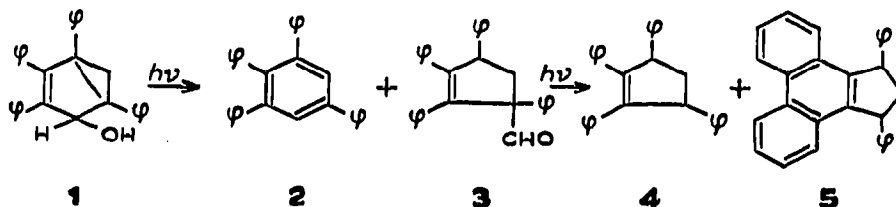


CHROM. 6268

## Eine neue Bestimmungsmethode von Quantenausbeuten durch kombinierte Anwendung von Dünnschichtchromatographie und Radioisotopen

Ein wichtiger Punkt zur Aufklärung einer photochemischen Reaktion ist die Quantenausbeute. Man unterscheidet hierbei: die primäre Quantenausbeute ( $\phi$ ), die Produktquantenausbeute ( $\Phi$ ) und die Gesamtquantenausbeute ( $\psi$ ).  $\phi$  stellt die Zahl der Moleküle dar, die einen Prozess erleiden, dividiert durch die Anzahl der vom System absorbierten Quanten.  $\Phi$  ist die Zahl der neu gebildeten Moleküle, dividiert durch die Zahl der absorbierten Quanten. Als  $\psi$  wird die Zahl der umgesetzten Moleküle des Ausgangsproduktes, dividiert durch die Zahl der absorbierten Quanten, bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit<sup>1</sup> wird über Messung der Quantenausbeute bei der Photolyse von Tetraphenyl-bicyclohexenol (**1**) berichtet. Es entstehen dabei die Produkte **2-5**.

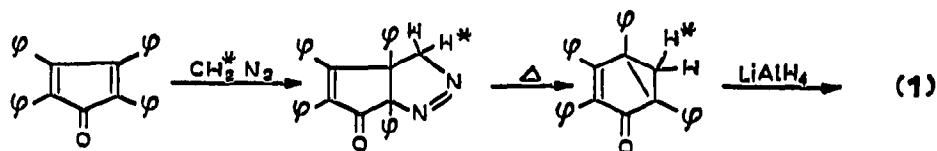


Diese Reaktion erlaubt nicht die Anwendung klassischer Methoden zur Messung der Quantenausbeute (z.B. UV, VPC), da die UV-Spektren der Reaktionsprodukte fast identisch sind, und eine gaschromatographische Trennung (Feststoffe) nicht anwendbar ist.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie mit den üblichen Laufmittelsystemen (Benzol, Petroläther) erlauben die Isolierung von **1** und **3**, aber die Produkte **2**, **4** und **5** bleiben ungetrennt und müssen durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden. Eine Trennmöglichkeit für **2**, **4** und **5** bietet mehrfaches Entwickeln der Platten mit Cyclohexan-Methylenchlorid-Gemischen, doch tritt dabei eine teilweise Zersetzung der ebenfalls anwesenden Substanzen **1** und **3** ein. Als optimales Fließmittel, mit dem es gelang, alle Produkte durch einmalige, eindimensionale DC zu trennen, erwies sich ein Gemisch Cyclohexan-*m*-Xylol im Verhältnis 9:1.

### Radioaktive Markierung

Zur quantitativen Bestimmung kleinster Substanzmengen eignet sich am besten die Markierung mit radioaktiven Isotopen. Betrachtet man die Synthese von **1** (Lit. 2),



so bietet sich die Markierung des Diazomethans mit Tritium an. Tritium markiertes Diazomethan erhielten wir analog den Vorschriften zur Darstellung von Deutero-

diazomethan<sup>3,4</sup> durch Umsetzung von Diazomethan mit T<sub>2</sub>O. Auf diese Weise isolierten wir 410 mg **1** mit einer spezifischen Aktivität von 17 mCi/Mol, das sind etwa 50,000 messbare Impulse pro mg **1** in der Minute.

### Experimenteller Teil

*Photolyse von 1 und 3.* Je 3 ml 10<sup>-3</sup>-molare Lösungen (Benzol bzw. Cyclohexan) der Verbindungen **1** oder **3** in 1 cm Quarzküvetten wurden entgast (drei freeze-thaw Zyklen) und auf einer optischen Bank der Photolyse unterworfen.

Aus dem Spektrum der Hg-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) wurde mit dem Farbglas UG5 (Schott) und einer 0.0011 M K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung (1 cm Schichtdicke) die 313 nm-Hg-Linie herausgefiltert.

Der Quantenstrom, in denselben Küvetten gemessen, betrug  $1.3 \pm 0.01 \mu$  Einstein/min (Lit. 5).

*Chromatographie.* Die bestrahlten Lösungen wurden jeweils bis auf wenige  $\mu$ l im Vakuum eingedampft und mit einer Kapillare strichförmig auf eine DC-Fertigplatte (Merck F<sub>254</sub>; 5 × 20 cm) aufgetragen. (Die Überführung auf die Platte muss nicht vollständig sein wie weiter unten gezeigt werden wird.)

