

Photofragmentierung von Tetramethyl-1,2-dioxetan Ein effizientes Beispiel einer adiabatischen Photoreaktion

Peter Lechtken* und Hans-Christian Steinmetzer^{1a)}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestr. 42, und Department of Chemistry, Columbia University, New York,
N. Y. 10027^{1b)}

Eingegangen am 17. März 1975

Unter Lichteinwirkung zerfällt Tetramethyl-1,2-dioxetan (1) in zwei Moleküle Aceton mit einer Quantenausbeute $\Phi \geq 1$. Licht der Wellenlänge $\lambda \leq 300$ nm führt in einer adiabatischen Photoreaktion mit hoher (quantitativer) Ausbeute zu Aceton im elektronisch angeregten Zustand, bestehend aus 77% Triplett- und 23% Singulett-Molekülen. Längerwelliges Licht vermindert die Gesamtausbeute an elektronisch angeregten Molekülen, begünstigt jedoch die Entstehung des Triplett-Zustands. Die sensibilisierte Zersetzung läuft nach einem Quanten-Kettenmechanismus ab und ist eine nahezu quantitative adiabatische Photoreaktion innerhalb des Triplett-Zustands. Der Nachweis der elektronisch angeregten Fragmente gelingt anhand ihrer Emission und durch chemische Titration. – Mit Hilfe der „Einzel-Photonen-Zählung“ ergibt sich die Lebensdauer einer möglichen Diradikal-Zwischenstufe als $\tau \leq 10^{-10}$ s.

Photofragmentation of Tetramethyl-1,2-dioxetane An Efficient Example of an Adiabatic Photoreaction

On irradiation tetramethyl-1,2-dioxetane (1) cleaves into two molecules of acetone with a quantum yield of $\Phi \geq 1$. In an adiabatic photoreaction of high (quantitative) yield light of wave-lengths $\lambda \leq 300$ nm produces electronically excited acetone, consisting of 77% triplet and 23% singlet state. Increasing of the wave-length of irradiation ($\lambda \geq 300$ nm) diminishes the yield of excited states, but increases the share of acetone triplets. The sensitized cleavage follows a quantum-chain process and constitutes a nearly quantitative adiabatic photoreaction in the triplet manifold. The electronically excited fragments are detected by their emission and by chemical titration. – Application of „single-photon-counting“ allows to limit the lifetime of a possible diradical intermediate to $\tau \leq 10^{-10}$ s.

Seit der Synthese des ersten stabilen 1,2-Dioxetans durch Kopecky und Mumford²⁾ im Jahre 1969 sind zahlreiche Abhandlungen über die thermische Spaltung dieser cyclischen

¹⁾ ^{1a)} Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., D-6000 Frankfurt/M., Laboratorium Niederrad. – ^{1b)} Diese Arbeit wurde am Department of Chemistry, Columbia University, New York, begonnen und in Erlangen fortgesetzt.

²⁾ K. R. Kopecky und C. Mumford, Can. J. Chem. 47, 709 (1969).

Peroxide erschienen³⁾. Kalorimetrische und kinetische Messungen^{4,5)} haben ergeben, daß Tetramethyl-1,2-dioxetan (1) etwa 65 kcal/mol in sich gespeichert hält. Der Übergangszustand liegt dabei mit einem Energieinhalt von ≈ 90 kcal/mol ($E_A + \Delta H_R$) noch über dem elektronischen Anregungszustand eines der Produktmoleküle Aceton (siehe Abb. 1).

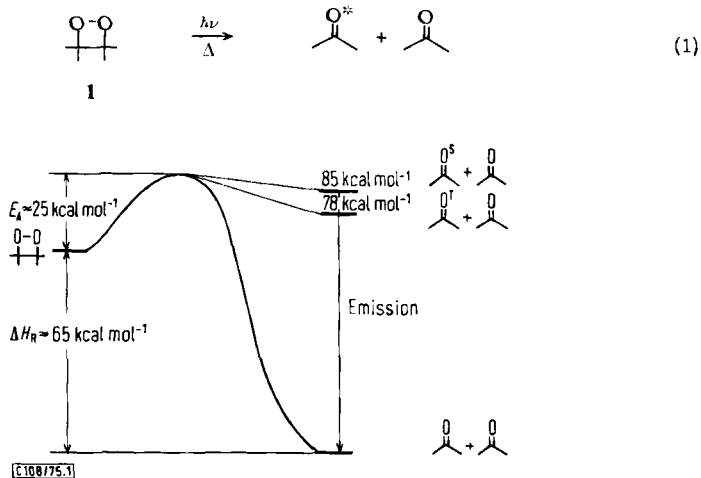


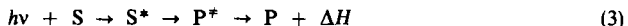
Abb. 1. Energieverlauf während der thermischen Fragmentierung von Tetramethyl-1,2-dioxetan (1)

Wir haben nun die Photofragmentierung dieses Moleküls untersucht, in der Hoffnung, ein ergiebiges Beispiel einer adiabatischen Photoreaktion^{6,7)} zu finden. Adiabatische Photoreaktionen laufen vollständig auf der Energiefläche des Anregungszustands ab.

Adiabatische Photoreaktion:



Diabatische Photoreaktion:



Das Produkt entsteht nach (2) im elektronisch angeregten Zustand. Dieser Reaktionstyp ist bei organischen Molekülen in Lösung nur selten zu beobachten⁸⁾. Die höchste

³⁾ ^{3a)} N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Shore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer und A. Yekta, *Acc. Chem. Res.* **7**, 97 (1974). — ^{3b)} E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins und E. J. Breaux, *Angew. Chem.* **86**, 292 (1974), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 229 (1974). — ^{3c)} N. J. Turro und P. Lechtken, *Pure Appl. Chem.* **33**, 363 (1973). — ^{3d)} E. H. White und D. F. Roswell, *Acc. Chem. Res.* **3**, 54 (1973).

⁴⁾ P. Lechtken und G. Höhne, *Angew. Chem.* **85**, 822 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 772 (1973).

⁵⁾ N. J. Turro und P. Lechtken, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 264 (1973); H.-C. Steinmetzer, A. Yekta und N. J. Turro, ebenda **96**, 282 (1974).

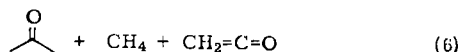
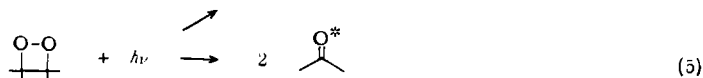
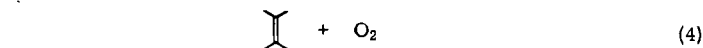
⁶⁾ Th. Förster, *Pure Appl. Chem.* **24**, 443 (1970).

⁷⁾ R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 7187 (1971); J. Michl, *Fortschr. Chem. Forsch.* **46**, 1 (1974).

⁸⁾ G. S. Hammond, *Adv. Photochem.* **7**, 373 (1969).

bisher beobachtete Quantenausbeute einer adiabatischen Photoreaktion liegt zudem unter 0.1%⁹⁾, wenn man von einfachen Säure-Basen-Reaktionen absieht. Dies ist verständlich, da die elektronische Anregungsenergie zur Neuordnung der chemischen Bindungen verbraucht wird [Gleichung (2) und (3)].

Die Frage ist nun, ob die Photonen-Energie, die weit über die thermische Aktivierungsenergie von 25 kcal/mol¹⁰⁾ hinausgehen kann (300 nm \approx 95.3 kcal mol⁻¹), die Ausbeute an angeregten Bruchstücken erhöhen und/oder das Triplett-Singulett-Verhältnis gegenüber den Werten der Thermolyse verschieben kann. Eine Spaltung von **1** im Sinne der Gleichungen (4), (5) und (6) wäre außerdem denkbar.



