

Die Mikroanalysen und Molekulargewichtsbestimmungen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER, die Metallanalysen Herrn Dr. M. STÖRER unseres allgemeinen Analytischen Laboratoriums, und die Spektren Herrn K.O. ALT unseres Physikalisch-chemischen Laboratoriums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. LIONS & K. V. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. *79*, 1273 (1957).
[2] D. P. CRAIG & D. P. MELLOR, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales *74*, 475 (1940).
[3] W. H. MILLS & R. A. GOTT, J. chem. Soc. *1926*, 3121.
[4] E. HASELBACH & E. HEILBRONNER, Helv. *51*, 16 (1968).
[5] V. I. MUR, Ž. obšč. Chim. *26*, 3577 (1956).

219. Spektroskopische Untersuchung einiger α,β -ungesättigter cyclischer Ketone

von Grace Marsh, D. R. Kearns und K. Schaffner¹⁾

Department of Chemistry, University of California, Riverside, California

(4. X. 68)

Summary. The results of the spectroscopic investigation of the steroidal enones **1–6** can be summarized as follows:

1. Direct absorption and phosphorescence excitation techniques have been used to locate the $^3(n,\pi^*)$ states, and in each case it has been found to be the second triplet state.
2. The lowest excited state in each case is assigned as $^3(\pi,\pi^*)$ state.
3. The diffuseness in the phosphorescence emission from the $^3(\pi,\pi^*)$ states is attributed to a large change in the molecular geometry upon excitation (probably to a non-planar configuration).
4. The diffuseness in the $S \rightarrow T_{n,\pi^*}$ absorption is correspondingly attributed to interaction between the $^3(n,\pi^*)$ and $^3(\pi,\pi^*)$ states. A summary of the energy levels for these compounds is given in Fig. 4.

In den letzten Jahren ist die Photoreaktivität α,β -ungesättigter cyclischer Ketone von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht worden. Die in der Literatur dokumentierten Resultate vermitteln eine vorwiegend phänomenologisch breit fundierte Kenntnis verschiedenster Reaktionstypen angeregter Cycloalkenone. In jüngerer Zeit verlagerte sich daher der Schwerpunkt des Interesses vermehrt auf die Charakterisierung der an bestimmten Reaktionen beteiligten Enon-Anregungszustände. Solche Untersuchungen waren bisher praktisch ausschliesslich auf die kinetische Erfassung der reaktiven Spezies beschränkt, da emissionsspektroskopische Studien an angeregten Cycloalkenonen nicht oder in nur mangelhaftem Umfang zur Verfügung standen.

Im folgenden berichten wir über die spektroskopische Untersuchung verschiedener α,β -ungesättigter Steroidketone (Formelschema: **1–7**), die darauf abzielten, die spektroskopischen Triplettzustände dieser Verbindungen zu lokalisieren und zu identifizieren²⁾, um sie in einer nachfolgenden Arbeit [2] mit gewissen Photoreaktionen der betreffenden Substrate zu korrelieren.

¹⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Eine Kurzmitteilung der Resultate mit O-Acetyl-4-bromotestosteron (**6**) ist bereits veröffentlicht worden [1].

Resultate. – Die in diese Untersuchungsreihe einbezogenen Verbindungen **1–7**³⁾ weisen alle eine Anhäufung schwacher Absorptionsbanden ($\epsilon_{max} = 30\text{--}60 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) im Bereich von 3200–3700 Å auf, die $S_0 \rightarrow S_n, \pi^*$ -Übergängen entsprechen (vgl. dazu die Diskussion). Wenn die Verbindungsproben in diesem Spektralbereich bei 77 °K angeregt wurden, liess sich bei **1–6** eine relativ intensive Phosphoreszenz beobachten. Die betreffenden Spektren sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben. In je-

