Die gute Übereinstimmung beider Kurven belegt eindeutig, dass der im Sichtbaren beobachtete Zerfall des Intermediätradikals mit der Bildung des entstehenden CO_2 -produktes korreliert ist.

Die exakte theoretische Behandlung chemischer Umwandlungen in Lösung ist noch immer eine sehr schwierige Aufgabe. Unsere Analyse des Peroxidzerfalls beruht auf den folgenden Annahmen und Näherungen: Wir gehen davon aus, dass eine Absorption bei 266 nm das Peroxid in den elektronisch angeregten (repulsiven) S_1 -Zustand anregt, von dem aus das Molekül innerhalb einer Schwingungsperiode zerfällt und eine intermediäre Spezies in ihrem entsprechen-

den elektronischen Grundzustand bildet. Es ist ebenfalls sinnvoll anzunehmen, dass CO_2 über einen schnellen sequenziellen Mechanismus eliminiert wird. Beim Zerfall organischer Peroxide scheint dies eher die Regel als die Ausnahme zu sein.^[19] Das schwingungsheisse 1-Naphthoxyradikal dissoziiert entweder sehr schnell auf der Potentialfläche des Grundzustandes in einer statistischen unimolekularen Reaktion mit Barriere zu den Produkten, oder es kühlt auf Umgebungstemperatur ab und reagiert anschließend deutlich langsamer in einer thermischen Reaktion. Beide Fälle können quantitativ innerhalb der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen behandelt werden. Die Energetik des intermediären 1-Naphthoxyradikals aus der DNPO-Dissoziation ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Ge-

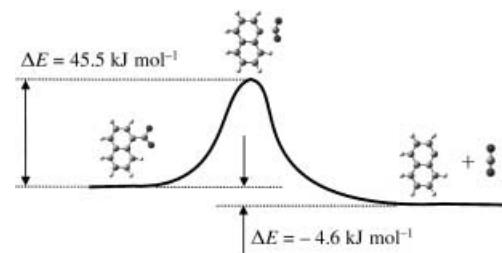


Abbildung 3. Energetik des Zerfalls des 1-Naphthoxyradikals aus DFT-Rechnungen. $\Delta_{\text{R}}\text{H}^\circ = -9.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G(2d,p)), $E_0 = 39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311 + G(2d,p)//6-31G(d)).

schwindigkeitskonstante der Fragmentierung des 1-Naphthoxyradikals kann mit der statistischen Theorie unimolekularer Reaktionen berechnet werden, sofern die Barriehöhe und die Schwingungsfrequenzen des Radikals in der Gleichgewichts- und Übergangszustandsgeometrie aus quantenchemischen Rechnungen hinreichend genau verfügbar sind. Die grundlegende Annahme in unserer Auswertung ist weiterhin, dass die anfängliche Überschussenergie statistisch auf die Fragmente verteilt ist und den Zwischen- und Endprodukten eine Temperatur zugewiesen werden kann.

Bei unserer Vorgehensweise handelt es sich im Wesentlichen um eine Modell-Vorhersage experimenteller Kurven ohne Anpassung von Parametern, die – wie unten dargestellt wird – sehr leistungsfähig für Diaroylperoxide in unpolaren und/oder schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln ist. Tatsächlich scheint DNPO ein ideales Modellsystem zu sein, da die Reaktion des entsprechenden intermediären Naphthoxyradikals ausschließlich auf der Grundzustands-Potentialfläche stattfindet. Die Barriehöhe, Energien aller Spezies und Frequenzen der Normalmoden auf der Grundzustands-Potentialfläche wurden aus DFT-Rechnungen erhalten.^[20] Hierzu wurden die Hybridfunktionale B3LYP und B3PW91 in Verbindung mit Basissätzen aus bis zu 393 kontrahierten Gauß-Funktionen verwendet. Kieninger et al. haben bereits umfassende B3LYP- und B3PW91-Rechnungen zu HCOO^- und CH_3COO^- -Radikalen veröffentlicht.^[21] Darüber hinaus berichten diese Autoren über B3PW91-Rechnungen zur Energetik des Benzoyloxyradikals. Ein Vergleich ihrer DFT-Rechnungen mit Ergebnissen aus Rechnungen auf CASPT2/ANO- und MP2-Niveau zeigt, dass DFT-Rechnungen vernünftige Daten für Radikalspezies, wie sie in unseren Experimenten vorkommen, liefern können.