Nach Berechnungen von *Kearns*¹¹⁾ sollte sich durch kurzwellige Bestrahlung ein Olefin-¹O₂-Addukt, als das **1** formal aufzufassen ist, wieder in diese Komponenten spalten lassen [Gleichung (4)]. – Addiert man die Photonenenergie $E_p = 95 \text{ kcal mol}^{-1}$ des Anregungslichts $\lambda = 300 \text{ nm}$ zur Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = 65 \text{ kcal mol}^{-1}$, so erhält man formal einen Übergangszustand mit einem Energieinhalt von $E_p + \Delta H_R = 160 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das ist genug, um in einem *spinerlaubten* Prozeß zwei Moleküle Triplett-Aceton (Aceton: $E_T = 78 \text{ kcal mol}^{-1}$) erzeugen zu können. Dies wäre auch hinreichend Energie, um im entstehenden Aceton eine C–C-Bindung im Sinne der Gleichung (6) zu spalten.

Im folgenden werden wir zeigen, daß bei kurzwelliger Bestrahlung ($\lambda < 300 \text{ nm}$) aus jedem Molekül **1** ein Molekül Aceton im elektronisch angeregten Zustand entsteht. Dies entspricht einer *quantitativen* adiabatischen Photoreaktion, da für jedes von **1** absorbierte Lichtquant ein angeregtes Produktmolekül entsteht. Selbst bei kurzwelliger Bestrahlung ($\lambda = 220 \text{ nm}$) geht **1** jedoch keine Reaktionen im Sinne der Gleichungen (4), (5) oder (6) ein.

UV-Absorptionen der 1,2-Dioxetane

Schon anhand der blaßgelben Farbe von **1**, das keinen der üblichen Chromophore enthält, lassen sich außergewöhnliche elektronische Eigenschaften vermuten. Vergleicht man die Absorption von Di-*tert*-butylperoxid¹²⁾ mit der von **1**, so ist bei letzterem aus einer Schulter bei 260 nm ein Maximum bei 280 nm geworden. Dies führen wir auf eine Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen zurück. Eine

⁹⁾ J. Menter und Th. Förster, *Photochem. Photobiol.* **15**, 289 (1972).

¹⁰⁾ N. J. Turro und P. Lechtken, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2886 (1972).

¹¹⁾ D. R. Kearns, *Chem. Rev.* **71**, 395 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6554 (1969).

¹²⁾ J. Calvert und J. N. Pitts jr., *Photochemistry*, 1. Aufl., S. 443, Wiley, New York 1965.

solche Wechselwirkung freier Elektronenpaare tritt bei Hydrazinderivaten¹³⁾ und Disulfiden¹⁴⁾ auf und wurde kürzlich von *Batich* und *Adam*¹⁵⁾ an cyclischen Peroxiden (z. B. 2) untersucht.

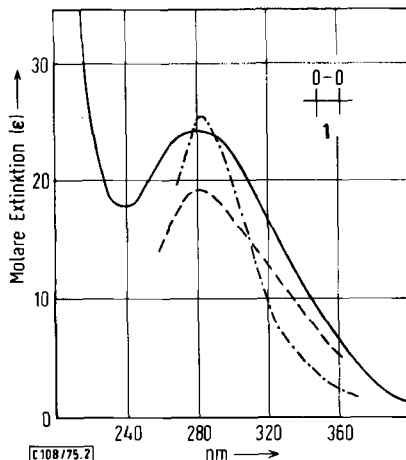
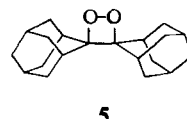
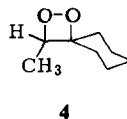
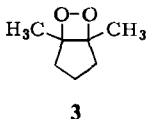
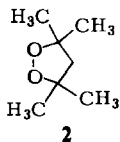


Abb. 2. Absorptions- und Anregungsspektren von 1. Letztere wurden in EPA (— — —, Raumtemperatur) und EPA-Glas (---, 77 K) für die Emission bei 400 nm bestimmt

Die UV-Absorption von 1 läßt auch bei 77 K keine Struktur erkennen und zeigt mit ca. $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($34.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) eine sehr große Halbwertsbreite. Ein langwelliger Ausläufer reicht weit in das sichtbare Gebiet hinein. Bestrahlt man sauerstoffgesättigte Lösungen von 1 mit Licht von Wellenlängen bis zu 450 nm (!) unter gleichzeitiger Beobachtung des Emissionsmaximums bei 400 nm (reine Aceton-Fluoreszenz¹⁶⁾), so erhält man Excitationskurven, die qualitativ gut mit der UV-Absorption übereinstimmen (Abb. 2). Damit ist sichergestellt, daß die langwellige Absorption nicht von einer Verunreinigung, sondern nur von 1 herrühren kann.



Die obersten besetzten Orbitale des 1,2-Dioxetans 1 sind das durch Überlappung je eines n-Elektronenpaares am Sauerstoff entstehende $\pi_{\text{O-O}}$ - und $\pi_{\text{O}^*}^*$ -Orbital, sowie die beiden anderen n-Elektronenpaare am Peroxid, die aus sterischen Gründen nicht an der Wechselwirkung beteiligt sein können. Das unterste nichtbesetzte Orbital ist das antibindende

¹³⁾ S. F. Nelsen und J. M. Buschek, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2011 (1973); S. F. Nelsen, J. M. Buschek und J. P. Hintz, ebenda **95**, 2013 (1973); P. Rademacher, *Angew. Chem.* **85**, 410 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 408 (1973); E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck und W. Seitz, *Angew. Chem.* **82**, 879 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 902 (1970).

¹⁴⁾ G. Wagner und H. Bock, *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).

¹⁵⁾ C. Batich und W. Adam, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1467.

¹⁶⁾ R. F. Borkman und D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3467 (1966); *J. Chem. Phys.* **44**, 945 (1966).

σ^* -Orbital der O—O-Bindung. *Batich* und *Adam* haben das PE-Spektrum des 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2-dioxolans (**2**) untersucht und festgestellt¹⁵⁾, daß die beiden obersten besetzten Orbitale je nach Verdrillung der O—O-Achse zwischen 1.2 eV (0°) und 0.2 eV (90°) (entsprechend 9650 cm⁻¹ und 1608 cm⁻¹) auseinander liegen. Analoges sollte zur Verbreiterung der UV-Absorption von **1** führen, da nicht zu erwarten ist, daß die Energie des σ^* -Orbitals gleichermaßen von einer Verdrillung der O—O-Bindung abhängt. Wir schreiben die sehr breite, unstrukturierte Absorption von **1** daher überlappenden Banden zu, an der kurzwelligen Seite den $n_{\text{O}}, \sigma_{\text{O-O}}^*$ -Übergängen, an der langwelligen Seite einem $\pi_{\text{O-O}}, \sigma_{\text{O-O}}^*$ -Übergang. Diese Übergänge sind „orbitalverboten“, daher die geringe Extinktion von $\epsilon_{\text{max}} \approx 25$.

Diese Annahme wird gestützt durch die gegenüber **1** nahezu identischen Elektronenspektren der Dioxetane 1,5-Dimethyl-6,7-dioxabicyclo[3.2.0]heptan¹⁸⁾ (**3**) und 3-Methyl-1,2-dioxaspiro[3.5]nonan¹⁹⁾ (**4**) (Tab. 1). Sorgt man durch Abkühlen auf 77 K (Äther/Isopentan-Glas) für eine geringere Beweglichkeit des Systems, so wird die UV-Bande erwartungsgemäß schärfer. Ähnlich wirken protische Lösungsmittel wie Äthanol, die durch Wasserstoffbrücken zu den „freien“ Elektronenpaaren am Sauerstoff die Wechselwirkung schwächen. Neben der „Verschärfung“ der Bande verschiebt sich das Maximum um 4 bis 6 kcal mol⁻¹ nach kürzeren Wellenlängen, eine Größenordnung, die der Wasserstoffbrücken-Bindungsenergie¹⁷⁾ entspricht.