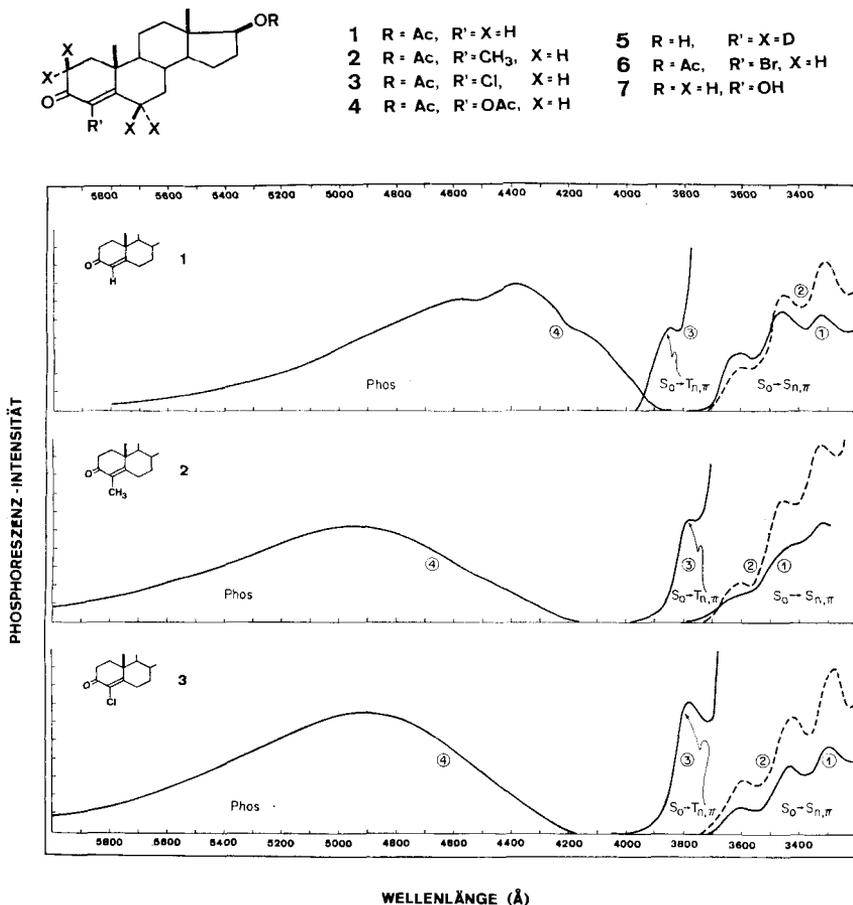


Fig. 1. Spektren der α, β -ungesättigten Steroidketone **1–3**

Alle Spektren wurden bei 77 °K in 2-Methyltetrahydrofuran gemessen mit Ausnahme der Phosphoreszenz-Anregungsspektren von **2** und **3** im $S \rightarrow T$ -Bereich, für die kristalline Proben verwendet wurden.

Kurve 1: Direktes Absorptionsspektrum

Kurve 2: Phosphoreszenz-Anregungsspektrum – Singlett-Singlett-Absorptionsbereich

Kurve 3: Phosphoreszenz-Anregungsspektrum – Singlett-Triplett-Absorptionsbereich

Kurve 4: Phosphoreszenz-Emissionsspektrum

³⁾ Die Verbindungen **1–7** wurden gereinigt und z. T. hergestellt von Herrn Dr. D. BELLUŠ⁴⁾, dem wir dafür bestens danken.

dem Fall ist das Phosphoreszenz-Emissionsspektrum ohne Feinstruktur, mit Beginn bei 3900–4250 Å, einem breiten Maximum im Bereich von 4400–4900 Å und auslaufend bis 5500 Å und mehr. Die Authentizität der Phosphoreszenzemissionen ergibt sich aus der Übereinstimmung von Phosphoreszenz-Anregungsspektrum (gemessen an optisch verdünnten Lösungen) und $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption (direkte Messung bei 77 °K) der betreffenden Verbindung. Die Übereinstimmung der beiden Spektren zeigt in jedem Fall (vgl. dazu Figuren 1 und 2 sowie Tabelle), dass die beobachtete Phosphoreszenz aus der Lichtabsorption durch die entsprechende Verbindung und nicht etwa durch eine Verunreinigung resultierte⁴⁾. Die relativ kleine Trennung des Phosphoreszenz-Beginns und der $O-O$ -Bande der $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorption spricht ausserdem dafür, dass die Phosphoreszenz nicht der Triplettemission eines Photoproduktes zuzuschreiben ist. Emissionsbeiträge von Verunreinigungen sind auch dadurch ausgeschlossen, dass die Phosphoreszenzspektren jeweils von der Anregungs-Wellenlänge über den gesamten Singlett- und Triplet-Absorptionsbereich der betreffenden Verbindung unabhängig waren. Dieses

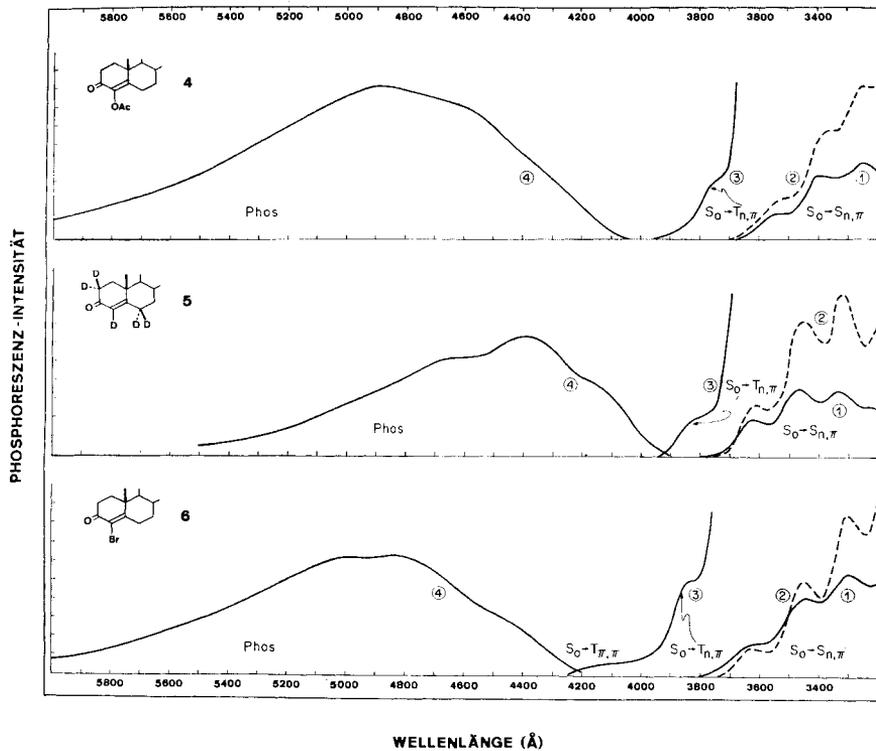


Fig. 2. Spektren der α,β -ungesättigten Steroidketone 4–6

Siehe Fig. 1 für Erläuterungen

⁴⁾ Die Übereinstimmung der Maxima-Stellungen in den beiden Spektrentypen ist zufriedenstellend. Die Diskrepanzen zwischen den relativen Intensitäten sind darauf zurückzuführen, dass die Photon-Intensität bei kürzeren Wellenlängen und damit auch die Intensität des Anregungsspektrums abfällt.