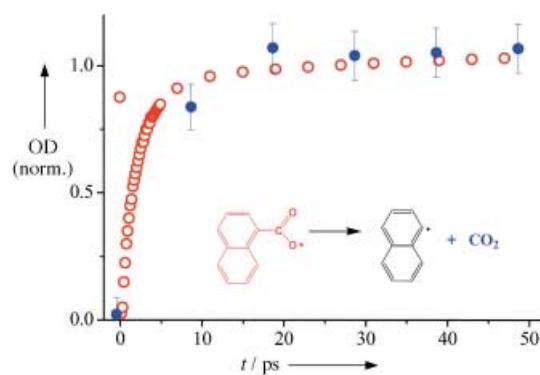


Abbildung 2. Vergleich des Zerfalls des intermediären Naphthoxyradikals mit der Bildung von CO_2 aus unterschiedlichen Experimenten. ○: Invertierte (normierte) transiente Absorption des 1-Naphthoxyradikals bei 390 nm nach Anregung von DNPO bei 266 nm; ●: integrierte Absorption des Produktmoleküls CO_2 im Bereich 4.3 μm nach Photodissoziation von DNPO bei 308 nm^[1] (siehe auch Abbildung 1).

Die mikrokanonische (statistische) spezifische Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ für ein Molekül, das über eine ausgeprägte Barriere der Höhe E_0 zu den Produkten reagiert, ist durch Gleichung (1) gegeben.

$$k(E) = \frac{W(E-E_0)}{h\rho(E)} \quad (1)$$

Die Terme $W(E-E_0)$ und $\rho(E)$ beschreiben die Zahl der energetisch erreichbaren Energieniveaus des Übergangszustandes bzw. die Zustandsdichte des Eduktmoleküls bei der Energie E . Die Barriere wurde zu $E_0=39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Die berechneten Frequenzen des Edukt- und Übergangszustandes sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Normalmode Q_{TS} , die der Reaktionskoordinate ($\omega_{TS}=313 \text{ cm}^{-1}$) entspricht, ist durch eine gleichzeitige Streckung der Nph-CO₂-Bindung und Aufweitung des OCO-Winkels zum linearen CO₂ charakterisiert (Abbildung 3). Die anfängliche innere Energie $\langle E \rangle_{\text{ini}}$ des 1-Naphthoxyradikals wurde unter der Annahme, dass die Überschussenergie statistisch auf alle Schwingungsfreiheitsgrade der zwei Fragmente verteilt ist, aus der Überschussenergie $h\nu-E_0$ abgeschätzt ($h\nu$ ist die Energie des Photons bei der Anregungswellenlänge). Für das gebildete 1-Naphthoxyradikal ergibt sich $\langle E \rangle_{\text{ini}}=172 \text{ kJ mol}^{-1}$, was einer inneren Schwingungstemperatur von $T_{\text{ini}}=910 \text{ K}$ entspricht. Die nachfolgende zeitliche Entwicklung der Besetzungen $n(i,t)$ der Energieniveaus (mit dem Index i) infolge des Abkühlens und der Fragmentierung heißer Radikale wurde unter Verwendung eines einfachen Stufenleiter-Modells berechnet. Es berücksichtigt explizit die stufenweise Abgabe von Schwingungsenergie (VET) an das Lösungsmittel und die energieabhängige Geschwindigkeit der Fragmentierung. Der Energietransfer wurde dabei mit einem einfachen Modell einer Energierelaxation erster Ordnung mit einer phänomenologischen Zeitkonstanten von $\tau_{\text{VET}}=7.5 \pm 1.5 \text{ ps}$ modelliert. τ_{VET} ist streng betrachtet ein empirischer Parameter in unserem Modell. Er kann allerdings mit guter Genauigkeit aus experimentellen Untersuchungen der Relaxation von Molekülen ähnlicher Struktur und Komplexität in Lösung (Propylencarbonat) erhalten werden.^[17,22] Normierte Konzentrations-Zeit-Profilen, $S(t)_{\text{norm}}$, des heißen 1-Naphthoxyradikals wurden entsprechend Gleichung (2) mit anschließender Faltung mit der Kreuzkorrelationsfunktion der beiden Laserpulse berechnet.

$$S(t)_{\text{norm}} = \frac{\sum_i n(i,t)}{\sum_i n(i,t=0)} \quad (2)$$

Zum Vergleich ist eine experimentelle Kurve der transientes Absorbanz (rote Kurve in Abbildung 1) des 1-Naphthoxyradikals (\circ) bei 390 nm zusammen mit dem Ergebnis aus einer Modellrechnung in Abbildung 4 dargestellt (durchgezogene rote Kurve). In die Modellierung gehen die berechneten Energien, die Barriereförderung und die Schwingungsfrequenzen aus unseren DFT-Rechnungen ein. Die im Einschub der Abbildung 4 dargestellte Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den Pump- und Probepulsen belegt die

