

Hans-Dieter Scharf, Hans Leismann und Horst Lechner

## Über Typ und energetische Lage des niedrigsten Triplett-Terms in Dihalogenmaleinsäureanhydriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. Dezember 1970)

Dichlor-, Dibrom- und Dijodmaleinsäureanhydrid zeigen bei Anregung in der längstwelligsten Absorptionskante eine Phosphoreszenz-Emission, die aufgrund eines Photodissoziationsprozesses bei der Einstrahlung kürzerwelliger Erregerstrahlung verschwindet. Triplettenergie, Singulett-Triplett-Aufspaltung sowie Phosphoreszenz-Lebensdauer der Derivate wurden bestimmt. Der emittierende Term gehört offensichtlich zu einer  $^3(\pi\pi^*)$ -Konfiguration.

### Type and Energetic Height of the Lowest Triplet Level in Dihalomaleic Anhydrides

Dichloro-, dibromo- and diiodomaleic anhydrides show on excitation in the edge of the longest wavelength absorption band a phosphorescence emission, which, due to a photodissociation process, disappears on excitation with light of shorter wavelength. Triplet energy, singlet-triplet splitting as well as the phosphorescence lifetime of the anhydrides were measured. The emitting triplet term belongs obviously to a  $^3(\pi\pi^*)$  configuration.

Obwohl Maleinsäureanhydrid<sup>1-4)</sup>, sein Dimethylderivat<sup>1,2)</sup> und die Ester der Malein- und Fumarsäure<sup>5)</sup> als Photocyclophile seit langem präparativ verwendet werden, sind die Angaben über ihre elektronische Struktur und besonders über die Lage ihres niedrigsten Triplett-niveaus unsicher und zum Teil widersprüchlich.

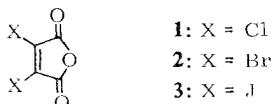
So erhielten *Hardham* und *Hammond*<sup>6)</sup> eine sehr schwache Phosphoreszenz-Emission von MA \*) in einem Methylcyclohexan/Isopentan-Glas bei 77°K mit einer 0-0-Schwingungsbande bei 72 kcal/Mol. Obwohl sie diesen Wert durch Singulett-Triplett-Absorptionsmessungen in Äthyljodid zunächst bestätigten, wiesen sie später darauf hin, daß eine Verunreinigung für diesen Effekt nicht ausgeschlossen werden kann.

Der nach einer indirekten Methode ermittelte Wert der Triplettenergie des Dimethylmaleinsäureanhydrids wird mit 61–63 kcal/Mol<sup>7)</sup> angegeben; der für einen Donator-Akzeptor-Komplex aus MA und Benzol nach einer ähnlichen Methode ermittelte Wert beträgt 65 kcal/Mol<sup>8,6)</sup>.

\*) Abkürzung für Maleinsäureanhydrid.

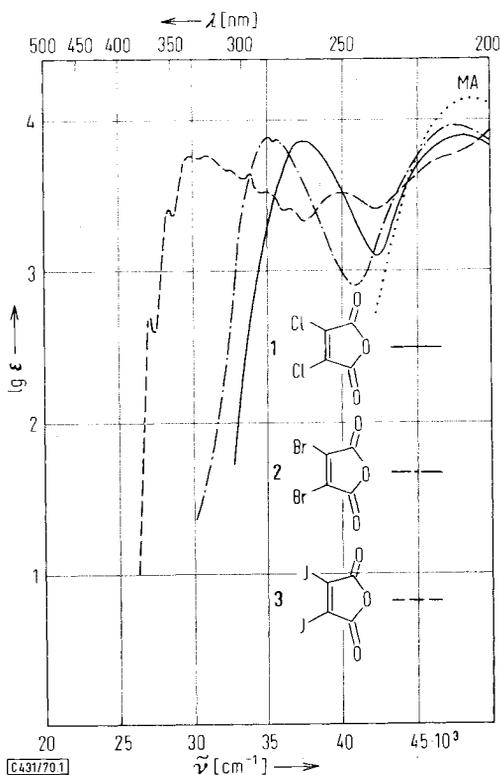
- 1) Zusammenfassung in: *A. Schönberg, G. O. Schenck* und *O. A. Neumüller*, „Preparative Organic Photochemistry“, 2. Aufl., S. 82, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968.
- 2) *G. O. Schenck* und *R. Steinmetz*, Bull. Soc. chim. belges **71**, 781 (1962); *G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner* und *C. H. Krauch*, Chem. Ber. **95**, 1642 (1962); *C. H. Krauch* und *H. Küster*, ebenda **97**, 2085 (1964); *G. O. Schenck, W. Hartmann* und *R. Steinmetz*, ebenda **96**, 498 (1963); *W. Metzner, H. Partale* und *C. H. Krauch*, ebenda **100**, 3156 (1967).
- 3) *R. Robson, W. P. Grubb* und *J. A. Bartrop*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2153.
- 4) *D. Bryce-Smith* und *J. E. Lodge*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 2675.
- 5) *A. Cox, P. DeMayo* und *R. W. Yip*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1043 (1966).
- 6) *W. M. Hardham* und *G. S. Hammond*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3200 (1967).
- 7) *R. Steinmetz*, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 445 (dort S. 457 und 474) (1967).

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun das Lumineszenzverhalten der Dihalogen-derivate **1–3** dieser Substanzklasse untersucht, um Informationen über die elektronische Struktur der Verbindungen zu erhalten, die Einsicht in den Mechanismus ihrer Photoreaktionen<sup>9)</sup> gestatten.



### UV-Absorptionsspektren von **1–3**

Abbild. 1 zeigt die UV-Absorptionsspektren der Substanzen **1–3** in Hexan bei Raumtemp. im Vergleich zum Maleinsäureanhydrid (MA).



Abbild. 1. UV-Spektren von Dichlor-, Dibrom- und Dijodmaleinsäureanhydrid (**1–3**) sowie von Maleinsäureanhydrid (MA) in Hexan bei Raumtemp.