Kriterium wurde im Fall der bei 17-O-Acetyl-4-hydroxytestosteron (**7**) beobachteten schwachen Phosphoreszenz nicht erfüllt, so dass diese Emission Spuren vorhandener Verunreinigung(en) zuzuschreiben ist.

Die Phosphoreszenz-Anregungsspektren im Singlett-Triplett-Bereich wurden an konzentrierten Lösungen von **1–6** (ca. 0,1M; siehe Fig. 1 und 2) gemessen, wobei die Anregungs-Wellenlänge auf die Seite tieferer Energie der ersten $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptions-

Spektraldaten der α, β -ungesättigten Steroidketone **1–7**^{a)}

Ver- bin- dung Nr.	Phosphoreszenz- Emission [Å]	Phosphoreszenz- Anregung: Triplettbereich [Å]	Absorption (Abs) und Phosphoreszenz-Anregung (PA):		$\Delta l^{1,3b)}$ [cm ⁻¹]	$\tau_{\text{beob}}^c)$ [ms]	$\Phi_P^d)$
			Singlettbereich [Å]				
1	3900 Beginn,	3840	3620, 3470, 3330, 3230	(Abs)	1530	27	0,2 ₁
	4400 Max.		3600, 3450, 3310	(PA)			
2	4250 Beginn,	3800	3620, 3470, 3310	(Abs)	1300	58	0,2 ₀
	4900 Max.		3600, 3450, 3310	(PA)			
3	4200 Beginn,	3850	3600, 3420, 3270, 3120	(Abs)	1900	35	–
	4900 Max.		3600, 3420, 3290, 3150	(PA)			
4	4100 Beginn,	3750	3550, 3350, 3250	(Abs)	1500	53	–
	4900 Max.		3550, 3400, 3250	(PA)			
5	3900 Beginn,	3840	3600, 3450, 3300, 3170	(Abs)	1800	51	–
	4400 Max.		3600, 3450, 3310, 3180	(PA)			
6	4200 Beginn,	3830	3630, 3450, 3300, 3190	(Abs)	1500	1,5	0,3 ₄
	4900 Max.		3620, 3450, 3300	(PA)			
7	sehr schwache Komponente von kurzer Lebensdauer	–	(3620), (3450), 3320, 3200	(Abs)	–	–	–

a) Alle Spektren wurden in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77° K gemessen.

b) Auftrennung der O–O-Banden in den $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ - und $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Absorptionsspektren.

c) Beobachtete Phosphoreszenz-Lebensdauer gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran bei 77° K. Die Werte in Klammern sind die Lebensdauer gemessen in 2-Methyltetrahydrofuran-Äthyljodid-(1,7:1)-Lösung.

d) Phosphoreszenz-Quantenausbeuten, bestimmt durch Vergleich mit Benzophenon in 2-Methyltetrahydrofuran.

bande beschränkt wurde. Da die Lösungsspektren von **2** und **3** diffus ausfielen, sind in diesen beiden Fällen die besser aufgelösten Kristallspektren in Figur 1 wiedergegeben.

Die Quantenausbeuten der Phosphoreszenz (Φ_P) sowie die Lebensdauerdaten (τ_{beob}) sind in der Tabelle aufgeführt.

Diskussion. – 1. *Die Natur des tiefsten Singlett-Anregungszustandes.* Da die nachfolgende Diskussion der Triplettzuordnung die Lokalisierung und korrekte Zuordnung der O–O-Bande des tiefsten $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs voraussetzt, soll erst dieses Problem erörtert werden. Die dem tiefsten angeregten Singlettzustand zugeordnete n, π^* -Konfiguration erscheint ohne weiteres zutreffend. Die Intensitäten ($\epsilon_{\text{max}} = 30\text{--}60 \text{ l} \times \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) der bei **1–6** auftretenden ersten Absorptionsbandenschar entsprechen der Erwartung für $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Übergänge. Diese Banden erfahren zudem eine Blauverschiebung beim Lösungsmittelwechsel von Benzol zu Äthanol. Zusammen mit der Tatsache, dass in diesem Spektralbereich keine anderen Singlett-Singlett-Übergangstypen für die untersuchten Verbindungen zu erwarten sind, belegen die erwähnten

Beobachtungen die Zuordnung der n, π^* -Konfiguration für die tiefsten angeregten Singlettzustände von **1-6**.