Tab. 1. UV-Absorptionen verschiedener 1,2-Dioxetane

Dioxetan	Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	Extinktion (ϵ)	Lit.
1	Cyclohexan	280	25	
	Acetonitril	282	25	—
	Äthanol	273	26	
	EPA, 77 K	270	—	
3	Cyclohexan	285	29	—
4	n-Heptan	285	23	19)
5	Cyclohexan	260	22	—

Durch die besondere sterische Enge (Modell!) des Dispiro[adamantan-2,3'-[1,2]-dioxetan-4',2''-adamantan]²⁰⁾ (**5**) wird der Vierring zwangsläufig in einer verdrillten Stellung festgehalten. Es überrascht daher nicht, wegen der verringerten Überlappung der n-Orbitale das Maximum um 20 nm kurzwellig verschoben zu finden.

Photolyse von Tetramethyl-1,2-dioxetan (**1**)

Unter Lichteinwirkung fragmentiert **1** in zwei Moleküle Aceton. Die Quantenausbeute der Photospaltung einer 0.1 M Lösung von **1** in sauerstoffgesättigtem Cyclohexan wurde

¹⁷⁾ E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 32, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

¹⁸⁾ N. J. Turro, P. Lechtken, G. Schuster, J. Orell, H.-C. Steinmetzer und W. Adam, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1627 (1974).

¹⁹⁾ K. R. Kopecky, P. A. Lockwood, J. E. Filby und R. W. Reid, Can. J. Chem. **51**, 468 (1973).

²⁰⁾ J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam, Tetrahedron Lett. **1972**, 169.

zu $\Phi = 1.09$ (Benzophenon/Benzhydrol-Aktinometrie) bestimmt. Der Wert $\Phi \geq 1^{21)}$ ist durch eine Quantenkettenreaktion verursacht, die selbst in sauerstoffhaltigen Lösungen nicht ganz unterdrückt wird. Zumindest in Lösung muß **1** daher als sehr lichtempfindlich angesehen werden. So geht das UV-Spektrum einer 0.05 M Lösung von **1** in luftgesättigtem Cyclohexan langsam in das Absorptionsspektrum einer 0.1 M Aceton-Lösung über (Abb. 3).

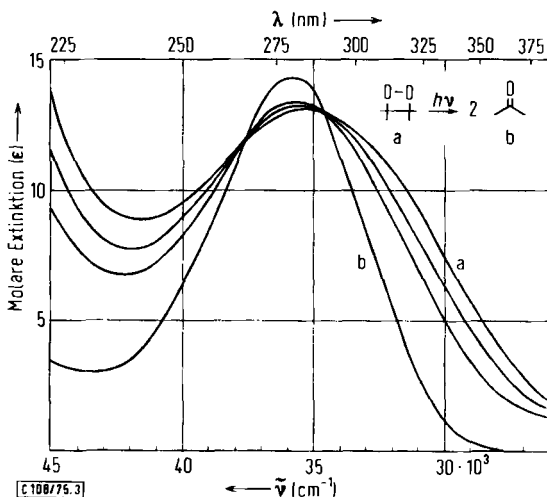


Abb. 3. Übergang des UV-Spektrums einer 0.05 M Lösung von **1** in Cyclohexan (a) in das Spektrum einer 0.1 M Lösung von Aceton (b) durch Belichtung. Isosbestische Punkte liegen bei 265 und 289 nm

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung elektronisch angeregter Bruchstücke (Aceton-Moleküle) wurden folgende Wege beschriftet:

Emissionsvergleich-Fluoreszenz

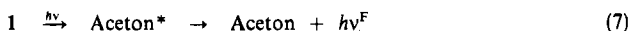
Bei der Belichtung einer 0.05 M Lösung von **1** in sauerstoffhaltigem Cyclohexan mit Licht der Wellenlänge 310 nm erhält man die typische breite Aceton-Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 400$ nm). Andere Emissionen wurden weder bei längeren Wellen (Emission eines Aceton-Excimeren²²⁾ oder von 1^* -Singulett) noch bei kürzeren Wellen gefunden. Da das Fluoreszenzspektrum sich während mehrerer Durchgänge nicht änderte und die Intensität des einfallenden Lichts nur etwa 10^{-11} E s^{-1} betrug (bestimmt durch Eisen(III)-oxalat-Aktinometrie), kann die gefundene Emission nicht auf bereits durch Zersetzung gebildetes Aceton zurückgehen.

Da die Photofragmentierung von **1** unter den angewandten Bedingungen ausschließlich zu Aceton führt, ist es möglich, die Emissionsintensität von *direkt angeregtem* Aceton zu vergleichen mit der Emissionsintensität von angeregtem Aceton aus der adiabatischen

²¹⁾ In entgastem Acetonitril wird **1** mit Quantenausbeuten von $\Phi \approx 100$ bis 1000 photofragmentiert. N. J. Turro, Columbia Univ., Privatmittel.

²²⁾ Argumente für und gegen die Existenz eines Aceton-Excimeren finden sich bei: M. O' Sullivan und A. C. Testa, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6245 (1968); **92**, 5842 (1970); N. C. Yang, W. Eisenhardt und J. Libman, ebenda **94**, 4030 (1972).

Photoreaktion von 1. Somit können wir den „adiabatischen“ Anteil der Photolyse von 1 direkt bestimmen.



$$\Phi_1^S = \frac{F_1}{F_A} \times \frac{A_A}{A_1} \quad (8)$$

Der Quotient der Fluoreszenzintensitäten der Dioxetanlösung (F_1) und der Acetonlösungen (F_A), korrigiert für Unterschiede in der Absorption A , gibt direkt die Ausbeute der adiabatischen Photoreaktion nach Gleichung (7) an. Um Fehlerquellen klein zu halten, sollten die Absorptionen (A_A , A_1) der Lösungspaare bei der jeweiligen Anregungswellenlänge möglichst gleich sein. Unter diesen Bedingungen ist gewährleistet, daß von beiden Proben der gleiche Teil des Anregungslichts absorbiert wird. Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 330 \text{ nm}$ verwendet man als Vergleich statt Aceton (dessen Extinktion ist hier zu niedrig) ein 1,2-Diketon (z. B. Dipivaloyl), dessen Absorption bis ins sichtbare Gebiet hineinreicht. Die Emissionsintensität muß dann mit einem experimentell ermittelten Korrekturfaktor auf Aceton umgerechnet werden.

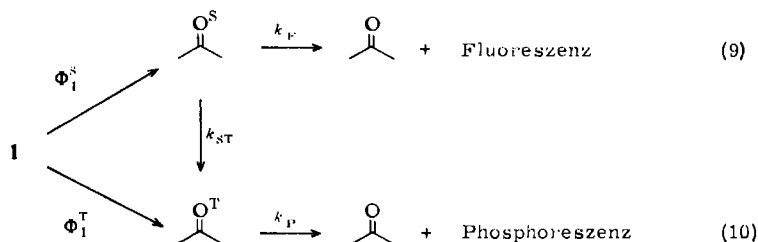
Die Ausbeute Φ_1^S an Singulett-Aceton im Sinne der adiabatischen Photoreaktion (7) liegt zwischen 10% und 23%, abhängig von der Anregungswellenlänge. Die Photofragmentierung von 1 zeigt also eine Wellenlängenabhängigkeit.

Wir haben nun versucht, gleichzeitig entstehendes Triplett-Aceton nachzuweisen und zu bestimmen. Dazu wurde die Methode des Emissionsvergleiches auf die Aceton-Phosphoreszenz ausgedehnt, denn Turro et al. war es vor kurzem gelungen, diese in Lösung bei Raumtemperatur nachzuweisen²³⁾.