Die Substitution der Wasserstoffatome in MA durch Halogen verursacht eine beträchtliche Verschiebung der langwelligen  $\pi\pi^*$ -Bande, die sich vom Cl zum Jod hin

<sup>8)</sup> N. J. Turro, „Molecular Photochemistry“, S. 197, Benjamin Inc. New York, Amsterdam (1965).

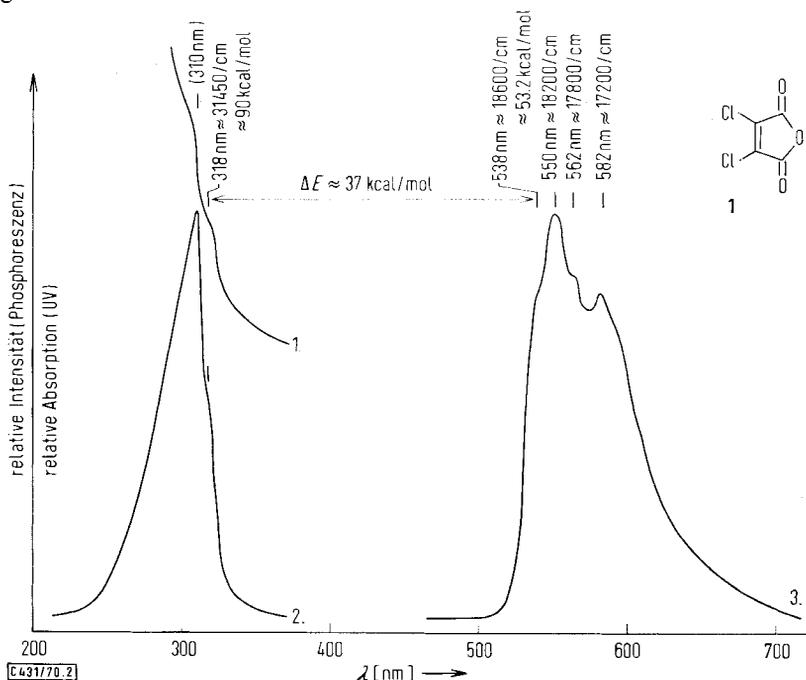
<sup>9)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, „Präparative photochemische Synthesen, I (Chem. Ber. **98**, 764 (1965)) bis IX“ (Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4231).

noch weiter verschiebt. Dabei wird offenbar die Übergangswahrscheinlichkeit nicht erhöht, wie das etwa bei der Substitution eines H-Atoms durch Halogen am Naphthalin zu beobachten ist<sup>10,11</sup>). Bei allen Spektren fehlen erwartungsgemäß  $n\pi^*$ -Banden oder sind zumindest durch die intensiven  $\pi\pi^*$ -Banden verdeckt.

Die Schwingungsstruktur ist beim Jodderivat besonders ausgeprägt.

### Dichlormaleinsäureanhydrid (DCMA) (1)

In Abbild. 2 sind die Emission einer Lösung von DCMA in einem Methylcyclohexan/Isopentan-Glas bei 77°K und die Kurve des für die Emission verantwortlichen Erregerlichts dargestellt. Ferner ist der langwellige Ansatz der UV-Absorptionskurve eingezeichnet.



Abbild. 2. Spektren von Dichlormaleinsäureanhydrid in Methylcyclohexan/Isopentan (4:1)

1. UV-Spektrum (Cary-14, 1-cm-Küvette, Konzentration  $2.4 \cdot 10^{-3}$  m, 295° K)
2. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum
3. Phosphoreszenz-Emissionsspektrum (Aminco-Bowman SPM, Konzentration  $2.2 \cdot 10^{-2}$  m, 77° K, Blenden A3, B5, C5, D2, E1)

Es ist zu entnehmen, daß die 0-0-Schwingungsbande der Emission bei 53.2 kcal/Mol, die des Erregerlichts bei 90 kcal/Mol zu finden ist. Das würde einer relativ großen Energielücke von 37 kcal/Mol entsprechen, die der Singulett-Triplett-Aufspaltung eines  $\pi\pi^*$ -Übergangs entspricht<sup>12</sup>). Die Abklingzeit beträgt 13.89 msec.

<sup>10</sup>) D. S. McClure, J. chem. Physics **20**, 687 (1952); M. A. El Sayed, Acc. of chem. Res. **1**, 8 (1968).

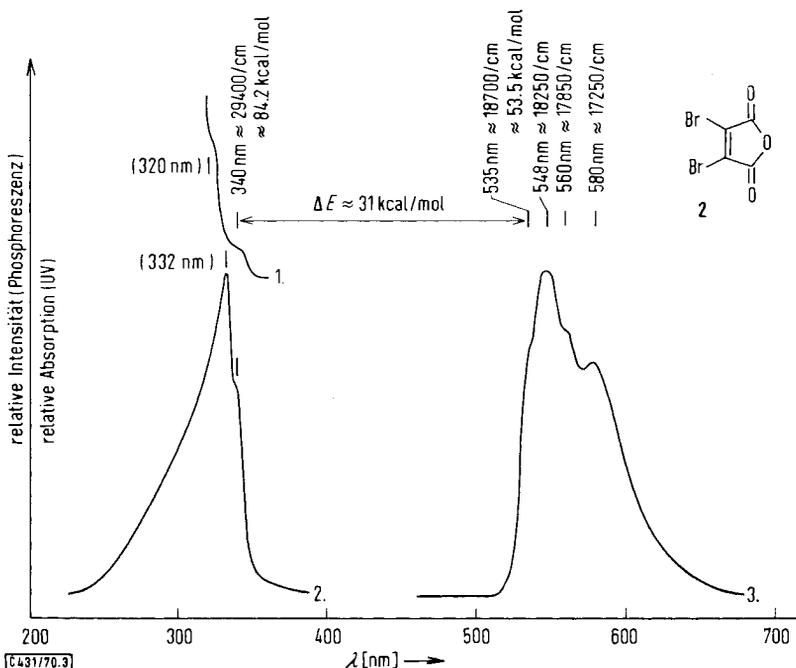
<sup>11</sup>) Der molare Extinktionskoeffizient der  $\pi\pi^*$ -Bande wird durch die Chlorsubstitution um den Faktor  $10^3$ – $10^4$  größer.

