

## ÜBER DIE PHOTOTROPIE DES TRANS-15,16-DIMETHYLDIHYDROPYRENS UND SEINER DERIVATE

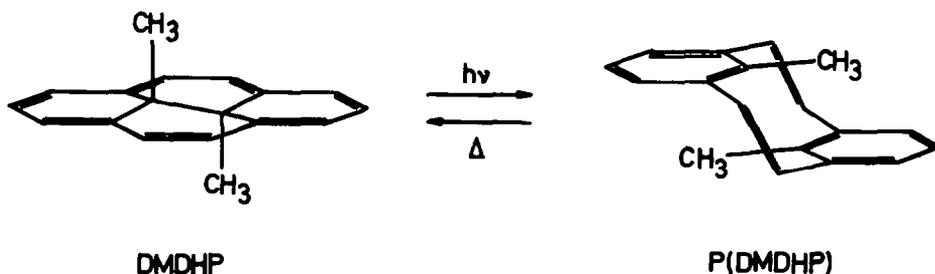
H.-R. BLATTMANN\* und W. SCHMIDT  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

(Received in Germany 21 July 1970; Received in the UK for publication 17 August 1970)

**Zusammenfassung**—*trans*-15,16-Dimethyldihydropyren (DMDHP) lagert sich beim Belichten in 15,16-Dimethyl[2.2]Metacyclophan-4,9-dien (P(DMDHP)) um. Im Dunkeln wird das DMDHP in einer thermischen Reaktion erster Ordnung zurückgebildet. Diese reversible Valenztautomerie konnte auch an allen zur Verfügung stehenden DMDHP-Derivaten nachgewiesen werden. Die experimentellen Daten lassen sich dahingehend deuten, dass die Photoreaktion der DMDHP-Derivate nur über Singulettzustände abläuft. Die Substituenteneinflüsse auf die Quantenausbeute der Photoreaktion werden anhand des Modells von Robinson und Frosch<sup>21</sup> über die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung erklärt. Bei der Dunkelreaktion P(DMDHP-Derivat) → DMDHP-Derivat zeigt es sich, dass lediglich konjugative Effekte der Substituenten für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten verantwortlich sind. Der Unterschied in der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G_{298}^{\circ}$  zwischen DMDHP und P(DMDHP) konnte bestimmt werden; er beträgt 2.5 kcal/Mol.

**Abstract**—On irradiation with visible light, *trans*-15,16-dimethyldihydropyrene (DMDHP) is converted to 15,16-dimethyl[2.2]metacyclophane-4,9-diene (P(DMDHP)). In the dark, P(DMDHP) reverts back to DMDHP in a first order thermal reaction. All the substituted DMDHP-derivatives investigated show this reversible valence tautomerism. From the experimental facts it can be assumed that the photoreaction of the DMDHP derivatives proceeds only via singlet states. The influence of substituents on the quantum yield of the photoreaction is explained by the theory of Robinson and Frosch<sup>21</sup> on the rate of radiationless decay. It is shown that only conjugative effects account for differences in the rates of the dark reaction P(DMDHP derivatives) → DMDHP derivatives. The difference in free enthalpy of formation,  $\Delta G_{298}^{\circ}$  between DMDHP and P(DMDHP) was determined as 2.5 kcal/mole.

VOR einiger Zeit haben wir über die lichtinduzierte Umlagerung des *trans*-15,16-

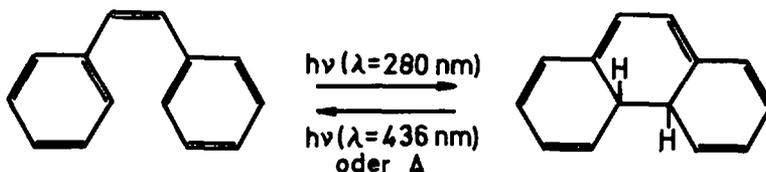


\* Gegenwärtige Adresse: J. R. Geigy AG, Basel.

