

Ilse-Maria Hartmann, Willy Hartmann und Günther O. Schenck

## Zum Mechanismus der sensibilisierten und unsensibilisierten Photodimerisation von Acenaphthylen in Lösung

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 22. März 1967)



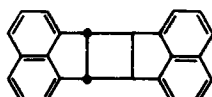
Die Photodimerisation des Acenaphthylens (**1**) kann durch Lösungsmittel und Zusatz von Cyclooctatetraen (COT) als Löschsubstanz so gelenkt werden, daß entweder bevorzugt das *anti*-Dimere (**2**) oder ausschließlich das *syn*-Dimere (**3**) entsteht. Bei der unsensibilisierten Dimerisation konkurrieren zwei Reaktionen. Die eine liefert **2** und **3** und ist durch COT hemmbar, die andere wird so nicht gehemmt und führt nur zu **3**. Die Konkurrenz beider Reaktionen wird vom Lösungsmittel gesteuert. — Bei der durch Bengalrosa sensibilisierten und bei der durch COT hemmbaren, unsensibilisierten Photodimerisation von **1** werden zur Cyclisierung gleiche Übergangszustände durchlaufen. Das Ausbeuteverhältnis von **2** und **3** hängt hier linear vom Kirkwood-Onsager-Parameter der Lösungsmittel ab.



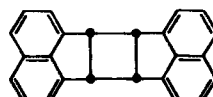
Die Photochemie des gelben Kohlenwasserstoffs Acenaphthylen (**1**) wurde erstmals von *Dziewonski* und Mitarbb.<sup>1,2)</sup> untersucht. Im Sonnenlicht dimerisiert **1** zu zwei farblosen, stereoisomeren Verbindungen, dem *trans*-Cyclobuta[1.2-*a*:3.4-*a'*]diacenaphthylen („ $\alpha$ -Hep-tacyclen“ (**2**), Schmp. 307°) und dem *cis*-Cyclobuta[1.2-*a*:3.4-*a'*]diacenaphthylen („ $\beta$ -Hep-tacyclen“ (**3**), Schmp. 232–234°). Die Struktur von **2** wurde durch Röntgenstrukturana-lyse<sup>3)</sup>, die von **3** chemisch<sup>4)</sup> sichergestellt.



**1**



**2**



**3**

Nach *Dziewonski*<sup>2)</sup> sollen Konzentration und Lösungsmittel den Umsatz nur unwesentlich, das Dimerenverhältnis **2**:**3** aber merklich beeinflussen. Bei Belichtung verdünnter Lösungen von **1** in Benzol soll sich mehr **2** bilden als bei Belichtung konzentrierter Lösungen von **1**; in Ligroin soll bevorzugt **3** entstehen.

*Bowen* und *Marsh*<sup>5)</sup> bestimmten Konzentrations-, Temperatur- und Lösungsmittel-abhängigkeit der Quantenausbeute für die unsensibilisierte Photodimerisation von **1** in

<sup>1)</sup> *K. Dziewonski* und *G. Rapalski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2491 (1912).

<sup>2)</sup> *K. Dziewonski* und *C. Paschalski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1986 (1913).

<sup>3)</sup> *J. D. Dunitz* und *L. Weissman*, Acta crystallogr. [London] **2**, 62 (1949).

<sup>4)</sup> *G. W. Griffin* und *D. F. Veber*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6417 (1960).

<sup>5)</sup> *E. J. Bowen* und *J. D. F. Marsh*, J. chem. Soc. [London] **1947**, 109.

Toluol, Hexan, Äthanol und Essigsäure. Sie postulierten die photochemische Bildung von **2** und **3** aus **1** über angeregte van der Waals-Komplexe von **1**. Später<sup>6)</sup> wurden bimolekulare Triplettzustände für die angeregten Komplexe von **1** formuliert.

*Ueberreiter* und *Jander*<sup>7)</sup> fanden, daß die Photodimerisation von **1** in Benzol, Methanol und Methanol/Wasser-Gemischen nach der ersten Ordnung verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark lösungsmittelabhängig.

Die *photosensibilisierte* Dimerisation von **1** gelang uns<sup>8)</sup> erstmals mit Bengalrosa (3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-2.4.5.7-tetrajod-fluorescein) in Methanol.