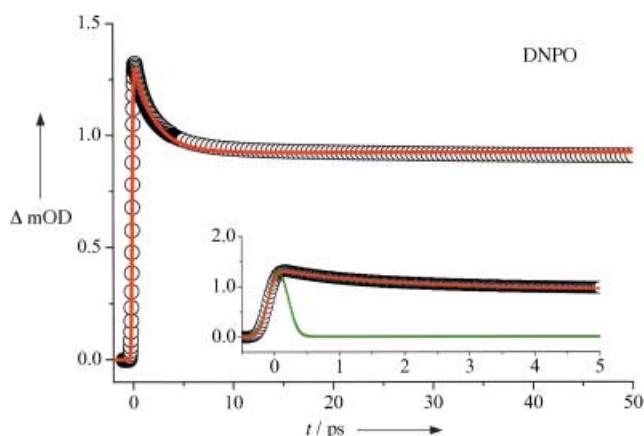


Abbildung 4. Experiment (\circ) und Simulation (rote Linie) für die Bildung und den Zerfall des 1-Naphthoxyradikals bei photoinduzierter Dissoziation von DNPO in Propylencarbonat. Die Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probepulsen bei 266 nm und 390 nm (grüne Linie) zeigt die erreichte experimentelle Zeitauflösung.

effektive Zeitauflösung des Experiments. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell ist in diesem speziellen Fall sehr zufriedenstellend. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass das Langzeitverhalten der Transienten auf die (im Modell berücksichtigte) langsame thermische Fragmentierung des 1-Naphthoxyradikals bei Raumtemperatur zurückgeführt werden kann. Die ausgezeichnete Wiedergabe des gemessenen Signals weist auch darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstanten und die berechnete Barriereförderung die Ultrakurzzeit- wie auch die Langzeitkinetik jenseits der ps-Zeitskala (mit einem Anteil von $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ an der Gesamtreaktion) angemessen beschreiben.

Die erfolgreiche Modellierung der Photodissoziation von DNPO ist vermutlich auch darauf zurückzuführen, dass DNPO ein nahezu ideales System für unsere Untersuchungen ist, da die Reaktion des Intermediats ausschließlich auf der Grundzustands-Potentialfläche verläuft. Obwohl wir zunächst nicht erwartet haben, dass unsere DFT-Rechnungen die Barriereförderung mit einer Genauigkeit von einigen kcal mol⁻¹ bestimmen können, stimmt unser berechneter Wert mit dem experimentellen Wert für das 1-Naphthoxyradikal^[14] innerhalb von 1 bis 2 kcal mol⁻¹ überein. Allerdings kann eine günstige Fehlerkompensation in diesem Fall nicht vollständig ausgeschlossen werden. Schließlich soll noch angemerkt werden, dass τ_{VET} eher ein empirischer Parameter als eine präzise bekannte Größe zur Beschreibung des Transfers der Schwingungsenergie in den Modellrechnungen ist, und für andere Lösungsmittel wie CCl₄^[23] verschiedene Werte annehmen kann. Erst kürzlich wurde das Modell auch erfolgreich zur Analyse der Dissoziationsdynamik anderer Peroxide eingesetzt. Es stellte sich heraus, dass das Modell in einigen Fällen einer Erweiterung bedarf, um die direkte Dissoziation aus elektronisch angeregten Zuständen des Intermediats einzuschließen.^[23]

Wir konnten zeigen, dass die Ultrakurzzeit-Spektroskopie im UV/Vis- wie auch im IR-Spektralbereich in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der photoinduzierten „Femto-

chemie“ (von DNPO) in Lösung ist. Eine hohe Zeitauflösung und breite spektrale Abstimmbarkeit sind dabei unabdingbar, um relevante Spezies eindeutig zu identifizieren und ihre Kinetik zu verfolgen. Quantenchemie und theoretische Modellierung liefern schließlich den Schlüssel zur Dekodierung der experimentellen Daten.