Emissionsvergleich-Phosphoreszenz

Mit Sauerstoff gesättigte 0.01 M Lösungen von Aceton in Acetonitril werden mit Licht der gewünschten Wellenlänge angeregt und die Fluoreszenzintensität gemessen. Durch Hindurchperlen von Stickstoff vertreibt man dann den Triplett-Löcher Sauerstoff und erhält nun eine Emission zwei- bis dreifacher Intensität, deren Maximum auf etwa 420 nm (unkorrigiert) verschoben ist. Die Differenz beider Messungen ist die unter den angewandten Bedingungen beobachtbare Intensität der Aceton-Phosphoreszenz.

Verfährt man mit Lösungen von 1 wie in obigem Experiment, so läßt sich eine zweite Reihe von Emissionsvergleichen aufstellen. Die so gefundene Aceton-Phosphoreszenz wird emittiert von Triplett-Aceton, das über den Umweg Singulett-Aceton aus 1 entstanden ist und von Triplett-Aceton, das direkt durch Photolyse von 1 entstanden ist [Gleichung (9) und (10)]. Um direkt gebildetes Aceton zu bestimmen, muß die Fluoreszenz-



²³⁾ N. J. Turro, H.-C. Steinmetzer und A. Yekta, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3027 (1973).

und die zugehörige Phosphoreszenz-Intensität von der Gesamtemission abgezogen werden (siehe Abb. 4).

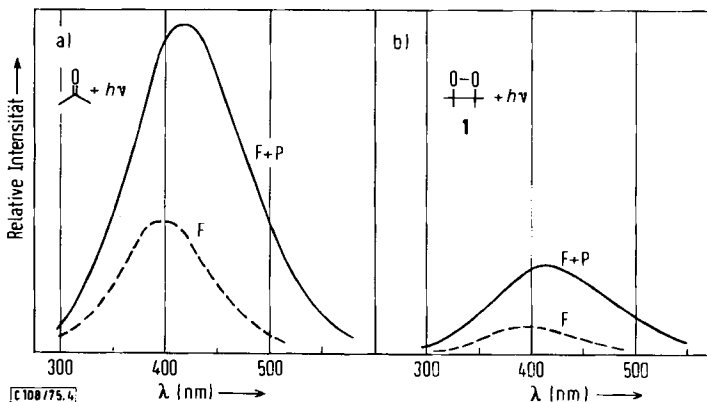


Abb. 4. Aceton-Fluoreszenz und -Phosphoreszenz. a) durch direkte Anregung von Aceton. b) durch Anregung von 1

Je nach Anregungswellenlänge von 250–340 nm (durch Lichtstreuung in Acetonitril wird die Messung bei längeren Wellen behindert) betrug die „adiabatische“ Ausbeute Φ_1^T an *direkt gebildetem* Triplet-Aceton zwischen 77% und 65%. Sowohl Φ_1^S als auch Φ_1^T sind bei Anregung mit kurzwelligem Licht ($\lambda < 290$ nm) konstant. Die Summe der

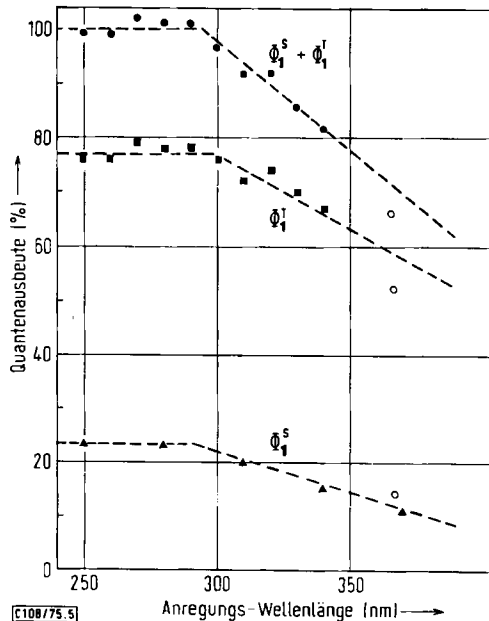


Abb. 5. Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute an Singulett-Aceton (Φ_1^S) und Triplet-Aceton (Φ_1^T) bei der adiabatischen Photofragmentierung von 1. (○) Durch chemische Titration erhaltene Werte

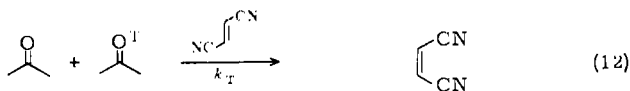
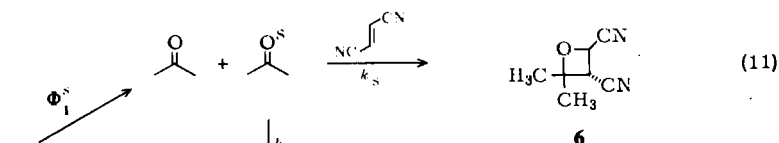
Quantenausbeuten der adiabatischen Photoreaktion $\Phi_1^S + \Phi_1^T = 100\%$, innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 15\%$. Die kurzwellige Photolyse von **1** ist damit das erste Beispiel einer adiabatischen Photoreaktion mit hoher, quantitativer Ausbeute!

Bei Wellen länger als $\lambda = 290$ nm (das entspricht etwa dem Absorptionsmaximum von **1**) finden wir einen linearen Abfall von Φ_1^S und Φ_1^T . Der Anteil an Singulett-Aceton sinkt dabei schneller als der Anteil an Triplett-Aceton.

Chemische Titration, Stern-Volmer-Analyse

Die Methode des Emissionsvergleichs gestattete die Beobachtung und quantitative Bestimmung von Aceton-Singulett- und Aceton-Triplett-Molekülen. Zum Nachweis der chemischen Identität dieser Spezies mit photochemisch direkt erzeugten Aceton-Singulett- und -Triplett-Molekülen haben wir die chemische Reaktivität dieser intermediären Spezies untersucht.

Aus früheren Arbeiten von *Turro et al.*^{24,25)} war bekannt, daß *trans*-Dicyanäthylen mit Singulett-Aceton zum Dicyandimethyl-oxetan **6** abreagiert, während Triplett-Aceton *trans-cis*-Isomerisierung des Dicyanäthylens bewirkt. Wählt man die Konzentration an



trans-Dicyanäthylen so hoch (≈ 1.2 M), daß alles Singulett-Aceton abgefangen wird ($k_s[\textit{trans}\text{-DCE}] \gg k_{ST}$)²⁶⁾, so ist die Ausbeute an Oxetan **6** ein Maß für die Ausbeute (Φ_1^S) an Singulett-Aceton. Nebenher entstandenes *cis*-Dicyanäthylen beweist, daß auch Triplett-Aceton entstanden ist, und zwar *direkt aus 1*, ohne den Umweg über das Singulett-Aceton. Die Quantenausbeuten errechnen sich dann aus Gleichung (13) und (14).

$$\Phi_1^S = \frac{\Phi(\text{Oxetan durch Photolyse von 1})}{\Phi(\text{Oxetan durch Photoanregung von Aceton})}
 \quad (13)$$

$$\Phi_1^T = \frac{\Phi(\textit{cis}\text{-DCE durch Photolyse von 1})}{\Phi(\textit{cis}\text{-DCE durch Photoanregung von Aceton})}
 \quad (14)$$

In guter Übereinstimmung mit den Messungen des Emissionsvergleichs finden wir $\Phi_1^S = 0.15$, $\Phi_1^T = 0.5$ bei Anregung mit der Wellenlänge 366 nm (vgl. Abb. 5).

Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung der intermediär durchlaufenen angeregten Spezies bei der Photolyse von **1** ist die Löschkonstante k_1^S , mit der *trans*-Dicyan-

²⁴⁾ J. C. Dalton, P. A. Wriede und N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1318 (1970).

²⁵⁾ J. C. Dalton und N. J. Turro, Ann. Rev. Phys. Chem. **21**, 499 (1970).