Da die bisherigen Beiträge zur Photodimerisation von **1** nur wenig befriedigende Angaben zum Mechanismus enthalten, haben wir die Untersuchungen erneut aufgegriffen<sup>\*)</sup>. Auskünfte über den Mechanismus versprachen wir uns von einem Vergleich der unsensibilisierten mit der sensibilisierten Dimerisation und besonders von einer Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit des Dimerenverhältnisses **2**:**3** bei beiden Reaktionen. Da **1** in früheren Untersuchungen als Sensibilisator<sup>9)</sup> bei Photooxydationen verwendet worden war, interessierte uns im Hinblick auf den Mechanismus auch der Einfluß von Lösungsstoffen auf die Photodimerisation von **1**. Eine derartige Studie war auch deshalb geboten, weil andere Autoren früher von einem Sauerstoffeinfluß nicht berichtet<sup>1,2,6)</sup> oder einen solchen sogar ausgeschlossen hatten<sup>5)</sup>, während in unserem Arbeitskreis die starke Hemmung der mit Bengalrosa sensibilisierten Dimerisation<sup>8)</sup> durch Sauerstoff und Cyclooctatetraen wie auch der unsensibilisierten Dimerisation<sup>10)</sup> durch Sauerstoff festgestellt worden war.

## Ergebnisse

### 1. Sensibilisierte Dimerisation

Früheren Arbeiten<sup>8)</sup> folgend, wurde Bengalrosa als Sensibilisator und eine Na-Dampflampe als Lichtquelle verwendet. Wegen der Schwerlöslichkeit von Bengalrosa in unpolaren Medien war die Auswahl der Lösungsmittel begrenzt. Besser lösliche Sensibilisatoren — wie Benzophenon, Fluorenon u. a. — konnten aber bei Anregung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner wegen der Überlappung der Absorptionsspektren nicht verwendet werden. Andere, im Bereich der Na-D-Linie absorbierende Verbindungen, wie z. B. Protoporphyrin-dimethylester oder Michlers Thioketon, waren als Sensibilisatoren unwirksam. Belichtet wurden 0.1molare Lösungen von **1** bei 20° unter Ausschluß von Sauerstoff (Tab. 1). Sowohl das Verhältnis **2**:**3** als auch der Umsatz sind lösungsmittelabhängig.

\*) Nach Abfassung dieses Manuskriptes erhielten wir Kenntnis von zwei neueren Arbeiten, in denen ebenfalls über den Mechanismus der Photodimerisation von Acenaphthylen berichtet wird: *D. O. Cowan* und *R. L. Drisko*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 1255, und *R. Livingston* und *K. S. Wei*, *J. phys. Chem.* **71**, 541, 548 (1967). Diese Arbeiten werden in einer folgenden Veröffentlichung diskutiert werden.

6) *E. J. Bowen*, *The Photochemistry of Aromatic Hydrocarbon Solutions*, in: *Advances in Photochemistry*, Vol. 1, S. 23, Interscience Publishers, New York 1963.

7) *K. Ueberreiter* und *K. Jander*, *Makromolekulare Chem.* **40**, 95 (1960).

8) *G. O. Schenck* und *R. Wolgast*, *Naturwissenschaften* **48**, 737 (1961); **49**, 36 (1962).

9) *G. O. Schenck*, *Naturwissenschaften* **40**, 212 (1953); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **57**, 675 (1953).

10) *I.-M. Hartmann*, *Dissertat.*, Univ. Göttingen 1964.

Tab. 1. Dimerenverhältnis 2:3 und Umsatz bei der durch Bengalrosa sensibilisierten Photodimerisation von 1 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	2	3	Umsatz nach 24 Stdn. [%]
Essigester	79	21	12.0 <sup>a)</sup>
Dimethylformamid	71	29	51.2
Aceton	67	33	54.0
Methylformamid	54	46	68.0
Acetonitril	55	45	48.8

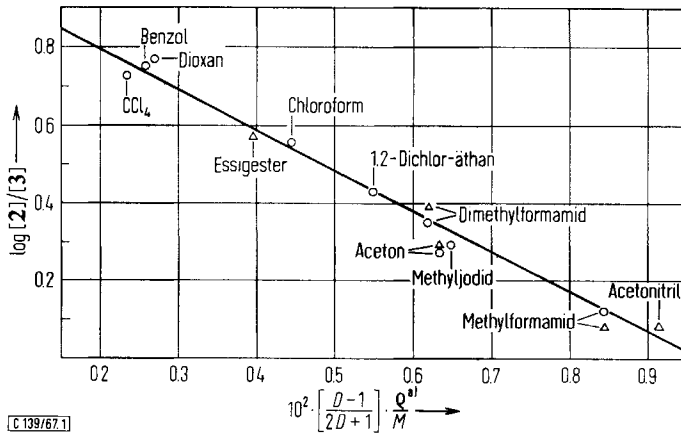
<sup>a)</sup> Wegen zu geringer Löslichkeit des Sensibilisators keine Totalabsorption.

Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die sterische Selektion bei chemischen Reaktionen läßt sich mit Hilfe des Kirkwood-Onsager-Lösungsmittelparameters<sup>11)</sup> beschreiben<sup>12)</sup>. Die Gültigkeit dieser Beziehung für eine Photoreaktion haben wir<sup>13)</sup> erstmals am Beispiel der durch Benzophenon sensibilisierten C<sub>4</sub>-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an *cis*-Dichloräthylen gezeigt. In diesem Fall läßt sich der Logarithmus des Produktverhältnisses der gebildeten Stereoisomeren als eine lineare Funktion des Kirkwood-Onsager-Lösungsmittelparameters P darstellen:

$$P = \frac{D - 1}{2D + 1} \cdot \frac{\rho}{M} \quad D = \text{Dielektrizitätskonstante};$$

$$\frac{\rho}{M} = \text{Molvolumen des Lösungsmittels}$$

Wird der Logarithmus des Verhältnisses 2:3 als Funktion von P aufgetragen, so ergibt sich tatsächlich die erwartete lineare Abhängigkeit (s. Abbild.). Es verhält sich also die durch Bengalrosa photosensibilisierte Dimerisation von 1 im Prinzip



Lösungsmittelabhängigkeit des Dimerenverhältnisses 2:3 bei der durch Bengalrosa sensibilisierten ( $\Delta$ ) und bei der durch Cyclooctatetraen hemmbaren, unsensibilisierten (o) Dimerisation von 1.

<sup>a)</sup> Dielektrizitätskonstanten aus „Landolt-Börnstein“, Bd. II, 6. Teil (6. Aufl.), Springer-Verlag, Berlin 1957; Dichten aus Handbook of Chemistry and Physics, 43. Aufl., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1961–1962.

<sup>11)</sup> J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 2, 351 (1934); L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 (1936); J. Powling und H. J. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. 73, 1815, 4353 (1951).

<sup>12)</sup> J. A. Berson, Z. Hamlet und W. A. Mueller, J. Amer. chem. Soc. 84, 297 (1962).

<sup>13)</sup> R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. 98, 3854 (1965).

wie die durch Benzophenon sensibilisierte Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an *cis*-Dichloräthylen<sup>13)</sup>, doch ist der Lösungsmittleinfluß wie zu erwarten bei letzterer wegen der größeren Polarität der Reaktanten wesentlich stärker.

## 2. Unsensibilisierte Photodimerisation

Die unsensibilisierte Photodimerisation von **1** (0.1 *m*) wurde mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 366 \text{ m}\mu$ <sup>14)</sup> ebenfalls unter Ausschluß von Sauerstoff bei konstanter Temperatur (20°) durchgeführt. Tab. 2 demonstriert die starke Lösungsmittelabhängigkeit des Umsatzes und besonders des Dimerenverhältnisses **2**:**3**. In Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methyljodid und 1.2-Dichlor-äthan ist der Umsatz bei bevorzugter Bildung von **2** besonders hoch. In den übrigen Lösungsmitteln ist der Umsatz geringer und das Dimerenverhältnis zugunsten von **3** verschoben. In Methanol und *n*-Hexan entsteht **3** als Hauptprodukt, in Äthanol und Acetonitril sogar ausschließlich. Das Produktverhältnis bei der unsensibilisierten Dimerisation differiert erheblich von dem der sensibilisierten Dimerisation im gleichen Lösungsmittel. Während z. B. in Acetonitril ohne Sensibilisator nur **3** entsteht, treten bei der sensibilisierten Dimerisation **2** und **3** im Verhältnis 55:45 auf. Eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des Produktverhältnisses vom Lösungsmittelparameter *P* bei der unsensibilisierten Dimerisation von **1** liegt also nicht vor.