Diese überraschend große Aufspaltung, die größenordnungsmäßig der von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Anthracen<sup>13)</sup>, vergleichbar ist sowie die Tatsache, daß die Emission beim Überschreiten eines bei  $310 \text{ m}\mu \cong 92.2 \text{ kcal/Mol}$  liegenden scharfen Schwellenwertes nach kürzeren Wellenlängen zusammenbricht, obwohl die UV-Absorptionsbande des DCMA erst dort ihr Maximum erreicht (Abbild. 1), legten zunächst die Vermutung nahe, daß die gefundene Emission nicht von DCMA selbst, sondern von einer Verunreinigung stammen könnte.

Obwohl mit keiner der von uns angewendeten analytischen Methoden eine Verunreinigung nachgewiesen werden konnte, haben wir die durch mehrfache Sublimation gereinigte Probe zusätzlich zehnmal der Zonenschmelzung unterworfen. Die daraus erhaltene Probe zeigte das in Abbild. 2 angegebene Lumineszenzverhalten unverändert.

Ohne zunächst erklären zu können, weshalb nur bei Einstrahlung in den langwelligeren Anstieg der Absorptionsbande eine Emission zu beobachten ist, war aus den obigen Befunden doch zu schließen, daß es sich um eine echte Emission des DCMA handeln muß.

### Dibrommaleinsäureanhydrid (DBMA) (2)



Abbild. 3. Spektren von Dibrommaleinsäureanhydrid (2) in Methylcyclohexan/Isopentan (4 : 1)  
 1. UV-Spektrum (Cary-14, 1-cm-Küvette, Konzentration  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ,  $295^\circ \text{ K}$ )  
 2. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum  
 3. Phosphoreszenz-Emissionsspektrum (Aminco-Bowman SPM, Konzentration  $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,  $77^\circ \text{ K}$ , Blenden A3, B5, C5, D1, E1)

<sup>12)</sup> Siehe I. c. <sup>8)</sup>, S. 86.

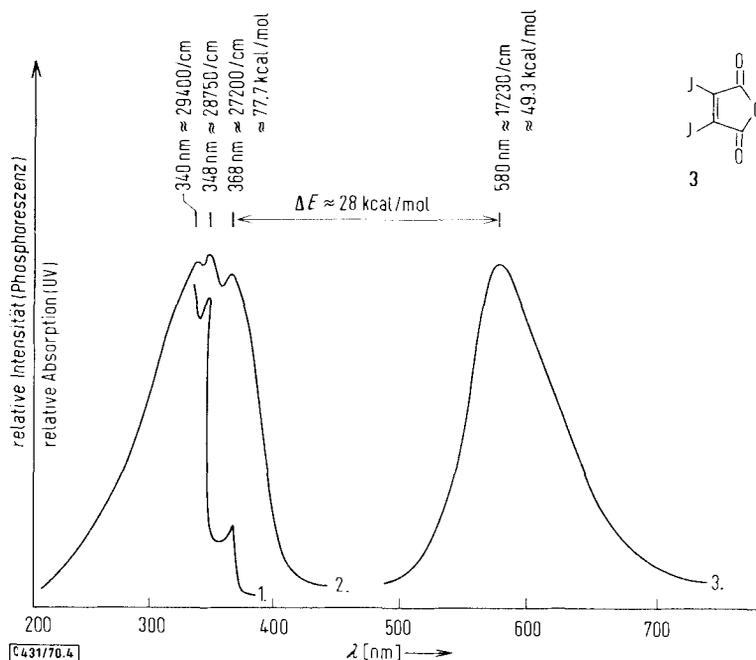
<sup>13)</sup> D. S. McClure, J. chem. Physics **19**, 670 (1951).

Eine auf dieselbe Weise gereinigte Probe DBMA ergibt unter gleichen Bedingungen die in Abbild. 3 dargestellte Emission mit einer 0-0-Schwingungsbande von 53.5 kcal/Mol. Die Abklingzeit ist auf 1.71 msec verkürzt. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung  $\Delta E_{ST}$  ist zwar auf 31 kcal/Mol verringert, aber immer noch erstaunlich groß.

Auch hier zeigt sich ein scharfer Schwellenwert in der Energie des Erregerlichtes, oberhalb dessen die Emission zusammenbricht, nur ist er gegenüber dem von DCMA um etwa 22 nm zu längeren Wellen verschoben, entsprechend den Maxima der UV-Absorptionskurven in Abbild. 1.

### Dijodmaleinsäureanhydrid (DJMA) (3)

Die beim DCMA und DBMA beobachteten Befunde setzen sich beim DJMA entsprechend fort (Abbild. 4).



Abbild. 4. Spektren von Dijodmaleinsäureanhydrid (3) in Methylocyclohexan/Isopentan (4 : 1)  
 1. UV-Spektrum (Cary-14, 1-cm-Küvette, Konzentration  $5.0 \cdot 10^{-4} m$ ,  $295^\circ K$ )  
 2. Phosphoreszenz-Anregungsspektrum  
 3. Phosphoreszenz-Emissionsspektrum (Aminco-Bowman SPM, Konzentration  $10^{-3} m$ ,  $77^\circ K$ , Blenden A3, B2, C2, D3, E3)

Die UV-Absorption (Abbild. 1 und 4, 1.) und folglich auch die Kurve des Erregerlichts (Abbild. 4, 2.) zeigen deutlich eine gut übereinstimmende Schwingungsstruktur im langwelligen Bandenanstieg.

Beim Vergleich der beiden Kurven ergibt sich der Schwellenwert im Erregerlicht bei 340 nm, unterhalb dessen die Emission gegen Null geht.

Aufgrund der fehlenden Schwingungsstruktur in der Emissionsbande des DJMA ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung nur näherungsweise mit  $\Delta E_{ST} \approx 28$  kcal/Mol

anzugeben. Sie ist jedoch im Vergleich mit den beiden homologen Verbindungen am kleinsten. Zusammen mit der größeren Kernladungszahl des Jods folgt daraus eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung, die eine hohe Triplettbesetzung erwarten läßt.