Ein Vergleich mit dem Spektrum des elektronisch ähnlichen Chromophors von Acrolein stützt die getroffene Zuordnung und erhellt gleichzeitig gewisse Aspekte, welche in der weiter unten folgenden Diskussion der Triplettzustände zu berücksichtigen sein werden. Wie aus Figur 3 ersichtlich, liegt die erste Bande des Acrolein-Spektrums bei etwa 3650 Å und das FRANCK-CONDON-Maximum bei 3350 Å (die Oszillatorstärke dieses Übergangs beträgt ungefähr 6×10^{-4}). Auf Grund einer sorgfältigen Analyse des hier nicht reproduzierten Absorptionsspektrums des gasförmigen Aldehyds ist diese Bande eindeutig als ${}^1A' \rightarrow {}^1A''$ -Übergang ($n \rightarrow \pi^*$) identifiziert worden [3] [4]. Ausserdem wurde daraus gefolgert, dass die Molekel sowohl im Grundzustand als auch in den n, π^* -Anregungszuständen planar ist und die wahre $O-O$ -Bande erlaubt und senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist [4] ⁵⁾. Weitere, vibratorisch angeregte Banden (Hybridbanden) treten in diesem Spektrum ebenfalls stark in Erscheinung, doch ist es für die nachfolgende Diskussion von Bedeutung, dass ein signifikanter Anteil der Intensität des Übergangs *nicht* vibratorisch angeregt ist. Berechnungen an Acrolein nach der erweiterten HÜCKEL-Methode ergeben für diesen Übergang eine Oszillatorstärke von $7,4 \times 10^{-5}$, wenn das FRANCK-CONDON-Maximum bei 3350 Å eingesetzt wird [5] [6]. Diese Oszillatorstärke ist mit dem gemessenen Wert (6×10^{-4}) gut vergleichbar, wenn man berücksichtigt, dass der letztere Wert auch die vibratorisch induzierte Intensität einschliesst.

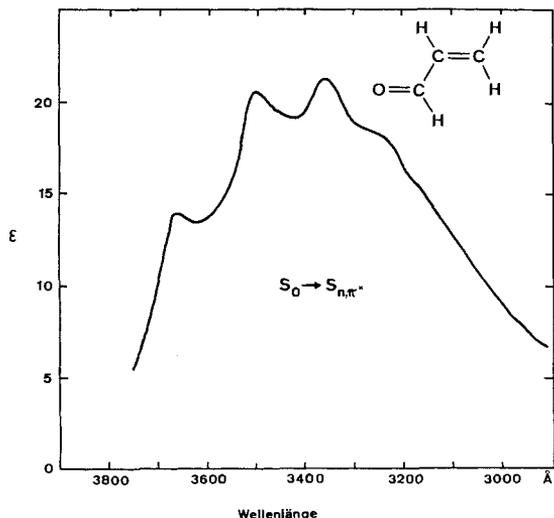


Fig. 3. Absorptionsspektrum von Acrolein in Isooctan bei 30 °C

Da die π -Elektronenstruktur der hier untersuchten Steroidketone und von Acrolein sehr ähnlich sein sollte, war zu erwarten, dass auch die elektronischen Spektren grosse Ähnlichkeit aufweisen. Die Lösungsspektren zeigen denn auch, abgesehen von unerheblichen Substituenteneffekten, hinsichtlich der Gesamtintensität, Lage und

⁵⁾ Es ist zu beachten, dass das in der n, π^* -Konfiguration planare Acrolein im ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustand nicht auch planar sein muss. Eine verdrillte Konformation dürfte vielmehr wahrscheinlicher sein.

Form eine gute Übereinstimmung. Auf Grund dieses Vergleichs erscheint es daher plausibel, die im 3000–3700-Å-Bereich auftretenden Steroid-Absorptionsbanden als $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (${}^1A' \rightarrow {}^1A''$, unter Annahme von C_s -Symmetrie) zu bezeichnen. Unter Berücksichtigung der niedrigen molekularen Symmetrie (C_s oder niedriger) und der generellen Ähnlichkeit mit dem Acrolein-Spektrum kann ferner gefolgert werden, dass die $O-O$ -Bande der $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Übergänge in diesen konjugierten Steroidketonen erlaubt ist [4] [5] [6].

2. *Die Natur der tiefliegenden Triplettzustände.* Eine eingehende Analyse der Triplettcharakteristika von α, β -ungesättigten Steroidketonen ist bisher noch nicht vorgenommen worden. Es mag daher die Diskussion der vorliegenden experimentellen Resultate erleichtern, wenn vorerst diesbezügliche Voraussagen erörtert werden, die sich aus früheren experimentellen und theoretischen Studien an anderen Ketonen herleiten. So kann erwartet werden, dass ein ${}^3(n, \pi^*)$ -Zustand innerhalb 1000–2000 cm^{-1} vom tiefsten ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustand liegt, und dass der Übergang zu diesem Zustand relativ intensiv ist ($\epsilon \simeq 0,05-0,1$) [7–10]. Der ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustand in konjugierten Ketonen und Aldehyden, z. B. auch Acrolein, ist bisher noch nicht festgelegt worden, so dass lediglich theoretisch begründete Voraussagen über das Energieniveau verfügbar sind. Kürzliche Berechnungen durch KATO [6] und ZIMMERMAN [11] setzen das ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Niveau innerhalb eines Bereiches von 0,1–0,2 eV vom tiefsten ${}^3(n, \pi^*)$ -Zustand. Da Übergänge zu ${}^3(\pi, \pi^*)$ ungefähr 10–100fach schwächer als solche zu ${}^3(n, \pi^*)$ sein dürften [8] [9], sollten ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustände nur dann direkt beobachtbar sein, wenn sie energetisch tiefer liegen als der ${}^3(n, \pi^*)$ -Zustand.