Tab. 2. Dimerenverhältnis **2**:**3** und Umsatz bei der unsensibilisierten Photodimerisation von **1** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei 20°

Lösungsmittel	Belichtungs- Zeit <sup>a)</sup> [Std.n.]	Umsatz [%]	<b>2</b>	:	<b>3</b>
<i>n</i> -Hexan	24	26.0	3		97
Toluol	24	28.0	17		83
Tetrachlorkohlenstoff	6	70.3	82		18
Benzol	24	37.2	35		65
Dioxan	24	57.2	53		47
Essigester	24	30.4	19		81
Chloroform	4	54.0	76		24
1.2-Dichlor-äthan	8	41.5	55		45
Dimethylformamid	12	33.0	35		65
Aceton	24	40.0	23		77
Methyljodid	5	66.3	67		33
Eisessig	24	75.2	42		58
Äthanol	24	48.0	—		100
Methylformamid	12	42.1	36		64
Acetonitril	24	46.0	—		100
Methanol	24	49.4	10		90

<sup>a)</sup> In allen Lösungsmitteln lag nach Abbruch der Versuche noch Totalabsorption von **1** bei den Hg-Linien 22950/cm ( $\sim 436 \text{ m}\mu$ ) und 24710/24520/cm ( $\sim 405/408 \text{ m}\mu$ ) vor.

Der Unterschied der Verhältnisse **2**:**3** bei der sensibilisierten und unsensibilisierten Dimerisation von **1** ließ uns an zwei verschiedene Bildungsmöglichkeiten von **2** und **3** denken. Hinweise hierfür lieferten die Ergebnisse der Belichtungen in Acetonitril

<sup>14)</sup> Eine photochemische Rückspaltung<sup>10)</sup> der Dimeren wurde hierdurch ausgeschlossen.

sowie die Unterdrückung der Bildung von **2** durch Sauerstoff in Benzol<sup>10)</sup>. Wir nahmen daher an, daß ein hemmbarer und ein nicht hemmbarer Bildungsweg existieren und nur **3** auf beiden Wegen entsteht.

### 3. Löschversuche

Zur Prüfung unserer Annahme führten wir die unsensibilisierte Photodimerisation von **1** in Gegenwart von Cyclooctatetraen (COT) als Löschesubstanz<sup>8,15)</sup> in verschiedenen Lösungsmitteln durch. Die Anwendung von COT (0.01 *m*) erschien uns praktischer als die von Sauerstoff, da es in allen Lösungsmitteln gut löslich sowie einfach und genau dosierbar ist<sup>16)</sup>.

Hierbei ergab sich nun eine vollständige Inhibierung der Bildung von **2**. Es entstand nur **3**, und zwar je nach Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengen. Orientierende Versuche zeigten ferner, daß eine weitere Erhöhung der COT-Konzentration (bis ca. 0.1 *m*) das geschilderte Bild nicht veränderte. Die Mengen an **3** waren bei der unsensibilisierten Dimerisation in Gegenwart von COT niedriger als in dessen Abwesenheit; das traf jedoch nicht auf die Versuche zu, in denen ohne COT sehr wenig oder gar kein **2** entsteht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß neben der nur zu **3** führenden, durch COT nicht hemmbaren Reaktion (Rk. 1) eine weitere, durch COT hemmbare Reaktion (Rk. 2) existiert, in welcher **2** und **3** gebildet werden. In Abwesenheit von COT oder anderen geeigneten Löschesubstanzen laufen also Rk. 1 und Rk. 2 nebeneinander ab. Die Differenz der Mengen **3**, die bei Verwendung des gleichen Lösungsmittels in Abwesenheit (Rk. 1 + Rk. 2) bzw. in Gegenwart von COT (Rk. 1) entstehen, muß daher der nach Rk. 2 allein gebildeten Menge **3** entsprechen. Damit läßt sich aber auch das Verhältnis der auf dem Wege der Rk. 2 entstehenden Dimeren bestimmen (s. Tab. 3).