²⁶⁾ Mit $k_s = 2.5 \times 10^9$ Liter mol⁻¹ s⁻¹²⁴⁾ und $k_{ST} \approx 4.8 \times 10^8$ s⁻¹²⁵⁾ sowie [DCE] = 1.2 M folgt $k_s[\textit{DCE}] = 6.25 \times k_{ST}$.

äthylen die „adiabatische“ Emission löscht. Falls die Umwandlung von **1** in angeregtes Aceton schnell ist gegenüber der Löschung, sollte die Löschkonstante der adiabatischen Emission gleich der Löschkonstante sein, die für die Löschung von direkt angeregtem Aceton-Singulett gefunden wurde.

Die Stern-Volmer-Analyse dieses Systems (siehe Abb. 6) zeigt, daß die Löschkonstante $k_{11}^S \tau = 10.6 \text{ Liter mol}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenze mit der Löschung von direkt angeregtem Aceton unter gleichen Bedingungen übereinstimmt ²⁵⁾ ($k_A^S \tau = 9.9 \text{ Liter mol}^{-1}$).

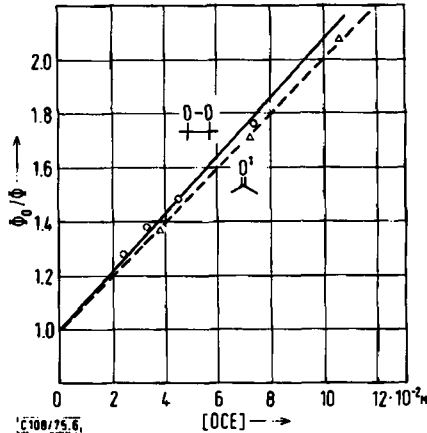


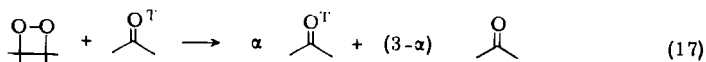
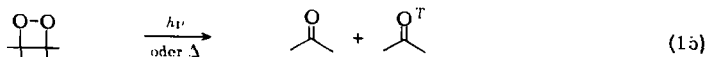
Abb. 6. Stern-Volmer-Diagramm der Fluoreszenzlöschung von Aceton und der adiabatischen Emission von **1** durch *trans*-Dicyanäthylen (DCE)

Sensibilisierte Photospaltung von **1**

Verfolgt man die Thermolyse von **1** in *entgasten Lösungen*, so findet man einen sehr raschen Zerfall, der nicht durch eine Reaktion 1. Ordnung zu beschreiben ist. In Acetonitril findet eine bis zum hundertfachen schnellere Zersetzung statt, die durch Sauerstoffzutritt zur Löschung oder durch Zugabe eines Triplett-Löschers wie Piperylen auf das Maß der Reaktion 1. Ordnung zurückgeführt werden kann. Bei der Photolyse entgaster Lösungen von **1** erhält man deshalb Quantenausbeuten, die über den Wert $\Phi = 1.0$ bis zu $\Phi > 100$ (in Acetonitril ²¹⁾) ansteigen.

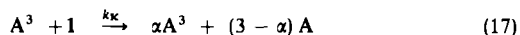
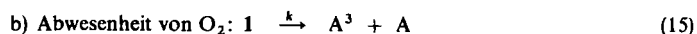
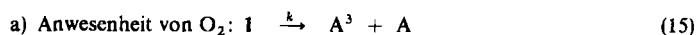
Diese Beobachtungen lassen sich durch „Selbsterstörung“ des Dioxetans **1** erklären. In Lösungen, die Triplett-Löschers wie Sauerstoff oder Piperylen enthalten, wird das thermisch oder photolytisch (adiabatisch) gebildete Triplett-Aceton deaktiviert, bevor es seinerseits ein Molekül **1** durch Energieübertragung aktivieren kann. Dieser Prozeß entspricht einer Quantenketteneaktion ²⁷⁾. Er wird von Aceton-Tripletts getragen, da er durch Triplett-Löschers verhindert wird. Da sich die Kettenreaktion durch Radikalkettenstarter wie Azoisobutyronitril und Dibenzoylperoxid nicht auslösen ließ, muß es sich um eine eigensensibilisierte adiabatische Kettenreaktion und nicht um eine Radikalkette handeln.

²⁷⁾ Vorläufige Mitteil. der thermisch induzierten Quantenkette siehe: P. Lechtken, A. Yekta und N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3027 (1973).



Interessant ist nun die Ausbeute an angeregten Zuständen bei dieser selbst-sensibilisierten Zersetzung: Wir haben dazu zwei Untersuchungsmöglichkeiten, nämlich die „Beschleunigung“²⁸⁾ $\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{O}_2}}$ der Thermolyse (gleich der Kettenlänge N der Quantenkette) und die Lumineszenzausbeute in entgaster Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration an 1.

Die Effizienz α der Regenerierung angeregten Acetons in der sensibilisierten Zersetzung [Gleichung (17)] läßt sich näherungsweise aus den Randbedingungen wie folgt ableiten (der kleine Anteil von gebildetem ^1A kann vernachlässigt werden):



Setzt man $\alpha = 0$, so wird für jedes thermisch zerfallende Molekül 1 ein weiteres Molekül 1 selbstsensibilisiert gespalten (unter der Voraussetzung, daß die Vorgänge nach Gleichung (15) und (17) quantitativ ablaufen)²⁹⁾. Die Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante ist demnach $k_z = 2k$. Jede Erhöhung von k_z über $2k$ hinaus muß demnach auf $\alpha > 0$ zurückgeführt werden. Da die Reaktion entsprechend Gleichung (15) nicht quantitativ abläuft und auch die Desaktivierung von Triplett-Aceton nach Gleichung (16) und (18) nicht völlig unterdrückt werden kann, erhält man für die Effizienz α einen Mindestwert nach

$$\alpha \geq \frac{k_z - 2k}{k_z} = \frac{\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{O}_2}} - 2}{\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{O}_2}}} \quad (19)$$

²⁸⁾ Die Beschleunigung wird definiert als der Quotient aus $\frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{O}_2}}$ der Anfangssteigung der Zersetzungsgeschwindigkeit in entgaster oder N_2 -gespülter Lösung (m_{N_2}) und der Geschwindigkeit in sauerstoffsättigter Lösung (m_{O_2}) im Diagramm $\log [1]$ gegen t .

²⁹⁾ Unter unseren Bedingungen sind diese Voraussetzungen zulässig, da bei $[1] \approx 0.5 \text{ M}$ und $k_k \approx 3 \times 10^7 \text{ Liter mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mehr als 97% aller Aceton-Tripletts durch 1 gelöscht werden.

Tab. 2 zeigt, daß α auf Werte ≥ 0.93 ansteigen kann!

Tab. 2. Effizienz α und Beschleunigung $^{28)} \frac{m_{N_2}}{m_{O_2}}$ (= Kettenlänge N) des thermischen Zerfalls in sauerstofffreier Lösung gegenüber sauerstoffgesättigter 0.01 M Lösung in Benzol bei 72 °C

I in mol · Liter ⁻¹	$\frac{m_{N_2}}{m_{O_2}}$	α
0.015	15 ± 3	0.87
0.4	25 ± 3	0.92
0.9	27 ± 3	0.93
1.04	30 ± 3	0.93
1.08	30 ± 3	0.93

Die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Konzentration von **1** ist ein Maß für den Anteil (β) der Dunkelreaktion an Gleichung (17). Definitionsgemäß ist $\alpha + \beta = 1.0$.

Abb. 7 zeigt, daß die Fluoreszenzintensität innerhalb des Meßbereichs eine lineare Funktion der Konzentration von **1** ist, während die Phosphoreszenzintensität mit zunehmender Konzentration eine negative Abweichung zeigt. Daraus läßt sich entnehmen, daß die Selbstlöschung

- nicht zu einem signifikant erhöhten Auftreten von Singulett-Aceton führt;
- ein Teil der Reaktion (17) „dunkel“ sein muß, also nicht Triplett-Aceton regeneriert.