Lokalisierung und Identifizierung der n, π^ -Triplettzustände.* Bei jedem der Ketone **1–6** zeigte sich eine Bande schwacher Intensität ($\epsilon \simeq 0,2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ungefähr 1500 cm^{-1} auf der Rotseite der ersten starken Absorptionsbande im $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Spektrum. Wie bereits oben dargelegt, ist die $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -($O-O$)-Bande in **1–6** zweifellos erlaubt, so dass es sich bei diesen langwelligen Banden von schwacher Intensität in den Phosphoreszenz-Anregungsspektren nicht um «verbotene» erste $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Übergänge handeln kann. Auf Grund ihrer Lage bezüglich des tiefsten ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustandes und ihrer kleinen Extinktionskoeffizienten sind sie vielmehr als $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergänge zu identifizieren. Die geringe Intensität dieser Banden ($\epsilon \simeq 0,2$) steht im Einklang mit den Erwartungen, die auf dem heutigen Verständnis der Spin-Orbit-Kopplungsmechanismen in gesättigten und α, β -ungesättigten Ketonen basieren. Diese fordern, dass die $O-O$ -Bande des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergangs «erlaubt» und relativ intensiv ist als Folge der direkten Spin-Orbit-Kopplung zwischen dem n, π^* -Triplett und einem π, π^* -Singlett [9] [10] [12]. Daraus ergibt sich die interessante Konsequenz, dass die Anfangspunkte der Phosphoreszenzemission und der $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Absorption überlappen, falls die Emission aus dem ${}^3(n, \pi^*)$ -Zustand erfolgt. Bei den hier untersuchten Enonen (mit Ausnahme der Verbindung **6**, die als Spezialfall gelten darf) zeigen sich nun aber grosse Auftrennungen (bis zu 3000 cm^{-1}) der Ausgangspunkte der Phosphoreszenzemission und des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Phosphoreszenz-Anregungsspektrums. *Diese Lücken weisen somit darauf hin, dass der in der Absorption beobachtete ${}^3(n, \pi^*)$ -Zustand nicht auch der emittierende Zustand dieser Verbindungen sein kann*⁶⁾.

⁶⁾ Die Überlappung in den Fällen von **1** und **5** ist nur scheinbar. Bei höherer Auflösung, und speziell bei 4,2 °K, wird die Auftrennung auch hier deutlich.

Die Natur des emittierenden Zustandes. Im allgemeinen ist die Klassifizierung einer Phosphoreszenz als n,π^* - oder π,π^* -Triplettemission auf Grund der Lage, Vibrationsstruktur, beobachteten Lebensdauer und des Schweratomeffektes ohne weiteres möglich. Für die Ketone **1–6** wird nun aber die Zuordnung dadurch erschwert, dass die Emissionen nicht durch *a priori* eindeutige Charakteristika gekennzeichnet sind. Ihre generell diffuse Form ist weder für n,π^* noch für π,π^* eindeutig; die beobachteten Lebensdauerwerte sind überraschend kurz für $^3(\pi,\pi^*)$ - und ebenso ungewöhnlich lang für $^3(n,\pi^*)$ -Zustände; ferner liessen sich nur knappe oder gar vernachlässigbare Schweratomeffekte feststellen (vgl. dazu die Tabelle).

Ungeachtet dieser Schwierigkeiten kann dem emittierenden Tripletzustand in jedem Keton aus den nachfolgenden Gründen π,π^ -Natur zugeordnet werden.* Die Lebensdauerdaten lassen sich zugunsten der schon oben gezogenen Schlussfolgerung auswerten, dass das emittierende Triplet nicht mit dem in der Absorption beobachteten Triplet (n,π^*) identisch ist. Auf Grund der direkten Absorptionsmessung beträgt der Extinktionskoeffizient des $S_0 \rightarrow T_{n,\pi^*}$ -Übergangs («O-O»-Bande) in O-Acetyl-testosteron (**1**) $0,21 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wenn man die Form des $S_0 \rightarrow T_{n,\pi^*}$ -Absorptionsspektrums in vertretbarer Weise vervollständigt, errechnet sich für die Strahlungs-Lebensdauer von $^3(n,\pi^*)$ -**1** ein Wert von nur 0,3 ms. Da die gemessene Triplet-Lebensdauer ($\tau_{\text{beob}} = 27 \text{ ms}$, $\tau_{\text{Strahl}} = \tau_{\text{beob}}/\Phi_{\text{P}} = 135 \text{ ms}$) um einen Faktor von etwa 100 länger ist als die oben für $^3(n,\pi^*)$ berechnete Strahlungs-Lebensdauer, kann es sich beim emittierenden Triplet offensichtlich nicht um den $^3(n,\pi^*)$ -Zustand handeln. Die Diskrepanz ist noch grösser im Fall des deuterierten Testosteron-Derivates **5**, indem hier die beobachtete Triplet-Lebensdauer 51 ms beträgt. Dieselben Betrachtungen gelten auch für die restlichen Ketone (Verbindung **6** ist auch hier ein Ausnahmefall, der unten separat besprochen wird), da sie ähnliche Phosphoreszenz-Quantenausbeuten und Lebensdauerwerte ergaben. Es fällt schwer, einen Mechanismus zu postulieren, der die beobachtete Lebensdauer eines n,π^* -Triplets um den Faktor 100 über die an Hand direkter Absorptionsmessungen geschätzte Strahlungs-Lebensdauer rational verlängern würde [13]. Dies impliziert aber, dass die Phosphoreszenz nicht aus dem $^3(n,\pi^*)$, sondern einem anderen tiefliegenden Triplet, nämlich dem $^3(\pi,\pi^*)$, erfolgt.