Experimentelles

In den Experimenten wurde ein kommerzielles Ti:Saphir-Lasersystem mit regenerativer Verstärkung (CPA2001, Clark) und einer Zeitauflösung von 150 fs zum Pumpen von zwei abstimmbaren optisch parametrischen Verstärkern (NOPA, Clark, und TOPAS, Light Conversion) eingesetzt. λ_{pump} wurde auf die breite elektronische Absorptionsbande der Peroxide bei 266 nm abgestimmt und λ_{probe} wurde zwischen 300 und 800 nm variiert. Beide Laserpulse mit relativer Polarisation unter magischem Winkel (54.7°) wurden schwach fokussiert ($f=200$ mm) und in nahezu kollinearer Pump/Probe-Geometrie (5°) in einer Durchflusszelle (Schichtlänge: 0.1–0.2 mm) überlagert. Transiente Absorptionsdifferenzen wurden bei einer Wiederholrate von 1 kHz aufgenommen. Der experimentelle Aufbau für die IR-Absorptions-Spektroskopie mit ps-Zeitauflösung ist an anderer Stelle beschrieben.^[24] Die Peroxide wurden von Akzo Nobel (Research Center Deventer, Niederlande) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Eingegangen am 6. Juni 2002,
veränderte Fassung am 19. September 2002 [Z19490]

- [1] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 965.
- [2] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Schroeder, U. Steegmüller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5552.
- [3] M. Buback, M. Kling, M. T. Seidel, F.-D. Schott, J. Schroeder, U. Steegmüller, *Z. Phys. Chem.* **2001**, *215*, 717.
- [4] C. A. Barson, J. C. Bevington, *J. Polym. Sci. Part A* **1997**, *35*, 2955.
- [5] M. Buback, J. Sandmann, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 583.
- [6] Y. Sawaki in *Organic Peroxides* (Hrsg.: W. Ando), Wiley, New York, **1992**, S. 425.
- [7] J. Hashimoto, K. Segawa, H. Sakuragi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 261.
- [8] J. Wang, T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *92*, 53.
- [9] J. Chateauneuf, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2877.
- [10] S. Yamauchi, N. Hirota, S. Takahara, H. Misama, K. Sawabe, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4402.
- [11] D. E. Falvey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7419.
- [12] E. A. Morlino, M. D. Bohorquez, D. C. Neckers, A. A. J. Rodgers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3599.
- [13] T. M. Brockman, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2210.
- [14] T. Tateno, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1992**, *20*, 1883.
- [15] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5071.
- [16] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2230.
- [17] J. C. Owrusky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 519.
- [18] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.
- [19] C. Maul, K.-H. Gericke, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *16*, 1.
- [20] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G.

Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

- [21] M. Kieninger, O. N. Ventura, S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 253.
- [22] D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8380.
- [23] B. Abel, J. Aßmann, P. Botschwina, M. Buback, M. Kling, R. Oswald, S. Schmatz, J. Schroeder, T. Witte, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [24] J. Aschenbrücker, M. Buback, N. P. Ernsting, J. Jasny, J. Schroeder, U. Stegmüller, *Appl. Phys. B* **1997**, *65*, 441.

Markierungssynthesen

Markierungsverlust bei der Umwandlung von $[^{18}\text{O}_2]$ Benzoesäure in $[^{18}\text{O}]$ Benzoylchlorid mit Oxalylchlorid**

Peter Haiss und Klaus-Peter Zeller*

Im Rahmen einer mechanistischen Studie benötigten wir $[^{18}\text{O}]$ 2-Phenyl-2-oxodiaethan (**4***), das über die im Schema 1 gezeigte Reaktionsfolge hergestellt wurde. Als Markierungsreagens kam $[^{18}\text{O}]$ Wasser mit einem Anreicherungsgrad von 95 % zum Einsatz. Daraus ergibt sich die rechnerische Zusammensetzung der über die Hydrolyse von Benzotrichlorid (**1**) gebildeten Benzoesäure (**2***) zu 90.25 % $^{18}\text{O}_2$, 9.5 % $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und 0.25 % $^{16}\text{O}_2$. Die experimentelle Überprüfung der Zusammensetzung durch EI- (positiver Modus) und ESI-Massenspektrometrie (negativer Modus) bestätigte diese Isotopologen-Verteilung (90 % $^{18}\text{O}_2$, 10 % $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, < 1 % $^{16}\text{O}_2$). Das Auflösen der markierten Benzoesäure in Wasser/Acetonitril hatte keine Abnahme im ^{18}O -Gehalt zur Folge.

Für die Derivatisierung zu $[^{18}\text{O}]$ Benzoylchlorid (**3***) wählten wir seiner präparativen Vorteile wegen Oxalylchlorid.^[1] Die Umsetzung von **3*** mit Diazomethan führte zu **4***, dessen Carbonylgruppe im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbil-

[*] Prof. Dr. K.-P. Zeller, Dipl.-Chem. P. Haiss
Institut für Organische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-5076
E-mail: kpz@uni-tuebingen.de

[**] Wir danken Prof. Dr. H.-J. Machulla, Sektion für Radiopharmazie, Universitätsklinikum Tübingen, für die großzügige Überlassung von $[^{18}\text{O}]$ Wasser.