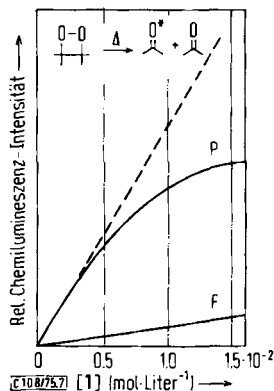


Abb. 7. Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Ausbeute bei der Thermolyse von **1** in Abhängigkeit von der Konzentration ($T = 25^\circ\text{C}$)

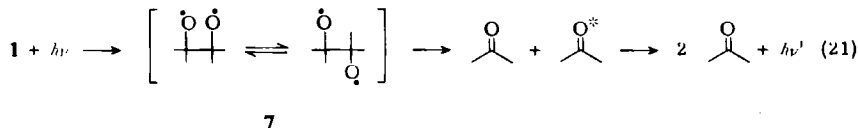
Der Anteil an Dunkelreaktion β ergibt sich aus dem Quotienten der Abweichung der Phosphoreszenzkurve in Abb. 7 von der Geraden sowie aus der Kettenlänge der Quantenkette. Für $[1] = 0.015 \text{ mol Liter}^{-1}$ beträgt die beobachtete Phosphoreszenzintensität I^P nur 64% des extrapolierten Wertes I_0^P . Verteilt auf die Kettenlänge N bei dieser Konzentration von 15 ± 3 Schritten (siehe Tab. 2) erhält man nach (20): $\beta = 0.03$.

$$\frac{I^P}{I_0^P} = (1 - \beta)^N \text{ mit } N = \frac{m_{N_2}}{m_{O_2}} \quad (20)$$

Nach diesen Ergebnissen ist die (selbst-)sensibilisierte Zersetzung des Dioxetans **1** also eine adiabatische Photoreaktion im Triplett-Zustand, die mit einer Quantenausbeute von $\Phi^T \geq 96\%$ abläuft. Die Gründe für den kleinen Anteil an Dunkelreaktion sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Diradikal-Zwischenstufe

Zum Nachweis einer langlebigen Diradikal-Zwischenstufe 7, wie sie bei der thermischen Fragmentierung von 1,2-Dioxetanen von *Richardson et al.*³⁰⁾ diskutiert wird, versuchten wir, die Dauer des gesamten Reaktionsablaufs gemäß Gleichung (21) zu bestimmen.



Sollte eine langlebige Zwischenstufe auftreten, so würde man eine zeitliche Verzögerung finden zwischen dem Anregungsblitz und der Emission des Produkts nach Ablauf der adiabatischen Photoreaktion. Die Lebensdauer des Diradikals 7 sollte überdies die Emissionskurve des Acetons in die Form einer kinetischen Kurve für eine Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$ zwingen.

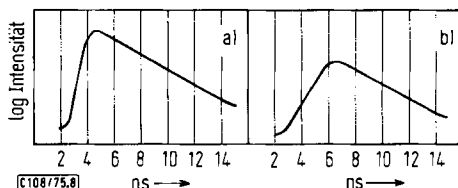


Abb. 8. „EPZ“-Experiment. a) Emissions-Verlauf bei direkter Anregung von Aceton. b) Erwarteter Kurvenverlauf für ein langlebiges Zwischenprodukt in der adiabatischen Photospaltung von 1

Mit Hilfe eines „Einzel-Photonen-Zählung“-Experiments³¹⁾ wurde die Zeit zwischen Anregungsblitz und dem Abklingen der adiabatisch erzeugten Acetonfluoreszenz bestimmt (siehe Abb. 8). Die Analyse des Kurvenverlaufs für direkt angeregtes Aceton sowie für adiabatisch erzeugtes Aceton ergab identische Anstiegs- und Abklingzeiten. Da ein relativer Unterschied von 0,5 ns noch gut hätte erkannt werden können, folgt für ein Singulett-Intermediärprodukt eine maximale Lebensdauer in der Größenordnung von 5×10^{-10} s. Diese Lebensdauer ist zu gering, um die Eigenschaften der Folgeprodukte (Aceton-Singulett $\tau_s = 2 \times 10^{-9}$ s, Aceton-Triplett $\tau_T \approx 10^{-6}$ s)²⁶⁾ beeinflussen zu können. Direkt angeregtes Aceton läßt sich also nicht von Aceton unterscheiden, das durch adiabatische Photolyse aus 1 entstanden ist.

Mechanismus der Photofragmentierung von 1

Wie Berechnungen³²⁾ zeigen, korreliert der erste angeregte Zustand des Dioxetans 1 direkt mit einem Molekül Aceton im angeregten Zustand und einem Molekül im Grund-

³⁰⁾ *W. H. Richardson, F. C. Montgomery, M. B. Yelvington und H. E. O'Neal, J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7525 (1974); *W. H. Richardson, M. B. Yelvington und H. E. O'Neal, ebenda* **94**, 1619 (1972); *W. H. Richardson und H. E. O'Neal, ebenda* **94**, 8665 (1972); *H. E. O'Neal und W. H. Richardson, ebenda* **92**, 6553 (1970).

³¹⁾ *W. Ware, in Creation and Detection of the Excited State, A. A. Lamola, Ed., Vol. 1 A, S. 213, Marcel Dekker, New York 1971.*

³²⁾ *D. R. Kearns, Chem. Rev.* **71**, 395 (1971); *D. R. Roberts, J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 683; *M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7578 (1974).

zustand. Zusammen mit dem hohen Energieinhalt von 1^* erlaubt dies, eine hohe Ausbeute an angeregtem Aceton zu erwarten.

Während bei der thermischen Zersetzung von **1** und anderer 1,2-Dioxetane¹⁸⁾ elektro-nisch angeregte Produkte bevorzugt im Triplett-Zustand entstehen (Triplett/Singulett-Verhältnis $\approx 10^2$), beobachten wir bei der Photolyse nur noch ein Triplett/Singulett-Verhältnis von etwa 3.5. Hier könnte der notwendigerweise durchlaufene Singulett-zustand von 1^* die Spinmultiplizität des Endprodukts beeinflussen.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Ausbeute der adiabatischen Photospaltung sowie die Variation des Singulett/Triplett-Verhältnisses kann gegenwärtig nicht befriedigend gedeutet werden. Dies ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Das Triplett/Singulett-Verhältnis von 3.5 bei kurzweiliger Anregung kommt nahe an das statistische Verhältnis von 3 heran, wie man es für ein langlebiges Diradikal-Zwischenprodukt fordern könnte. Eine Emission eines solchen Zwischenprodukts, wie sie von *Stauff* und *Richard*³³⁾ für das dimere Benzophenon-Ketyl gefunden wurde, ließ sich bei der Photolyse von **1** nicht nachweisen. Gleichlaufend damit ist unsere Beobachtung, daß ein Zwischenprodukt nur die sehr kurze Lebensdauer von weniger als 5×10^{-10} s haben kann.

Der Großteil der experimentellen Arbeit wurde im Laboratorium von Herrn Professor *N. J. Turro* ausgeführt. Wir danken Herrn Professor *Turro* für seine stete großzügige Unterstützung und für viele anregende Diskussionen. Herrn Dr. *R. R. Hautala* danken wir für die Ausführung der EPZ-Messungen. H.-C. Steinmetzer dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Reisestipendium. P. Lechtken möchte zudem Herrn Professor *G. Hesse* für die Förderung dieser Arbeit danken, sowie dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein NATO-Stipendium und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige Förderung durch eine Sachbeihilfe (AZ. Le 312/1).