Tab. 3. Umsätze nach Reaktion (Rk.) 1 und Rk. 2 sowie Dimerenverhältnis **2**:**3** der Rk. 2 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei 20°

Lösungsmittel	Belicht.- Zeit [Std.]	Gesamt- umsatz [%]	Umsatz zu nach Rk. 1 [%]	Umsatz zu <b>2</b> u. <b>3</b> nach Rk. 2 [%]	Dimerenverhältnis der Rk. 2 <b>2</b> : <b>3</b>	
n-Hexan	24	26.0	25.2	0.8		
Tetrachlorkohlenstoff	6	70.3	3.2	67.1	84	16
Benzol	24	37.2	21.7	15.5	85	15
Dioxan	24	57.2	22.3	34.9	86	14
Chloroform	4	54.0	1.6	52.4	79	21
1,2-Dichlor-äthan	8	41.5	10.0	31.5	73	27
Dimethylformamid	12	33.0	16.1	16.9	69	31
Aceton	24	40.0	26.0	14.0	66	34
Methyljodid	5	66.3	—	66.3	67	33
Methylformamid	12	42.1	19.1	23.0	57	43
Äthanol	24	48.0	48.0	—		
Acetonitril	24	46.0	46.0	—		

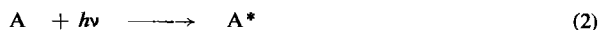
<sup>15)</sup> G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **55**, 505 (1951); G. O. Schenck und K. H. Ritter, Naturwissenschaften **41**, 374 (1954); G. S. Hammond und P. A. Leermakers, J. phys. Chem. **66**, 1148 (1962).

<sup>16)</sup> Die Absorption von Cyclooctatetraen war bei allen Versuchen gegenüber der von **1** zu vernachlässigen. Ein denkbarer charge transfer-Komplex zwischen Cyclooctatetraen und **1** ließ sich spektroskopisch unter unseren Versuchsbedingungen nicht nachweisen.

Trägt man nun den Logarithmus dieses Verhältnisses gegen **P** auf, so erhält man dieselbe Korrelationsgerade wie bei der sensibilisierten Dimerisation (s. Abbild.).

### Diskussion

*Bowen* und *Marsh*<sup>5)</sup> diskutierten für die unsensibilisierte Photodimerisation von **1** (= **A**) in Hexan, Alkohol, Essigsäure oder Toluol einen Mechanismus, der über einen van der Waals-Komplex **AA** ablaufen soll. Während die optische Absorption durch assoziiertes **A** zum Dimeren **A<sub>2</sub>** führt, soll die Absorption durch nicht assoziiertes **A** chemisch wirkungslos bleiben:



Mit diesem Mechanismus erklären die Autoren auch, daß die Viskosität des Lösungsmittels ohne Einfluß und der Temperaturkoeffizient der Quantenausbeute negativ ist.

### 1. Zur Reaktion 1

Nach unseren Versuchen erfolgt die unsensibilisierte Photodimerisation von **1** auf zwei verschiedenen Wegen. Für den als Reaktion 1 bezeichneten, ausschließlich zum *syn*-Dimeren **3** führenden Weg konnten wir keine Hemmung durch COT bzw. Sauerstoff<sup>10)</sup> nachweisen. Wir nehmen daher an, daß es sich bei der reaktiven Spezies der Rk. 1 um ein **A** im niedrigsten angeregten Singulettzustand (<sup>1</sup>**A**) handelt. Bei den von uns verwendeten Konzentrationen von **1** (0,1 *m*) ist der Ablauf der Rk. 1 nur dann möglich, wenn mindestens zwei Molekeln **1** im Augenblick der Lichtabsorption sich in nächster Nähe befinden bzw. assoziiert sind. Der Umstand, daß Rk. 1 besonders in solchen Lösungsmitteln begünstigt wird, in denen **1** schwerer löslich ist und entsprechend stärker zur Eigenassoziation bereit sein sollte, spricht zwar für Assoziate im Grundzustand, doch sind diese mittels spektroskopischer und kryoskopischer Messungen<sup>17)</sup> nicht nachweisbar; im Widerspruch zu dem von *Bowen* und *Marsh*<sup>5)</sup> angenommenen van der Waals-Komplex **AA** steht die hohe Stereoselektivität der Rk. 1. Die Schritte (1), (3) und (6) des vorstehenden Mechanismus sind daher unwahrscheinlich.