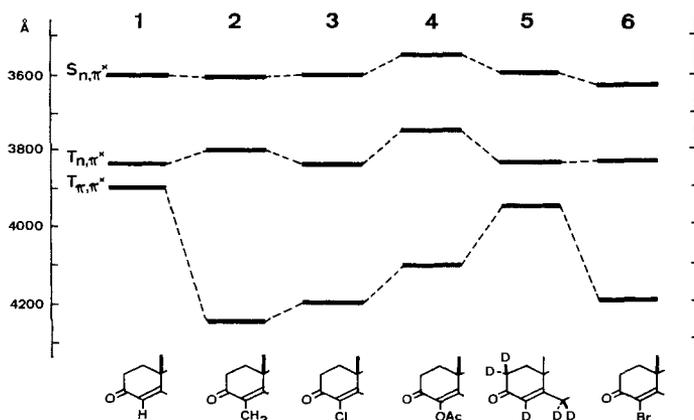


Fig. 4. Lage der tiefliegenden Anregungszustände der Steroidketone **1–6**

Für die Richtigkeit dieser Zuordnungen spricht auch die in Figur 4 wiedergegebene graphische Zusammenstellung der experimentell bestimmten Stellungen der $O-O$ -Banden in den $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ - und $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Phosphoreszenz-Anregungsspektren, sowie der Ausgangspunkte der (π, π^*) -Phosphoreszenzemissionen. Erwartungsgemäss kann daraus ersehen werden, dass 1. Substituenten relativ kleine Effekte auf die Lage der n, π^* -Niveaux ausüben, 2. die Auftrennungen der ${}^3(n, \pi^*)$ - und ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustände im wesentlichen konstant bleiben innerhalb der gesamten Verbindungsreihe, und 3. die Lage der ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Emission stark durch Substituenteneffekte beeinflusst wird.

Im Hinblick auf die Folgerung, dass in jedem Fall ein ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustand unterhalb des ${}^3(n, \pi^*)$ -Niveaus liegt, war es wünschenswert, auch $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergänge im Phosphoreszenz-Anregungsspektrum beobachten zu können. Es war vorauszusehen, dass dies infolge der zu erwartenden kleinen Intensität des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergangs relativ zur benachbarten $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Bande schwierig ist. Zudem musste damit gerechnet werden, dass die $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Banden ebenso diffus wie die Phosphoreszenz-Emissionsspektren ausfallen. Die Beobachtung des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergangs gelang denn auch nur im Phosphoreszenz-Anregungsspektrum von *O*-Acetyl-4-bromotestosteron (**6**)²⁾. Dieser Einzelerfolg ist zweifellos dem Umstand zuzuschreiben, dass die $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ - und $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Banden in **6** relativ gut getrennt sind und überdies der Bromsubstituent wohl den $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -, nicht aber den $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergang erhöht [7] [14]. In Kristallen von 1 mm Dicke zeigte **6** bei 4,2° K deutlich eine $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Bande (Beginn bei 24000 cm^{-1}) unterhalb des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Anstiegs bei etwa 26100 cm^{-1} . Erwartungsgemäss ist eine gute Überlappung der Ausgangspunkte der $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Absorption und der Phosphoreszenzemission (s. Fig. 1) sowie eine Verstärkung des $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergangs ($\tau_{\text{beob}} \simeq 1,5$ ms, $\Phi_p \sim 0,3$) durch das Bromatom festzustellen [8] [14]. Diese Beobachtungen stellen, unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit der Emissionsspektren von **6** und der übrigen Ketone, ein wichtiges zusätzliches Indiz für dieselbe Reihenfolge der Triplett-niveaux – T_{n, π^*} energetisch tiefer als T_{n, π^*} – in allen sechs Verbindungen (**1–6**) dar.

Die obigen Zuordnungen gestatten eine zwanglose Rationalisierung der extrem diffusen Form der Phosphoreszenz-Emissionsspektren sowie der Tatsache, dass die beobachteten Triplett-Lebensdauerwerte beträchtlich kleiner sind als diejenigen typischer π, π^* -Triplettzustände ($\tau_{\text{Strahl}} \sim 0,1\text{--}10$ s) [8]. Die nichtstrukturierte Form der Phosphoreszenz-Emissionsspektren sowohl bei 77° K als auch bei 4,2° K dürfte demnach durch eine Geometrieänderung, d. h. durch die Nicht-Planarität, der Enon-Gruppierung im π, π^* -Triplettzustand hervorgerufen werden^{5) 7)}.

Die relativ kleinen Werte, wie sie für die Strahlungs-Lebensdauer der T_{n, π^*} -Zustände ermittelt wurden, sind leicht erklärbar durch *Spin-Orbit-Kopplung mit den benachbarten* ${}^1(n, \pi^*)$ -Zuständen, welche in diesen α, β -ungesättigten Ketonen als gute Intensitätsquelle für den $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -Übergang dienen [16]. So kann, unter Anwendung von SCF-Wellenfunktionen und des von McCLURE geschätzten Wertes des Matrixelementes für die Sauerstoff-Einzentrum-Spin-Orbit-Kopplung, eine Oszillatorstärke in der Grössenordnung von 1×10^{-7} für den mit S_{n, π^*} gekoppelten $S_0 \rightarrow T_{n, \pi^*}$ -

7) Berechnungen an Dienen fordern für die Geometrie des tiefsten ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustandes wesentliche Abweichungen von den Bindungslängen und der planaren Anordnung im Grundzustand [15]. Es erscheint durchaus plausibel, dass in π, π^* -angeregten Enonen analoge Verhältnisse anzutreffen sind.