Experimenteller Teil

Materialien und Meßgeräte

Alle Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet. Benzol und Cyclohexan wurden mehrfach mit konz. H_2SO_4 durchgeschüttelt, mit H_2O gewaschen, über P_2O_5 getrocknet und zweimal fraktioniert. Acetonitril wurde erst von $KMnO_4$, dann von P_2O_5 abdestilliert, schließlich über eine 1-m-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Dicyanäthylen wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert.

Gaschromatographische Analysen: F & M Mod. 5280, Säule: 2 m, $1/8''$, 3% SE 30 auf Chromosorb, FID; Trägergas: N_2 . – Absorptionsmessungen: Cary Spektrophotometer, Modell 14, ein Unicam SP 700, sowie ein Gilford-Einstrahl-Spektrophotometer. – Emissionsmessungen: Hitachi-Perkin-Elmer Spektrophotofluorimeter MPF 2A und MPF 3L.

2-Brom-3-hydroperoxy-2,3-dimethylbutan (vgl. l. c.³⁴⁾: Unter N_2 kühlt man 40 ml 17 proz., wasserfreie Lösung von H_2O_2 in Äther auf $-45^\circ C$ und gibt 4.8 g (0.057 mol) 2,3-Dimethyl-2-buten hinzu. Unter gutem Rühren fügt man zwischen $-50^\circ C$ und $-40^\circ C$ portionsweise insgesamt 8.6 g (0.03 mol) fein gepulvertes 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin hinzu, dabei entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach 30 min entfernt man das Kältebad und läßt die Reaktionsmischung

³³⁾ *J. Stauff* und *F. Richard*, *Z. Naturforsch.* **28B**, 694 (1973).

³⁴⁾ *K. R. Kopecky*, *J. H. van de Sande* und *C. Mumford*, *Can. J. Chem.* **46**, 25 (1968).

langsam auf Raumtemp. kommen. Die klare, farblose oder schwach rötliche Lösung wird erst mit gesättigter eiskalter Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann mit 4×50 ml H_2O , schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Der Äther wird im Rotationsverdampfer abgezogen, Temp. $< 10^\circ C$, der Rückstand in wenig n-Hexan bei $40^\circ C$ gelöst. Im Eisschrank kristallisieren 8 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. $93^\circ C$.

Tetramethyl-1,2-dioxetan (1): Zu einer kräftig gerührten Lösung von 5.92 g (0.03 mol) 2-Brom-3-hydroperoxy-2,3-dimethylbutan (vorstehend) in 40 ml absol. Äther gibt man bei $10^\circ C$ portionsweise 5.6 g (0.034 mol) fein pulverisiertes Silbernitrat. Gegen Ende läßt man die Temp. langsam auf $25^\circ C$ ansteigen, filtriert vom ausgefallenen AgBr ab, das mehrfach mit wenig Äther ausgewaschen wird. Die vereinigten Filtrate werden mit 20 ml Wasser, fünfmal mit 20 ml 10proz. Natronlauge und wieder mit 20 ml Wasser (jeweils eiskalt) gewaschen, dann in der Kälte kurz mit Na_2SO_4 getrocknet. Während dieser Prozedur ist helles Licht zu vermeiden! Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. unterhalb Raumtemp. ergibt sich eine halb feste gelbe Masse, die rasch in n-Hexan gelöst wird. Beim Abkühlen auf -40 bis $-78^\circ C$ erhält man lange, blaßgelbe Kristalle, die abzentrifugiert werden. Nach nochmaligem Umkristallisieren erhält man 600 mg (25%) **1**, Schmp. $78-79^\circ C$ im vorgeheizten Block. — IR (CCl_4): 870, 985, 1174, 1209, 1375 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 280$ nm ($\epsilon = 25$). — 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 8.58$ (s).

Dispiro[adamantan-2,3'-[1,2]dioxetan-4',2''-adamantan] (5) (vgl. l. c.²⁰⁾): 1.34 g (5 mmol) Biadamantyliden³⁵ werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und 7 mg Methylenblau als Sensibilisator zugegeben.

Als Reaktionsgefäß dient eine Waschflasche, die zusammen mit der Bestrahlungsampe (Hg-Hochdruckbrenner) in eine 1proz. K_2CrO_4 -Lösung als Filterlösung eintaucht. Durch fließendes Wasser thermostatisiert man dieses Bad auf $10-12^\circ C$. Unter einem gelinden Sauerstoffstrom bestrahlt man die Reaktionslösung und kontrolliert den Fortgang der Reaktion gaschromatographisch (2 m Säule, 3% SE 30, $180^\circ C$, FID, Einspritzblock $220^\circ C$. Unter diesen Bedingungen beobachtet man nur Lösungsmittel, Adamantanon und Biadamantyliden.) Nach etwa 45 min ist alles Biadamantyliden verbraucht. Man entfärbt das Reaktionsgemisch mit 150 mg Aktivkohle, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Methanol um. Ausb. 1.2 g (80%), Schmp. $164^\circ C$ (auf dem vorgeheizten Block).

Photolyse von Tetramethyl-1,2-dioxetan (1): Um die konkurrierende Thermolyse möglichst gering zu halten, wurde die Photolyse bei $+6^\circ C$ ausgeführt. Hierzu diente ein Quarz-Dewar, dessen seitliches Fenster durch diverse Filtergläser abgedeckt werden konnte, um nur Licht bestimmter Bandbreite einfallen zu lassen. Durch den lichtundurchlässigen Deckel des Dewars hindurch wurde eine Rührwelle mit 5 Probenröhrchen angetrieben. Während der gesamten Belichtungszeit wurde gedreht, um eine gleichmäßige Belichtung aller Probenröhrchen zu gewährleisten und gleichzeitig die Wasserfüllung des Dewars zu durchmischen. Die Wasserfüllung konnte durch eine Kühlschlange thermostatisiert werden.

In dieser Anordnung bestrahlte man eine sauerstoffgesättigte 0.5 M Lösung von **1** in Benzol, Acetonitril oder n-Heptan bei $6^\circ C$ gleichzeitig mit einer Benzophenon/Benzhydrol-Aktinometerlösung³⁶. Strahlungsquelle war ein Hanovia 450 W Hg-Hochdruckbrenner, aus dessen Emission die 366-nm-Linie mit Hilfe der Filterkombination Corning CS-7-83 ausgesondert wurde. Die Abnahme von **1** wurde in Intervallen von 6 min UV-spektroskopisch anhand der Absorption bei 380 nm ($\epsilon = 4.61$) verfolgt. Nach 30 min war eine Abnahme von 43% erreicht, nach etwa 150 min war die Umsetzung vollständig.

³⁵ P. D. Bartlett und M. S. Ho, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 627 (1974).

³⁶ W. M. Moore und M. Ketchum, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1388 (1962); W. M. Moore, G. S. Hammond und R. P. Foss, ebenda **83**, 2789 (1961).

Zur Analyse der Reaktionsprodukte untersuchte man einen 1 M in n-Heptan ausgeführten Reaktionsansatz gaschromatographisch (3% SE 30 auf Chromosorb, FID). Die zu erwartenden Reaktionsprodukte Aceton, 2,3-Dimethyl-2-buten, Methan und Keten (siehe Gl. (4) bis (6)) sollten dabei vor dem Lösungsmittel aus der Säule austreten. Wir konnten jedoch nur Aceton als alleiniges Produkt nachweisen (Nachweisgrenze für andere Produkte 0.1% vom Hauptprodukt Aceton).

Aktinometrie 366 nm: Die Aktinometrie des Lichts bei 366 nm wurde mit dem Benzophenon/Benzhydrol-System nach Moore und Ketchum³⁶⁾ ausgeführt. Die Aktinometer-Lösungen (0.05 M Benzophenon, 0.1 M Benzhydrol) wurden während des vorstehenden Experiments in der gleichen Anordnung mitbestrahlt, so daß ein Höchstmaß an Genauigkeit gewährleistet war. Die Absorptionsmessungen wurden an einem Gilford-Einstrahl-Photometer bei 343 nm vorgenommen. Der einfallende Lichtstrom wurde nach Foss³⁶⁾ zu $5.91 \times 10^{-7} \text{ E min}^{-1}$ berechnet.