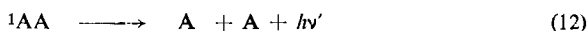
Aufgrund der geringen Lebensdauer der angeregten Spezies <sup>1</sup>**A**, die von der Größenordnung 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> Sek. sein dürfte, ist vielmehr anzunehmen, daß <sup>1</sup>**A** mit einem in nächster Nachbarschaft befindlichen **A** zu einem Excimer<sup>18)</sup> reagiert, aus dem dann **3** entsteht:



<sup>17)</sup> *W. Hartmann*, unveröffentlicht.

<sup>18)</sup> *Th. Förster* und *K. Kaspar*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 976 (1953); *B. Stevens* und *E. Hutton*, *Nature [London]* **186**, 1045 (1960); *B. Stevens* und *M. I. Ban*, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1515 (1964).

Die geringe Quantenausbeute<sup>5)</sup> der Rk. 1 ( $\varphi = 0.03$  bis  $0.05$ ) kann durch Schritt (5) allein kaum gedeutet werden. Als unproduktive Schritte kommen ferner in Frage:



Laufende Untersuchungen<sup>17)</sup> geben direkte Hinweise auf diese Schritte.

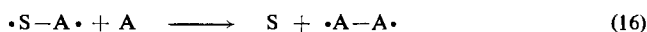
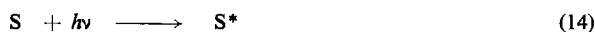
Der vorstehende Mechanismus erklärt neben der geringen Quantenausbeute auch deren Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit<sup>5)</sup>. Er widerspricht auch nicht den Beobachtungen von *Bowen* und *Marsh*<sup>5)</sup>, die mit n-Hexan, Toluol und Äthanol gerade solche Lösungsmittel benutzt haben, in denen praktisch nur die durch COT und O<sub>2</sub> nicht hemmbare Rk. 1 abläuft. Diese Autoren konnten daher auch nicht die Hemmung der unsensibilisierten Photodimerisation von 1 durch Sauerstoff, der nur bei der Rk. 2 wirksam wird, erkennen.

## 2. Zur Reaktion 2 und zur sensibilisierten Reaktion

Der Lösungsmiteleinfluß auf Rk. 2 und auf die durch Bengalrosa sensibilisierte Photodimerisation von 1 läßt sich mit Hilfe der Kirkwood-Onsager-Beziehung gut beschreiben. In beiden Fällen haben wir innerhalb der analytischen Genauigkeit jeweils die gleiche Produktverteilung in den verschiedenen Lösungsmitteln gefunden (s. Abbild.). Aus der Übereinstimmung der sterischen Selektion beider Reaktionen ist zu schließen, daß die hierfür entscheidenden Übergangszustände im wesentlichen übereinstimmen, im Falle der durch Bengalrosa photosensibilisierten Reaktion also den Sensibilisator nicht mehr oder nur an hierfür unwesentlicher Stelle enthalten. Die gleiche Produktverteilung, die wir für beide Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten, zwingt uns anzunehmen, daß die durch Bengalrosa photosensibilisierte Dimerisation von 1 an einer der sterischen Selektion vorgeschalteten Stelle in den Mechanismus der unsensibilisierten, durch COT hemmbaren Reaktion (Rk. 2), einmündet. Das erste gemeinsame Zwischenprodukt beider Reaktionen enthält dann also keinen Sensibilisator und kann entweder aus einer oder aus mehreren Substratmolekeln zusammengesetzt sein.

Bei Berücksichtigung der oben geschilderten Verhältnisse ist eine Deutung unserer Versuchsergebnisse von zwei verschiedenen Gesichtspunkten möglich. Mit dem Prinzip photochemischer Relaismechanismen<sup>19)</sup> stehen folgende Reaktionsschritte in Einklang:

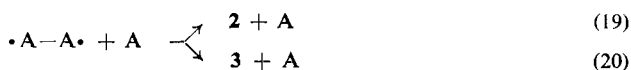
### a) sensibilisierte Reaktion



### b) Reaktion 2



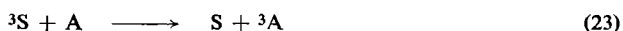
<sup>19)</sup> G. O. Schenck und R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges **71**, 781 (1962); G. O. Schenck, Photogr. Korresp. **99**, 145 (1963).

c) *gemeinsamer, Produkt-bildender Schritt*

(20)

Das beiden Reaktionen gemeinsame Zwischenprodukt ist hier ein Biradikal-Addukt ( $\bullet A-A\bullet$ ), das in Gegenwart von COT in zwei Molekeln A zerfällt.