Die entwickelte Platte wurde dann mit dest. Wasser besprüht; dadurch liessen sich die einzelnen Zonen leicht und vollständig zusammen mit dem Kieselgel ablösen und in die Probegläschen überführen. Nach Zugabe von 7 ml Szintillationslösung (PPO und POPOP in Dioxan) diente das Flüssigszintillationsspektrometer Tri-Carb von Packard Instrument Co. Inc., zur Messung der Aktivitäten.

Eine Messreihe mit je gleicher Menge von **1** und steigenden Zugaben von Kieselgel zeigte, dass die Anwesenheit von Kieselgel die Zählausbeute nicht merklich verändert.

*Quantenausbeutebestimmung* 16.42 mg der Verbindung **3** mit der Aktivität von  $6220 \pm 35$  l.p.m./mg wurden in 50 ml Benzol p.a. gelöst. Je 3 ml der Lösung wurden in zwei Küvetten einpipettiert. Nur eine Küvette wurde 1 min bestrahlt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Man erhielt die in Fig. 1 registrierten Werte. 3 ml Lösung enthalten 0.985 mg

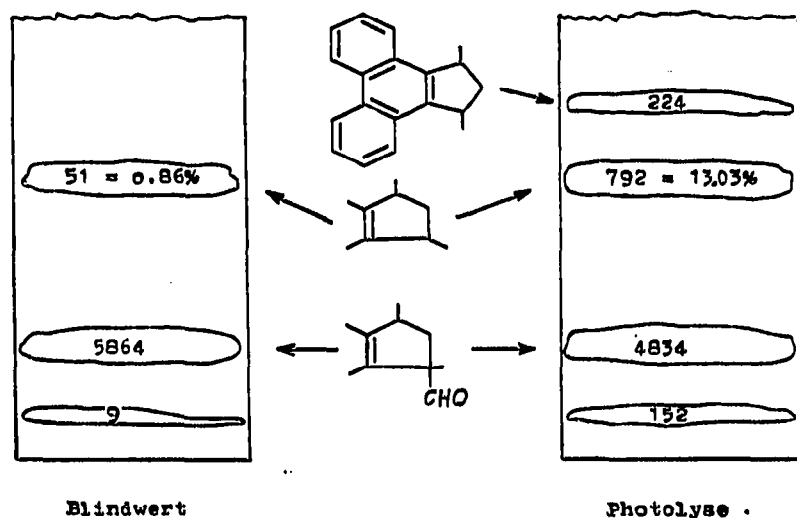


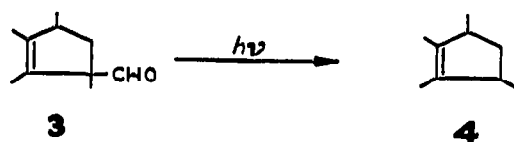
Fig. 1. Die Zahlen der DC-Chromatogramme entsprechen den Impulsraten der Flecke.

$3 = 2.46 \mu\text{Mol}$ . Die gebildete Menge  $4$  ist  $2.46(13.03 - 0.86)0.01 = 0.299 \mu\text{Mol}$ ;  
 $\Phi_4 = 0.299/1.3 = 0.23$ .

### Ergebnisse

Zur Ermittlung der Quantenausbeute wurde meist nur ein Bruchteil des Ausgangsproduktes photolysiert, da sonst ein Teil der Lichtquanten durch Reaktionsprodukte absorbiert werden könnte, was eine Erniedrigung und Verfälschung der  $\phi$ -Werte verursachen würde.

Das Verhältnis der Impulsrate einer Zone zur Summe aller Impulsraten auf einer Platte entspricht genau dem Molverhältnis der entsprechenden Verbindung zur Ausgangsmenge. Die Bestimmung der Produktquantenausbeute  $\Phi_4$  der Reaktion  $3 \rightarrow 4$  ergibt mit dieser Methode den Wert  $\Phi_4 = 0.23$ .



Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute liefert sehr genaue Werte.

Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass sie — wie im vorliegenden Falle — auch auf hochsubstituierte Feststoffe angewandt werden kann, bei denen die klassischen Methoden (UV, VPC) keine Messung der Quantenausbeute ermöglichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

*Institut für organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
 Saarbrücken (B.R.D.)*

H. DÜRR  
 P. HERBST  
 K.-E. ROZUMEK\*

- 1 H. DÜRR, P. HEITKÄMPER UND P. HERBST, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1599.
- 2 B. EISTERT UND A. LANGBEIN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 678 (1964) 78.
- 3 G. W. ROBINSON UND M. McCARTY, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1859.
- 4 T. D. GOLDFARB UND G. C. PIMENTEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1865.
- 5 P. HERBST, *Dissertation*, Saarbrücken, 1972.

Eingegangen am 20. Juli 1972

\* Anschrift: Merck AG, Darmstadt, B.R.D.