Dimethyldihydropyrens (DMDHP)\* in das Photoprodukt P(DMDHP)\*—ein dimethylsubstituiertes Metacyclophan-dien—berichtet.<sup>1</sup>

Das Edukt DMDHP bildet sich in einer thermischen Reaktion aus P(DMDHP) zurück; die Reaktion  $\text{DMDHP} \rightleftharpoons \text{P(DMDHP)}$  ist also reversibel. Dieses Verhalten konnte an allen bisher untersuchten Derivaten des DMDHP nachgewiesen werden.<sup>4-7</sup>

Das phototrope System  $\text{DMDHP} \rightleftharpoons \text{P(DMDHP)}$  kann mit dem von Muszkat und Fischer<sup>8</sup> untersuchten System *cis*-Stilben  $\rightleftharpoons$  4a, 4b-Dihydrophenanthren verglichen werden:

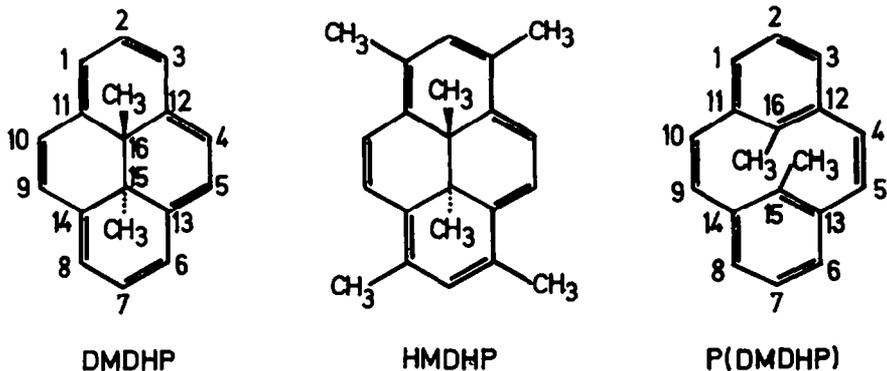


Die beiden Systeme unterscheiden sich darin, dass im einen Fall die "offene" Form (*cis*-Stilben), im anderen die "geschlossene" (DMDHP) die thermodynamisch stabilere ist.

In der vorliegenden Arbeit soll über die thermische und lichtinduzierte Valenztautomerie einer grösseren Reihe von DMDHP-Derivaten berichtet werden. Die energetischen Verhältnisse zwischen den beiden tautomeren Formen werden diskutiert und daraus Vorstellungen über den Ablauf der Umlagerung entwickelt. Die Ergebnisse polarographischer Untersuchungen sind Gegenstand einer gesonderten Publikation.<sup>9</sup> Eine Interpretation des Tatsachenmaterials mit Hilfe der MO-Theorie ist im Gange und soll in Kürze veröffentlicht werden.

Die Struktur des Photoprodukts. Anlässlich der Synthese des DMDHP war von Boekelheide<sup>10</sup> erwogen worden, dass diese Verbindung mit einem—dem P(DMDHP)

\* Für P(DMDHP) und seine Derivate wird in dieser Arbeit die gleiche Numerierung verwendet wie für DMDHP.<sup>2</sup>



P(DMDHP) ist also ein 15,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan-4,9-dien. Boekelheide<sup>3</sup> hat für P(DMDHP) auch die folgende Nomenklatur vorgeschlagen: 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan-1,9-dien. In der Folge werden wir das aus einem DMDHP-Derivat entstehende Photoprodukt durch ein vorgestelltes P charakterisieren. HMDHP ist 1,3,6,8-*trans*-15,16-Hexamethyldihydropyren.

entsprechenden--Valenztautomeren im Gleichgewicht stehen könnte. Als dann im Laufe von Untersuchungen über das Elektronenspektrum von DMDHP<sup>11</sup> dessen Photoreaktion beobachtet wurde,<sup>1</sup> lag es nahe, im Produkt P(DMDHP) das valenztautomere Metacyclophanderivat zu vermuten. Die spektroskopischen Daten von P(DMDHP) bestätigen diese Annahme eindeutig.