Die gemessene Abklingzeit ist auf 0.76 msec erwartungsgemäß noch weiter verkürzt.

### Intensitäten

Die in Abbild. 2–4 dargestellten Emissionsspektren sind nicht korrigiert. Sie hängen von der Charakteristik der verwendeten Xenonlampe, dem optischen System, der Geometrie der Probenküvette und der Charakteristik des Photomultipliers ab, so daß sie nur im relativen Maßstabe angegeben werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren ergibt sich folgendes Verhältnis der Emissionsintensitäten

$$\text{DCMA} : \text{DBMA} : \text{DJMA} = 1 : 6 : 5^{14}) \\ \text{in Methylcyclohexan/Isopentan-Gläsern bei } 77^\circ\text{K}$$

Da alle diese Verbindungen zur gleichen Punktgruppe  $C_{2v}$  gehören und strukturanalog sind, ist die Annahme berechtigt, daß die Geschwindigkeiten der strahlungslosen Desaktivierungsprozesse in allen drei Verbindungen vergleichbar sind, so daß die Intensitätssteigerung näherungsweise die  $S_1 \rightsquigarrow T_1$ -Übergangswahrscheinlichkeiten (intersystem crossing) repräsentiert.

Wegen ihrer relativ hohen Intensität und der kurzen Abklingzeit läßt sich die Phosphoreszenz des DJMA und DBMA wie eine Fluoreszenz mit dem Auge beobachten. Bestrahlt man eine eingefrorene Probe von DJMA oder DBMA mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 360 m $\mu$  bzw. DBMA mit 320 m $\mu$ , so entsteht ein intensiv rotes bzw. gelbes Emissionslicht. Daß es sich nicht um eine Fluoreszenzstrahlung handeln kann, geht aus der großen Energielücke zwischen Absorption und Emission sowie aus den für eine Fluoreszenz zu langen Abklingzeiten hervor.

### Abklingzeiten

Die angegebenen Abklingzeiten sind in Methylcyclohexan/Isopentan-Gläsern bei 77°K gemessen. Die Lebensdauer ist durch die reziproke Summe der beiden monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten für den strahlungslosen und den strahlen-

$$\tau_{\text{Ph}} = \frac{1}{k_{\text{Ph}} + k_{\text{strl.}}}$$

den Desaktivierungsprozess des Triplets gegeben. Der durch die Apparatur bedingte Fehler wurde jeweils mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung ermittelt.

### Prädissoziation und Halogenabspaltung

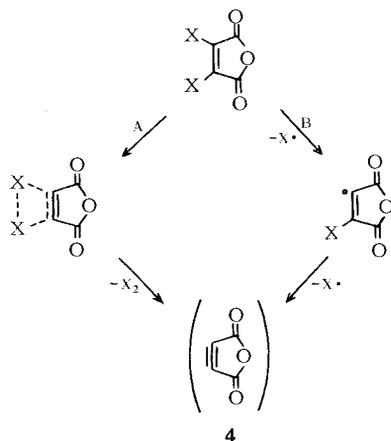
Aufgrund der monotonen Veränderung der Lumineszenzeigenschaften der Verbindung 1–3 und der Tatsache, daß trotz intensiven Bemühens keine Verunreinigung in den Substanzen als Ursache für die Emissionen nachgewiesen werden konnten, ist die Annahme berechtigt, daß sie für die Substanzen typisch sind.

<sup>14)</sup> Für sehr kurze Abklingzeiten sind hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten der rotierenden Blende des Phosphoroskops nötig, um das Maximum der Intensität zu erhalten. Wir führen den geringen Intensitätswert des DJMA gegenüber dem des DBMA auf die apparativ nicht mehr zu steigernde Umdrehungsgeschwindigkeit dieser Ringblende zurück.

Als Erklärung für das Verschwinden der Emissionen beim Überschreiten bestimmter Schwellenwerte der Energie des Erregerlichts bleibt die zunächst plausible Annahme, daß die eingestrahlte Energie für interne Dissoziationsprozesse verbraucht wird.

Da in den in Absorption aufgenommenen Spektren der Lösung die diffusen Bereiche, die durch Prädissoziation verursacht werden, nicht von den anderen Absorptionsgebieten zu unterscheiden sind, sind sie somit bei Absorptionsmessungen schwer zu entdecken. Einen Hinweis, welcher Art der energieverbrauchende Dissoziationsprozeß sein könnte, erhielten wir aus einer Arbeit von *Jones*<sup>15)</sup>, wonach DJMA beim Erhitzen über den Schmelzpunkt freies Jod absplattet und das intermediär entstehende Heteroarain **4** zu einem schwarzen Polymeren reagiert, das als polymeres Acetylendicarbonsäureanhydrid formuliert wird. Die mögliche Existenz solcher Heteroaraine **4** als Zwischenstufen machte auch *Draber*<sup>16)</sup> an einem anderen Beispiel wahrscheinlich. Die Abspaltung von Brom aus Dibrommaleinsäureanhydrid zur Herstellung des Anhydrids der Acetylendicarbonsäure hatten schon *Diels* und *Reinbeck*, allerdings ohne Erfolg, versucht<sup>17)</sup>.

Bevor nun die Frage untersucht wird, ob es sich um eine konzertierte Eliminierung ( $2\sigma \rightarrow \pi\sigma$ ) (A) oder um eine schrittweise Abspaltung zunächst eines Chlor-Atoms (Weg B) handelt, soll der kausale Zusammenhang zwischen Halogenabspaltung und dem Schwellenwert des Erregerlichts geprüft werden.