Bei der Interpretation unserer Versuchsergebnisse vom Standpunkt einer rein physikalischen Energieübertragung<sup>20)</sup> ist die gemeinsame Spezies beider Reaktionen ein angeregtes Acenaphthylen-Molekül im niedrigsten Triplettzustand ( $^3A$ ), das auf dem sensibilisierten Wege folgendermaßen entsteht:



(25)

Durch Absorption von Lichtquanten geht der Sensibilisator S in niedrigste angeregte Singulettzustände ( $^1S$ ) und aus diesen durch Spinumkehr in niedrigst angeregte Triplettzustände ( $^3S$ ) über. Die Übertragung der Triplettanregung von  $^3S$  auf A liefert  $^3A$ , dessen Reaktion mit A zu den Dimeren 2 bzw. 3 führt.

Voraussetzung für eine hohe Wirksamkeit des Reaktionsschrittes (23) ist eine hohe Quantenausbeute des Schrittes (22) und eine im Vergleich zu A um mindestens 3–4 kcal höhere Triplettenergie ( $E_T$ ) des Sensibilisators. Bei Bengalrosa erfolgt die Triplettbildung mit einer Quantenausbeute von 0.76<sup>21)</sup>, die erste Bedingung ist also erfüllt.  $E_T$  von Bengalrosa und 1 sind bisher nicht bestimmt worden. Der Wert für Bengalrosa dürfte sich jedoch nur wenig von dem des Eosins (43 kcal/Mol)<sup>22)</sup> unterscheiden. Ferner erscheint es uns zulässig, für das bei 21000/cm ( $\sim 60$  kcal/Mol) absorbierende A eine für  $\pi-\pi^*$ -Übergänge von Aromaten durchschnittliche Singulett-Triplett-Aufspaltung von ca. 20–25 kcal/Mol anzunehmen, womit sich für A ein Wert von  $E_T \approx 35-40$  kcal/Mol ergibt. Die energetischen Voraussetzungen für eine physikalische Übertragung der Triplettanregung von  $^3S$  auf A scheinen daher auch gegeben zu sein.

Bei Rk. 2 verläuft die Bildung von  $^3A$  analog der Entstehung von  $^3S$  nach den Reaktionsschritten (21) und (22). Nach unseren Versuchen erfolgt sie bevorzugt bei Belichtungen von A in halogenierten Lösungsmitteln. Dieser Befund weist auf einen Schweratomeffekt<sup>23)</sup> hin, der durch externe Spinbahnkopplung die Bildung von  $^3A$  entsprechend Reaktionsschritt (22) begünstigt.

<sup>20)</sup> G. S. Hammond und N. J. Turro, Science [Washington] **142**, 1541 (1963); R. S. H. Liu, N. J. Turro und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3406 (1965).

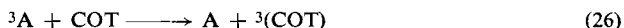
<sup>21)</sup> K. Gollnick, Dissertat., Univ. Göttingen 1962.

<sup>22)</sup> G. N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

<sup>23)</sup> M. Kasha, J. chem. Physics **20**, 71 (1952); S. P. McGlynn, R. Sunseri und N. H. Christodouleas, J. chem. Physics **37**, 1818 (1962).



Die Hemmung der Rk. 2 durch COT läßt sich ebenfalls als Übertragung von Triplettenergie deuten:



Energetisch scheint diese Übertragung möglich zu sein. Für *trans-trans*-1.3.5.7-Octatetraen wurde  $E_T$  zu etwa 39 kcal/Mol bestimmt<sup>24</sup>); infolge seiner Ringstruktur sollte beim COT  $E_T$  um einige kcal/Mol kleiner sein.

Diese und andere<sup>13,25</sup>) Untersuchungen eröffnen interessante Aspekte für die Diskussion des Lösungsmittleinflusses bei photochemischen Cycloadditionen, doch halten wir eine detaillierte Erörterung dieser Fragen für verfrüht.

Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, Universität Wien, danken wir für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

## Beschreibung der Versuche

Acenaphthylen rein (Gesellschaft für Teerverwertung) enthielt nach gaschromatographischer Analyse ca. 20% Acenaphthen. Das Gemisch wurde in die Pikrate übergeführt und fraktioniert aus Benzol kristallisiert: reines Acenaphthylen-pikrat vom Schmp. 199–201° (Zers.) (Lit.<sup>1</sup>): 201–202°). Spaltung mit konz. Ammoniak bei 20° und mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) ergab gaschromatographisch reines Acenaphthylen vom Schmp. 92–93°.