Aktinometrie 320 nm im Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrofluorimeter MPF 2A: Zur quantitativen Bestimmung der Aceton-Fluoreszenzausbeute wurde die Stärke des Anregungslichts im Spektrometer MPF 2A durch Eisen(III)-oxalat-Aktinometrie nach Hatchard und Parker³⁷⁾ bestimmt. Dazu wurde die Aktinometerlösung $5.6 \times 10^4 \text{ s}$ lang mit der Wellenlänge 320 nm (Spaltbreite 2.5 nm) belichtet. Dabei erhielten wir eine Absorptionsdifferenz von 0.236 bei 510 nm gegenüber der nichtbelichteten Blindprobe. Dies entspricht einem Lichtfluß von $3.67 \times 10^{-10} \text{ E s}^{-1}$.

Emissionsspektren: Eine 0.01 M Lösung von 1 in einem wasserfreien Gemisch aus Äthanol/Äther (1 : 1) wurde in einem trockenen Quarzröhrchen (i. D. 5 mm) versiegelt und die Emission bei Raumtemp. gemessen. Durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff erstarrte die Lösung zu einem klaren Glas. Unter diesen Bedingungen wird die Fluoreszenz bei 400 nm von der breiten Aceton-Phosphoreszenz bei 420–430 nm überlagert. Die Emissionsspektren wurden punktweise für die Wellenlängenabhängigkeit des Detektorsignals korrigiert. Dabei verschieben sich die Maxima zu etwas längeren Wellen.

Fluoreszenz- und Phosphoreszenzausbeute bei der Photolyse von 1

a) **Fluoreszenz:** Das UV-Spektrum von 1 wurde in Acetonitril, Freon-113 und Cyclohexan bestimmt (kaum lösungsmittelabhängig). Eine Reihe von Lösungen von Aceton – bei Anregung mit langwelligem Licht Dipivaloyl – wurde in ihrer Konzentration so gewählt, daß ihre jeweilige optische Dichte einer Reihe von Lösungen von 1 bei entsprechenden unterschiedlichen Wellenlängen gleicht (Wellenlängenbereiche: 250–340 nm Aceton in Acetonitril, 310–370 nm Dipivaloyl in Freon 113). Bei 310 nm Anregung wurde die Fluoreszenzintensität des Dipivaloyls auf die von Aceton bezogen. Die bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge der Aceton- und Diketonyllösungen gemessenen Fluoreszenzintensitäten werden mit denen von 1 verglichen, letztere in % Ausbeute angegeben. $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ wurde gewählt, um den (ohnehin sehr geringen) inneren Filtereffekt von 1 bei dem Fluoreszenzmaximum von 400 nm praktisch auszuschalten.

b) **Phosphoreszenz:** Vorbereiten der Lösungen wie unter a). Acetonitril als Solvens ist nötig, um Aceton-Phosphoreszenz zu beobachten, wobei allerdings wegen störenden Streulichts nicht längerwellig als 340 nm gemessen werden kann. Die Fluoreszenzintensitäten von 1 ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$) und den Aceton-Vergleichslösungen werden in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge bestimmt (Lösungen mit Luft gesättigt, 10°C). In Küvetten, die mit Hals und Teflonhahn versehen sind, werden die Lösungen danach durch zweiminütiges Durchleiten von Stickstoff bei 0°C weitgehend von gelöstem Sauerstoff befreit. Die Differenz zwischen Fluoreszenz und der neuen Emission (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) ist die Phosphoreszenzintensität der Vergleichslösungen. Die Differenz in der Lösung von 1 muß noch mit dem Faktor 1.55 multipliziert werden, um der „dunklen“ Selbstlöschung Rechnung zu tragen (siehe Abb. 7). Der Vergleich der so erhaltenen Intensitäten mit denen der Referenzlösungen ergibt direkt die in

³⁷⁾ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Royal Soc. London, Ser. A 235, 518 (1956).

Abb. 5 gezeigten Phosphoreszenzausbeuten von **1** relativ zu Aceton. Aus dem gegenüber Aceton erhöhten Quotienten Fluoreszenz/Phosphoreszenz der Lösungen von **1** kann man den Anteil *direkt* aus **1** entstehender Aceton-Tripletts bestimmen.

Chemische Titration: In 2 ml absol. Cyclohexan werden 112.3 mg **1** (0.968 mmol) und 18.6 mg *trans*-Dicyanäthylen (DCE, 0.238 mmol) gelöst und in einer Quarzküvette mit Teflonstopfen verschlossen. In einem auf 6°C thermostatisierten Bad wird durch ein Corning-Filter CS-7-83 mit der 366-nm-Linie einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Den Reaktionsfortgang überwacht man UV-spektroskopisch.

Die Absorption beträgt $A_{380\text{ nm}} = 2.232$. Da die Lösung 0.484 M an **1** ist, erhält man $\epsilon = 4.61$. Nach 30 min Bestrahlung hat die Absorption $A_{380\text{ nm}}$ auf 1.340 abgenommen, die Konzentration [**1**] auf $A/\epsilon = 0.193\text{ M}$. Insgesamt wurden 0.386 mmol **1** verbraucht. Gaschromatographische Analyse (XF 1150, 3% auf Chromosorb, FID) zeigt, daß 0.0227 mmol *cis*-Dicyanäthylen und 0.28×10^{-2} mmol Oxetan **6** entstanden sind. Da unter den angewandten Bedingungen nur $\approx 50\%$ der Aceton-Singulets von DCE gelöscht wurden, erhält man 0.02 mmol *cis*-DCE und $0.56 \cdot 10^{-2}$ mmol **6** als korrigierte Werte. Bezogen auf die photochemische Quantenausbeute $\Phi = 0.1$ für *cis-trans*-Isomerisierung wie auch Oxetanbildung ergibt dies 14.5% Singulett- und 52% Triplett-Ausbeute.

Fehlerabschätzung: Die Analyse enthält als hauptsächliche Fehlerquellen die Ungenauigkeit der gaschromatographischen Bestimmung, die auf $\pm 5\%$ geschätzt wird, und die Ungenauigkeit der Löschkonstante der Singulett-Löschung, die auf $\pm 15\%$ geschätzt wird. Insgesamt wird daher ein Fehler von 20% als wahrscheinlich angesehen. Das ergibt $(14.5 \pm 3)\%$ Singulett- und $(52 \pm 10)\%$ Triplett-Ausbeute für die adiabatische Photolyse von **1** mit Licht der Wellenlänge 366 nm.

Einzel-Photonen-Zählung: Anstieg und Abfall der Fluoreszenz einer 0.15 M Lösung von **1** und von Aceton in Cyclohexan wurde mit Hilfe der Methode der „Einzel-Photonen-Zählung“³¹⁾ gemessen. Die maximale Öffnungszeit war 300 ns, die Kalibrierung 17 Kanäle/4 ns, Mindestdauer 3000 Zählungen. Folgende Werte wurden beobachtet (Tab. 3):

Tab. 3. Anstieg- und Abfallzeiten der Fluoreszenz

	Anstieg	Abfall	Kurvenmaximum (Kanal-Nr.)
Aceton	$0.51 \pm 0.05\text{ ns}$	$2.1 \pm 0.3\text{ ns}$	16
1	$0.47 \pm 0.05\text{ ns}$	$2.0 \pm 0.3\text{ ns}$	16
Anregungsblitz	$0.50 \pm 0.05\text{ ns}$	$1.1 \pm 0.2\text{ ns}$	12

Da nur relative Abklingzeiten gemessen wurden, verzichteten wir darauf, die Kurven rechnerisch vom Untergrund (Anregungsblitz) zu trennen.