Wenn die Prozesse A bzw. B für das Verschwinden der Emission verantwortlich sind, dann sollte sich exakt oberhalb des jeweiligen Schwellenwertes der Erregerenergie die Oxydationswirkung freien Chlors, Broms bzw. von deren Radikalen oder Jod nachweisen lassen. Zur experimentellen Prüfung verfahren wir folgendermaßen:

Ein Kaliumjodid-Stärke-Papierstreifen wurde mit einer wasserfreien Acetonlösung des jeweiligen Dihalogenmaleinsäureanhydrids getränkt, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der trockene Streifen, dessen Oberfläche mit feinkrist. Substanz bedeckt war, in einer evakuierten Quarzküvette eine zeitlang monochromatischer

<sup>15)</sup> J. I. Jones, Chem. Commun. 1967, 938.

<sup>16)</sup> W. Draber, Angew. Chem. 79, 51 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 75 (1967).

<sup>17)</sup> O. Diels und M. Reinbeck, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1271 (dort S. 1274) (1910).

Strahlung jeweils verschiedener Wellenlängen ausgesetzt. Danach wurde der Streifen in der Küvette durch Einsaugen von dest. Wasser angefeuchtet, wobei das bestrahlte Flächenstück ( $2 \times 5$  mm) entweder deutlich blau (+), sehr intensiv blau (++) oder, wie der übrige Streifen, völlig weiß war (---). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Bestrahlung von Kaliumjodid-Stärke-Dihalogenmaleinsäureanhydrid-Papierstreifen mit Licht verschiedener Wellenlänge (Erläuterungen s. Text)

Wellenlänge <sup>18)</sup> [m $\mu$ ]	DCMA	Zeit [Std.n.]	DBMA	Zeit [Std.n.]	DJMA	Zeit [Std.n.]	Quanten/sec <sup>19)</sup>
436					---	1.1	
405	---	3			+	0.9	20)
366	---	3	---	3	++	0.75	
334	---	4	+	4	++	1.1	$5.8 \cdot 10^{14}$
312	+	4	++	4			$8.5 \cdot 10^{14}$
303	++	3					$6.5 \cdot 10^{14}$
296	++	4					$4.8 \cdot 10^{14}$
251	++	5					$5.8 \cdot 10^{13}$

Die Gründe für die erheblich kürzeren Bestrahlungszeiten bei DJMA liegen einmal an der um den Faktor 2–3 größeren Intensität der entsprechenden Quecksilberlinien und zum anderen an der direkten Reaktion des freiwerdenden Jods mit der Stärke, ohne vorhergehenden Oxydationsschritt wie im Falle des Chlors und Broms.

Am DCMA und DBMA wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Durchschnitt ein Minimum von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Molquanten zur Erzeugung einer im obigen Sinne positiven Reaktion notwendig ist.

Nachweislich genügt der biradikalische Zustand, z. B. des angeregten Benzophenons, allein nicht, um eine Blaufärbung des Kaliumjodid-Stärkepapiers herbeizuführen, so daß der angeregte Triplettzustand der undissoziierten Molekel als Reaktionsursache auszuschließen ist.

### Der Dissoziationsprozeß

Zur Entscheidung zwischen Dissoziation über Weg A oder B wurden experimentelle Befunde gesucht.

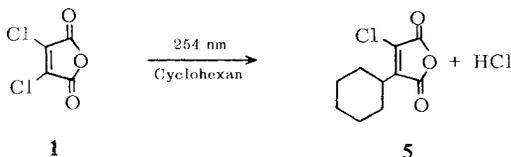
1. Bei der Bestrahlung von DCMA im festen Zustand als Film in einem Quarzrohr mit einer Quecksilberniederdrucklampe färbt sich die Substanz nach einiger Zeit dunkel. Nach Absublimieren des unveränderten DCMA bleibt ein schwarzes, glänzendes, polymeres Produkt zurück, das die Zusammensetzung  $(C_4O_3)_n$  hat. Das IR-Spektrum zeigt neben den Anhydridcarbonylschwingungen die Gegenwart einer C=C-Doppelbindung und einer C—O—C-Schwingung. Diese Substanz entspricht der von Jones<sup>15)</sup> beschriebenen.

<sup>18)</sup> Die Wellenlängen wurden aus dem Spektrum einer HBO-200-Quecksilberhochdrucklampe (Osram) mit einem Zeiss-MM-12-Doppelmonochromator isoliert.

<sup>19)</sup> Die Quantenmengen wurden mit einem  $K_3Fe(C_2O_4)_3/H_2SO_4$ -Aktinometer nach C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **1956**, 235, 518, bestimmt.

<sup>20)</sup> Die Intensitäten dieser Linien wurden nicht explizit gemessen. Aus der Osram-Firmenschrift für diese Lampe geht jedoch hervor, daß die Linie bei 405 m $\mu$  etwa so intensiv ist, wie die bei 312 m $\mu$ , während die bei 366 und 436 m $\mu$  diese Linien noch um ein Mehrfaches übertreffen.

2. Bei der Bestrahlung von DCMA in Cyclohexanlösung unter gleichen Bedingungen wurde **5** isoliert und aufgrund der Zusammensetzung, des IR-Spektrums und des NMR-Spektrums identifiziert. Schwarze polymere Produkte wurden dabei nicht beobachtet. Die Gesamtausbeute an **5** beträgt etwa 10%.



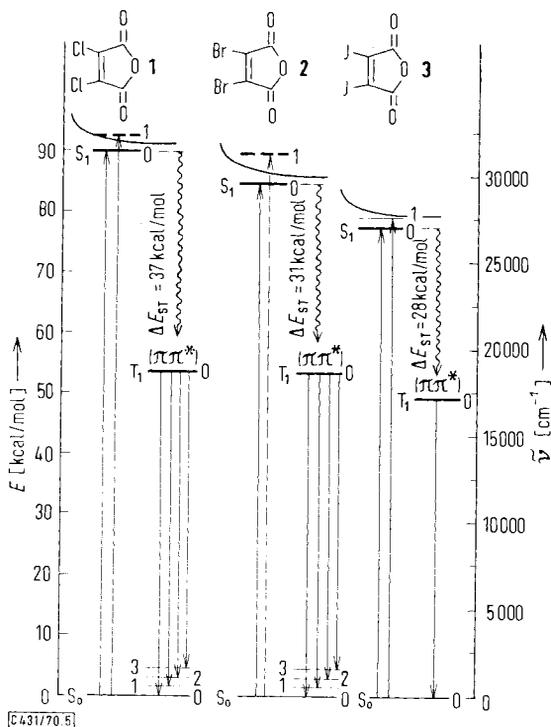
3. Erhitzen von DCMA bzw. DBMA über den Schmelzpunkt führt nach einiger Zeit zur Zersetzung, wobei Chlor und Brom nachweisbar sind. Dabei nimmt die Stabilität der Verbindungen in der Reihe



ab.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß zumindest der photochemische Prozeß in verd. Lösung stufenweise verläuft, d. h., daß dabei keine Heteroararin-Zwischenstufe auftritt. Der Prozeß im festen Zustand nimmt möglicherweise einen anderen Verlauf.