Übergang berechnet werden. Dieser Wert liefert eine Strahlungs-Lebensdauer von ungefähr 20 ms. Ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Daten zeigt, dass allein schon dieser Mechanismus dem grössten Teil der Übergangintensität Rechnung trägt.

Eine weitere Stütze für die postulierte Rationalisierung liegt in der Tatsache, dass mit der Vergrösserung der Energielücke zwischen den Ausgangspunkten von Phosphoreszenzemission und $S_0 \rightarrow S_{n, \pi^*}$ -Absorption auch die Strahlungs-Lebensdauer der ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zustände signifikant ansteigt. Dies legt mit grosser Wahrscheinlichkeit nahe, dass der in Wechselwirkung tretende Singlettzustand, der zur «grossen» Strahlungs-Übergangswahrscheinlichkeit der $T_{\pi, \pi^*} \rightarrow S_0$ -Emission beitrug, energetisch sehr nahe beim π, π^* -Triplett liegt, so dass kleine T_{π, π^*} -Energievariationen grosse Änderungen in den $S_{n, \pi^*} - T_{\pi, \pi^*}$ -Energielücken hervorrufen.

Zusätzlich zur Spin-Orbit-Kopplung mit dem ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustand könnte das π, π^* -Triplett auch Konfigurations-Wechselwirkungen mit dem benachbarten n, π^* -Triplett eingehen unter der (oben vorgeschlagenen) Voraussetzung, dass die Enon-Chromophore in ihren ${}^3(\pi, \pi^*)$ -Zuständen nicht-planar sind. Um die Beiträge der beiden Mechanismen gegeneinander abzuwägen, werden zurzeit eingehende Polarisationsstudien durchgeführt.

Wir werden in einer nachfolgenden Veröffentlichung auf Resultate eingehen, welche ausgehend von den hier vorgenommenen Identifikationen der tiefliegenden Cyclohexenon-Triplettzustände gestatten, die spezifischen Reaktivitäten solcher Anregungszustände aufzuzeigen [2].

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung seitens des U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE (Grant GM 10449) und des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4700) ermöglicht.

Experimentelles. – Die Steroidketone sind bereits in der Literatur beschrieben (**1**: [17], **2**: [18], **3**, **4** und **6**: [19], **5**: 38% d_5 , 55% d_4 , 6,5% d_3 ⁸⁾, **7**: [20]); die dünnschichtchromatographisch einheitlichen Präparate wurden bis zur Smp.-Konstanz krist. und z.T. zusätzlich im Vakuum sublimiert³⁾. 2-Methyltetrahydrofuran (MATTHESON, COLEMAN & BAKER) wurde über $LiAlH_4$ destilliert und in der Kälte über Natrium unter N_2 aufbewahrt. Äthyljodid wurde ebenfalls destilliert und in der Kälte unter N_2 aufbewahrt. Für die Destillationen wurde eine von einem Vakuummantel umschlossene und mit Füllkörpern versehene Kolonne von 1,5 m Länge verwendet. Die so gereinigten Lösungsmittel enthielten keine absorbierenden Verunreinigungen mit störender Emission mehr.

Phosphoreszenz-Emissions- und -Anregungsspektren. Die Messungen wurden mit einem konventionellen Phosphorimeter mit zylindrischem Rotator ausgeführt [16] [21]. Die Substanzproben wurden mit dem Licht einer OSRAM XBO 450 W Xenon-Bogenlampe angeregt und die Phosphoreszenzemission mit einem RCA 7265 Photonenvervielfacher (Betriebsspannung 1900 V) gemessen. Vor dem Rotatoreingang war ein BAUSCH & LOMB UV.-Gittermonochromator (Modell 33-86-25) oder ein MACPHERSON Monochromator (Modell 218) und nach dem Ausgang ein Zerhacker und ein JARREL-ASH Monochromator ($1/4$ m) in den Lichtgang eingeschaltet. Die Emission wurde in einem Winkel von 90° zum Anregungsstrahl analysiert.

Zur *Phosphoreszenzmessung* wurden die Proben mit einer fixierten Wellenlänge angeregt und die Wellenlängen-Einstellung des Ausgangsmonochromators kontinuierlich variiert. Die Öffnung der Monochromatoren-Schlitze wurde für eine Auflösung von ca. 30 Å eingestellt.

Zur Aufnahme der *Phosphoreszenz-Anregungsspektren* wurde die Phosphoreszenzintensität bei einer bestimmten Wellenlänge als Funktion der Anregungswellenlänge gemessen. Zu diesem Zweck fixierte man die gewünschte Emissionswellenlänge am Ausgangsmonochromator und variierte

⁸⁾ **5** wurde durch Deuterierung von **1** in sied. Dioxan- $D_2O + 2$ Mol-Äqu. NaOH (2 Std. unter N_2) erhalten. Nach NMR. war die olefinische Stelle C-4 zu 92% deuteriert.

kontinuierlich die Wellenlängeinteilung des Eingangsmo­nochromators über den $S_0 \rightarrow T$ - oder den $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbereich der Substanz [16] [21] [22]. Die Auflösung bei den Versuchen bei 77 °K betrug ca. 30 Å und bei 4,2 °K ca. 2 Å. Mit der Einstellung der Anregungswellenlänge im $S_0 \rightarrow T$ -Absorptionsbereich ergab das Phosphoreszenz-Anregungsspektrum ein $S_0 \rightarrow T$ -Absorptionsspektrum, während bei der Anregung im $S_0 \rightarrow S_1$ -Bereich das Phosphoreszenz-Anregungsspektrum unter angemessenen Bedingungen dem $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsspektrum zu entsprechen hatte. Die Authentizität der beobachteten Phosphoreszenz wurde in jedem Fall dadurch überprüft, dass die Phosphoreszenz-Anregungsspektren der zweiten Kategorie mit den entsprechenden, durch direkte Absorptionsmessung bestimmten $S_0 \rightarrow S_1$ -Spektren verglichen wurden [16] [21].