Die Lösungsmittel Chloroform, Essigsäure, Essigsäure-äthylester, Methanol, Tetrachlorkohlenstoff (alle Merck, p. a.), Methyljodid (Fluka, puriss., stab. durch Silberwolle), n-Hexan (Merck, zur Chromatographie), 1,2-Dichlor-äthan (Merck, puriss.), Acetonitril (Merck, zur Synthese), Dimethylformamid (Merck, zur Synthese), Methylformamid (Fluka, pur.) und Äthanol (Reininghaus, DAB 6) wurden unmittelbar vor Gebrauch unter Argon fraktioniert destilliert. Benzol (Merck, p. a.) wurde mit konz. Schwefelsäure so lange geschüttelt, bis keine Gelbfärbung der Schwefelsäure mehr eintrat. Nach anschließendem Waschen des Benzols mit Wasser und konz. Natriumchloridlösung wurde über Natrium getrocknet und unter Argon fraktioniert destilliert. Aceton (Merck, p. a.) wurde mit Kaliumpermanganat 5 Stdn. in Argonatmosphäre unter Rückfluß gekocht und anschließend unter Argon fraktioniert destilliert. Die Reinigung des Dioxans (Merck, p. a.) erfolgte nach der Vorschrift in l. c.<sup>26</sup>).

Cyclooctatetraen (BASF) wurde bei 15 Torr über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Verwendet wurde die Fraktion mit  $n_D^{20} = 1.5386$ .

Bengalrosa (Merck, als Adsorptionsindikator und zur Mikroskopie) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Belichtungen erfolgten im Falle der direkten Dimerisation von **1** unter magnetischer Durchmischung in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur<sup>27</sup>) bei 20° mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter Argon durch einen GWV-Filterschacht (Wertheim), durchlässig für Licht mit  $\lambda > 366 \text{ m}\mu$ .

Für die sensibilisierte Reaktion verwendeten wir eine Na-Dampflampe (Philips SO 60 W) in einem Lampenschacht aus Solidexglas.

<sup>24</sup>) D. F. Evans, J. chem. Soc. [London] 1961, 2566.

<sup>25</sup>) C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 625 (1966); H. Morrison, H. Curtis und T. McDowell, J. Amer. chem. Soc. 88, 5415 (1966); W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967).

<sup>26</sup>) M. Pestemer, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

<sup>27</sup>) G. O. Schenck, Dechema-Monogr. 24, 105 (1955).

*Unsensibilisierte Belichtungen von Acenaphthylen (1)*: 2.28 g ( $10^{-1}$  m) **1** in 150 ccm Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders vermerkt (s. Tab. 2) 24 Stdn. belichtet. Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstandes in 25–30 ccm Benzol und Absaugen des Ungelösten lieferte reines *trans*-Cyclobuta[1.2-a:3.4-a']diacenaphthylen (**2**) vom Schmp. 307°. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit 30–50 ccm Methanol behandelt, wobei unumgesetztes **1** in Lösung ging und reines *cis*-Cyclobuta[1.2-a:3.4-a']diacenaphthylen (**3**), Schmp. 232–234°, ungelöst blieb. Die quantitative Bestimmung von **2** und **3** erfolgte gravimetrisch nach vorherigem Trocknen.

Bei den Löschversuchen wurde das Cyclooctatetraen zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 30–50 ccm Methanol digeriert, ungelöstes **3** vom Schmp. 232–234° abgesaugt, getrocknet und gravimetrisch bestimmt.

*Sensibilisierte Belichtungen von 1*: 3.04 g ( $10^{-1}$  m) **1** und 100 mg Bengalrosa (3'.4'.5'.6'-Tetrachlor-2.4.5.7-tetrajod-fluorescein) in 200 ccm Lösungsmittel wurden 24 Stdn. belichtet. Nach Eindampfen i. Vak. wurde zur Entfernung des Sensibilisators und des nicht umgesetzten **1** mit 50 ccm Methanol digeriert. **2** und **3** blieben ungelöst, wurden wie beschrieben getrennt und quantitativ bestimmt.

[139/67]