### Energie-Zustandsdiagramme für DCMA, DBMA und DJMA



Abbild. 5. Termschemata der Dihalogenmaleinsäureanhydride

Aus den Spektren der Abbild. 2, 3 und 4 lassen sich näherungsweise die Termschemata in Abbild. 5 konstruieren.

Die geschilderten Beobachtungen zeigen, daß alle drei Substanzen offenbar im Singulett-Anregungszustand  $S_1$  eine Dissoziationsstelle haben, deren Bereich in Abbild. 5 symbolisch durch das Stück einer Potentialkurve angezeigt ist.

Da die Emission des DJMA keine Schwingungsstruktur aufweist, können keine Schwingungsniveaus des Grundzustandes angegeben werden.

Die Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen zu den entsprechenden Termen von  $S_0$  beim DCMA und DBMA ist willkürlich, da wegen der zu geringen Auflösung des benützten Gerätes eine eindeutige Analyse nicht möglich war.

### Zur Frage der Triplettbesetzung

Aus den gemessenen relativen Intensitäten sind die absoluten Werte für die Triplettbesetzungen in den Molekülen nur schwer abzuschätzen.

Immerhin ist der Schluß zulässig, daß die Zunahme in der Reihe  $Cl < Br < J$  auf die Wirkung des Schweratomeffekts der Halogenatome zurückzuführen ist.

Die durch ein Schweratom verursachte Spin-Bahn-Wechselwirkung eines Elektrons hat zur Folge, daß in einem Molekül die Unterschiede zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen verwischen<sup>21)</sup>.

Dieser Sachverhalt läßt sich auf der Basis eines Störungsansatzes beschreiben, wobei von Linearkombinationen ausgegangen wird, die die Elektroneneigenfunktionen (einschließlich Spin) beider Multiplizitäten enthalten. So würde eine durch ein Triplett gestörte Singulettfunktion durch folgende Entwicklung dargestellt:

$${}^1\Psi_S = {}^1\Psi_S^0 + \sum_T \lambda_{ST} \cdot {}^3\Psi_T^0$$

Der sogenannte Mischungskoeffizient  $\lambda_{ST}$  ist ein Maß für den Grad dieser Wechselwirkung und bestimmt das  $T \leftrightarrow S$ -Übergangsmoment.

$\lambda_{ST}$  ist proportional der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie und umgekehrt proportional der Singulett-Triplett-Aufspaltung. Der Spin-Bahn Operator  $H_{SL}$  ist der Kernladungszahl  $Z_K$  direkt proportional und umgekehrt proportional der dritten Potenz des Abstandes des Elektrons vom Kern für ein zentrales Feld.

$$\lambda_{ST} = \frac{1}{\Delta E_{ST}} \cdot \langle {}^1\Psi_S^0 | H_{SL} | {}^3\Psi_T^0 \rangle; \quad H_{SL} \sim \frac{Z_K}{r^3}$$

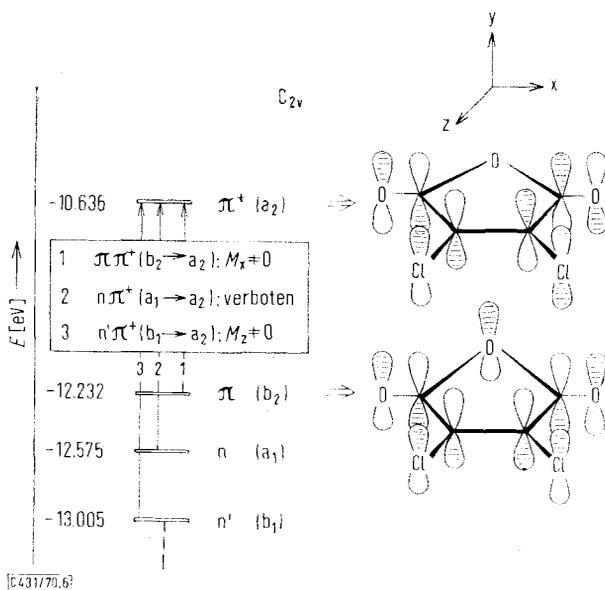
Der relativ große Wert für  $\Delta E_{ST}$  zumindest beim DCMA läßt vermuten, daß der Mischungskoeffizient  $\lambda_{ST}$  klein ist, was eine geringe Triplettbesetzung zur Folge haben würde. Tatsächlich können wir auf dem Wege über die Quantenausbeute einer nicht sensibilisierten 2+2-Cycloaddition von DCMA bzw. DBMA mit Äthylen<sup>22)</sup> abschätzen, daß die Triplettbesetzung beim DCMA unter 10% und beim DBMA in der Größenordnung von 30–50% liegen muß. Über das DJMA liegen keine diesbezüglichen Befunde vor, da das bei der Direktbestrahlung abgespaltene Jod jede weitere Radikalreaktion unterbindet. Immerhin kann man aufgrund des Schweratomeffektes einerseits und des niedrigen Wertes von  $\Delta E_{ST}$  andererseits eine prozentual noch höhere Triplettbesetzung in diesem Molekül annehmen.

<sup>21)</sup> F. Dörr, Angew. Chem. **78**, 457 (dort S. 460) (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 478 (1966).

<sup>22)</sup> H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 764 (1965).