Die Messproben waren in 2-Methyltetrahydrofuran oder, zur Untersuchung von Schweratom­effekten, in 2-Methyltetrahydrofuran-Äthyljodid-(1,7:1) gelöst. Die Lösungen wurden in Pyrex­röhrchen von 7 mm Durchmesser gefüllt, auf 77 °K gekühlt und in einem Phosphoroskop-DEWAR­Gefäß montiert. Messungen bei 4,2 °K wurden an Einzelkristallen nach einem analogen Verfahren ausgeführt.

Tripletzustand-Lebensdauer (Tab.: τ_{beob}). Zur Anreicherung der Triplettzustände wurde eine GE FT 230 Xenon-Blitzlampe (10 μ s Halbwertszeit) eingesetzt. Das Abklingen der emittierten Phosphoreszenz wurde in einem Winkel von 90° zur Blitzrichtung nach dem Durchtritt durch ein BAUSCH & LOMB Gittermo­nochromator (sichtbarer Bereich) und Schlitzsystem verfolgt. Der Zerfall der Phosphoreszenzintensität war über mindestens 2 Halbwertszeiten exponential.

Phosphoreszenz-Quantenausbeuten (Tab.: Φ_P). Zur Bestimmung der Phosphoreszenz-Quanten­ausbeuten wurde die Emissionsintensität von optisch verdünnten Lösungen mit derjenigen von Benzophenon ($\Phi_P = 0,74$) verglichen, wobei die Anregungsbedingungen in beiden Fällen jeweils vergleichbar waren (gleiche Anzahl absorbiertes Photonen, identische Geometrie für Anregung und Analyse) [7] [23].

Tieftemperatur-Absorptionsspektren. Die Messungen erfolgten mit einem registrierenden CARY Modell 14 Spektrophotometer, der mit einem entsprechend modifizierten Probenhalter für eine Messtemperatur von 77 °K und reproduzierbarer Fixierung im Lichtstrahl ausgerüstet war.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. R. KEARNS, G. MARSH & K. SCHAFFNER, J. chem. Physics, im Druck (1968).
- [2] D. BELLUŠ, K. SCHAFFNER & D. R. KEARNS, Helv. 52 (1969), in Vorbereitung.
- [3] E. EASTWOOD & C. P. SNOW, Proc. Roy. Soc. [London] A 149, 446 (1935).
- [4] J. C. D. BRAND & D. G. WILLIAMSON, Discuss. Faraday Soc. 35, 184 (1963).
- [5] W. A. CASE, unveröffentlichte Resultate.
- [6] H. KATO, H. KONISHI, H. YAMABE & T. YONEZAWA, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2761 (1967).
- [7] R. F. BORKMAN & D. R. KEARNS, J. chem. Physics 46, 2333 (1967).
- [8] S. K. LOWER & M. A. EL-SAYED, Chem. Reviews 66, 199 (1966).
- [9] J. W. SIDMAN, Chem. Reviews 58, 689 (1958).
- [10] J. W. SIDMAN, J. chem. Physics 29, 644 (1958).
- [11] H. E. ZIMMERMAN, R. W. BINKLEY, J. J. MCCULLOUGH & G. A. ZIMMERMAN, J. Amer. chem. Soc. 89, 6589 (1967).
- [12] M. A. EL-SAYED, J. chem. Physics 41, 2462 (1964).
- [13] S. J. STRICKLER & R. A. BERG, J. chem. Physics 37, 814 (1962); A. E. DOUGLAS, *ibid.* 45, 1007 (1966).
- [14] D. S. McCLURE, J. chem. Physics 17, 905 (1949); T. V. PAVLOPOULOS & M. A. EL-SAYED, *ibid.* 41, 1082 (1964).
- [15] M. BARFIELD, J. chem. Physics 47, 3831 (1967); R. E. KELLOGG & W. T. SIMPSON, J. Amer. chem. Soc. 87, 4230 (1965).
- [16] D. R. KEARNS & W. A. CASE, J. Amer. chem. Soc. 88, 5087 (1966).
- [17] L. RUZICKA & A. WETTSTEIN, Helv. 18, 1264 (1935).
- [18] F. SONDHEIMER & Y. MAZUR, J. Amer. chem. Soc. 79, 2906 (1957).
- [19] B. CAMERINO, B. PATELLI & A. VERCELLONE, J. Amer. chem. Soc. 78, 3540 (1956).
- [20] H. LEVY & M. L. MEDNICK, U. S. Pat. 2762818 (1956).
- [21] A. P. MARCHETTI & D. R. KEARNS, J. Amer. chem. Soc. 89, 768 (1967).
- [22] W. ROTHMAN, A. CASE & D. R. KEARNS, J. chem. Physics 43, 1067 (1965).
- [23] E. H. GILMORE, G. E. GIBSON & D. S. McCLURE, J. chem. Physics 20, 829 (1952); 23, 399 (1955).