### Einelektronentermschema des DCMA

Zur modellmäßigen Berechnung der Lage der Übergangsmomente der langwelligen Übergänge der Moleküle wurde eine EHT-Rechnung unter Berücksichtigung der 3p-Orbitale am Chlor für das DCMA ausgeführt \*) und das Einelektronentermschema der drei höchsten besetzten sowie das niedrigste unbesetzte MO in Abbild. 6 dargestellt. Danach ist der längstwellige Übergang  $\pi\pi^*(b_2 \rightarrow a_2)$  in der x-Richtung polarisiert.

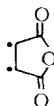


Abbild. 6. Ausschnitt aus dem Einelektronentermschema (EHT mit 3p-Elektronen) des DCMA, die Symmetrien der längstwelligen Übergänge 1, 2, 3 und deren Polarisierung sowie das Vorzeichenmuster des HOMO( $\pi$ ) und des LUMO( $\pi^*$ )

Von den übrigen beiden möglichen Übergängen 2 und 3 besitzt nur der kurzwellige  $n'\pi^* (b_1 \rightarrow a_2)$  in der z-Richtung ein von Null verschiedenes Übergangsmoment.

Aus dem Vorzeichenmuster des niedrigsten unbesetzten MO ( $a_2$ ) geht hervor, daß es die notwendige Antisymmetrie im Bereich der C=C-Bindung besitzt, so daß das von Turro<sup>23)</sup> vorgeschlagene empirische Arbeitsmodell für den Anregungszustand dieser Substanzklasse relevant erscheint.

Aus der Modellrechnung ergibt sich weiterhin, daß die C-Cl-Bindung im Anregungszustand schwächer ist als im Grundzustand.



\*) Dr. J. Fleischhauer sei für die Ausführung der Rechnung herzlich gedankt.

<sup>23)</sup> N. J. Turro, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIV (Energy Transfer and Organic Photochemistry), S. 235, Interscience Publishers, New York 1969.

## Zusammenfassung

Tab. 2. Triplett-Energien, Singulett-Triplett-Aufspaltungen und Phosphoreszenz-Lebensdauern der Dihalogenmaleinsäureanhydride

Verbindung	$E_T$		$\Delta E_{ST}$		$\tau_{Ph}$ [msec]
	[kcal/Mol]	[ $cm^{-1}$ ]	[kcal/Mol]	[ $cm^{-1}$ ]	
DCMA (1)	53.2	18 600	37	12 850	13.89 $\pm$ 0.68
DBMA (2)	53.5	18 700	31	10 700	1.71 $\pm$ 0.02
DJMA (3)	49.3	17 230	28	9 970	0.76 $\pm$ 0.004

Die Dihalogenmaleinsäureanhydride **1–3** haben eine relativ große Energielücke zwischen dem absorbierenden  ${}^1(\pi\pi^*)$ -Term und dem emittierenden  ${}^3(\pi\pi^*)$ -Term und sind damit in ihrer elektronischen Struktur einigen N-Heteroaromaten bzw. polycyclischen Aromaten<sup>24)</sup> vergleichbar.

Dadurch ist der Spinsystemwechsel (intersystem crossing) beim DCMA zunächst erschwert. Mit zunehmender Kernladungszahl der Halogenatome wird dieser Effekt zum Teil kompensiert.

Die Substanzen haben Prädissoziationsstellen im Singulett- $\pi\pi^*$ -Term, wobei in Lösung Halogen-Atome abgespalten werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung der Arbeit und für die Bereitstellung des Zonenschmelzgerätes, der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Beschaffung des UV-Spektrometers Cary 14.

## Beschreibung der Versuche

### *Darstellung und Reinigung der Substanzen 1–3*

*Dichlormaleinsäureanhydrid* (DCMA, **1**): Das handelsübliche Produkt<sup>25)</sup> wurde aus peroxidfreiem Dioxan umkristallisiert und mehrfach i. Wasserstrahlvak. sublimiert. Bad-Temp. 85°. Danach wurde die Substanz in 10 Durchgängen durch Zonenschmelzen gereinigt<sup>26)</sup>. Physikalische Eigenschaften siehe l. c.<sup>22)</sup>.

*Dibrommaleinsäureanhydrid* (DBMA, **2**): Die Darstellung nach *Basakow* und *Melnikow*<sup>27)</sup> verbesserten wir in folgender Weise:

In einem 2-l-Rührkolben werden 980 g *Maleinsäureanhydrid* unter Feuchtigkeitsausschluß geschmolzen und mit 5–7 g *Eisenpulver* versetzt. Danach werden unter Bestrahlung mit einer 300-W-Tageslicht-Lampe im Laufe von 8–10 Stdn. 1700 g *Brom* eingetropf. Die Temp. von etwa 80° wird hierbei von einem Ölbad geführt. Nachdem alles Brom verbraucht ist, wird bei 140° in ca. 7–8 Stdn. HBr abgespalten. Ein trockener N<sub>2</sub>-Strom oder schwaches Vakuum erleichtern diesen Prozeß. Anschließend wird das entstandene *Monobromid* destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 94–96°, Ausb. 1700 g (98%). Die Weiterbromierung erfolgt bei 140° in der gleichen Apparatur unter erneuter Zugabe von 5 g *Eisenpulver* und während 80–85 Stdn. von 1700 g *Brom*. Es ist darauf zu achten, daß stets ein schwacher Bromrückfluß vorhanden ist. Es empfiehlt sich weiter, den Verlauf der Bromierung in den letzten 24 Stdn. durch 2–3 gaschromatographische Analysen zu verfolgen (*Apiezon*-Säule). Wenn die Bromierung voll-

<sup>24)</sup> D. McClure, J. chem. Physics **17**, 905 (1949).

<sup>25)</sup> EGA-Chemie, 7924 Steinheim-Brenz.

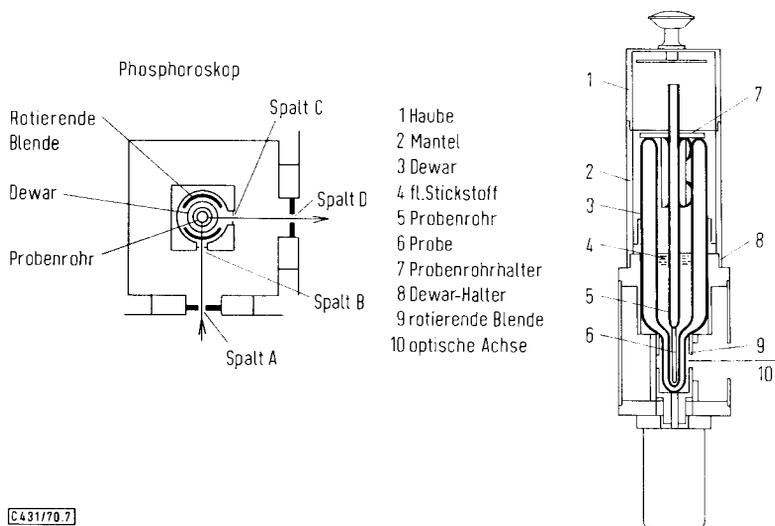
<sup>26)</sup> Gerät nach Prof. *Schildknecht*, Firma Desaga, Heidelberg.

<sup>27)</sup> A. Basakow und N. N. Melnikow, J. allg. Chem. (russ.) **24**, 1216 (1954) (J. general Chem. USSR **24**, 1205 (dort S. 1206) (1954)), C. A. **49**, 12484 d (1955).

ständig bis zur Dibromstufe vollzogen ist, wird destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 140–143°, Ausb. 2365 g (92%). Nach Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin (40–80°) (1:1) und mehrmaligem Sublimieren i. Vak. Schmp. 119°. Anschließende Reinigung durch Zonenschmelzen wie beim DCMA.

*Lösungsmittel:* Methylcyclohexan und Isopentan wurden wie folgt gereinigt: Die käuflichen Substanzen wurden mit Nitriersäure so oft durchgeschüttelt, bis die beiden sich trennenden Schichten nur noch schwach gelblich waren. Danach wurde die Kohlenwasserstoffschicht mehrfach mit dest. Wasser, dann mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wurden die Kohlenwasserstoffe über sorgfältig gereinigtem Natriummetall unter Stickstoff aus einem Thermostaten über eine 50-cm-Widmer-Kolonne destilliert. Sdp. (unkorr.) Methylcyclohexan: 100.5°; Isopentan 28°. Die Substanzen sind im Bereich von 230 m $\mu$  bis zum Ende des sichtbaren Spektrums optisch völlig leer und zeigen keine Emission.

*Apparatur:* Aminco-Bowman-Spektrophotofluorometer mit Aminco-Keirs-Phosphoroskop (Abbild. 7)<sup>28)</sup>.



Abbild. 7. Verwendetes Spektrophotofluorometer mit Phosphoroskop

Die Abklingkurven wurden von dem Schirm eines Hewlett-Packard 130 C-Oszillographen abphotographiert und mit Hilfe einer Fehlerrechnung ausgewertet.

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-14-Spektrophotometer der Firma Varian gemessen.

*Präparative Versuche zur Photodissoziation:* Die Bestrahlungen wurden in einer Merry-Go-Round-Apparatur ausgeführt. Lichtquelle: UV-Strahler (Vycor) 253.7 m $\mu$ , 200 mA/500 V<sup>29)</sup>. Die Probenröhrchen waren aus Quarz (20  $\times$  2 cm).

1. *Photolyse von DCMA im festen Zustand:* DCMA wurde als Film an der Innenseite der Röhrchen niedergeschlagen und 70 Std. bestrahlt. Danach wurde der dunkle Rückstand mit

<sup>28)</sup> American Instruments Co, Inc. 8030 Georgia Ave., Silver Spring Md. In Metropolitan Washington, D. C.

<sup>29)</sup> Firma A. Gränzel, Physikalische Werkstätte, Karlsruhe/Baden, Durmenheimer Str. 98.

Aceton herausgelöst, das Aceton i. Vak. verdampft und aus dem Rückstand das unveränderte DCMA i. Vak. heraussublimiert. Es hinterblieb ein schwarzes, glänzendes Produkt der Zusammensetzung  $(C_4O_3)_n$ . Die Substanz ist in Aceton löslich und hat einen Erweichungspunkt von  $150^\circ$ .

IR (KBr):  $\nu_{CO}$  1735, 1790;  $\nu_{C=C}$  1620;  $\nu_{C-O-C}$  1200/cm.

2. *Photolyse von DCMA in Cyclohexan zu Chlor-cyclohexyl-maleinsäureanhydrid (5)*: 2.0 g DCMA wurden in 20 ccm Cyclohexan bei  $50^\circ$  mit der oben angegebenen Quecksilberniederdrucklampe während 70 Stdn. bestrahlt. Die Lösung färbte sich gelb. Nach dem Abkühlen kristallisierte der größte Teil des nicht umgesetzten DCMA aus. Es wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und aus dem Rückstand das restliche DCMA heraussublimiert (Gesamtmenge des zurückgewonnenen DCMA 1.8 g). Es hinterblieb ein hellgelbes Öl (Ausb. 0.25 g,  $\sim 10\%$ ), das gaschromatographisch gereinigt wurde (Gerät: F & M 720, Hewlett-Packard, Säule: präp. 6 ft. SE 30, Temp.  $180^\circ$ , 100 ccm  $H_2$ /Min., Rückhaltezeit: 11 Min.).

$C_{10}H_{11}ClO_3$  (214.6) Ber. C 55.95 H 5.13 Cl 16.52 Gef. C 55.81 H 5.74 Cl 16.37

IR (kond. Phase):  $\nu_{CO}$  1780 (stark), 1830 (schwach), 1960 (schwach);  $\nu_{C=C}$  1630 (stark);  $\nu_{C-H}$  (Streckschwingungen) 2850, 2920/cm (Cyclohexan).

NMR ( $CCl_4$ , TMS): tert. H m  $\tau$  7.25; aliph. H m 1.8–8.8 (10).

[431/70]