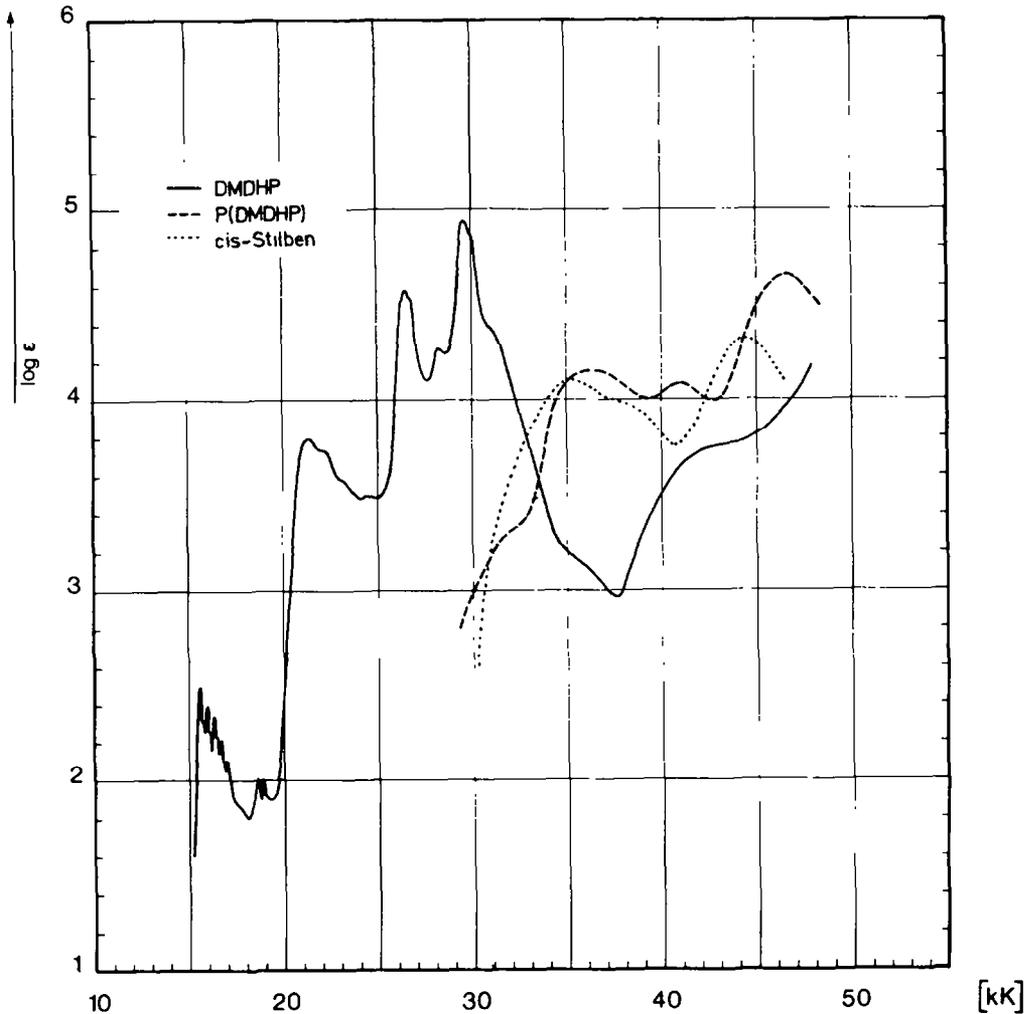


FIG 1. Die Elektronenspektren des DMDHP, seines Photoprodukts P(DMDHP) und des *cis*-Stilbens

In Fig 1 wird das Elektronenspektrum von P(DMDHP) mit jenem des DMDHP und des *cis*-Stilbens verglichen. Während DMDHP bereits bei  $15\,500\text{ cm}^{-1}$  absorbiert, liegt die langwellige Absorptionskante des P(DMDHP) bei bedeutend höheren Wellenzahlen (ca.  $30\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Die im DMDHP ungehinderte Delokalisation der vierzehn  $\pi$ -Elektronen muss also im Photoprodukt unterbrochen sein. Sein Spektrum zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit jenem des *cis*-Stilbens, in welchem die Konjugation zwischen den Phenylkernen und der zentralen Doppelbindung aus sterischen Gründen ebenfalls eingeschränkt ist.

Tab. 1 fasst die NMR-spektroskopischen Daten der Partner am Gleichgewicht  $\text{DMDHP} \rightleftharpoons \text{P(DMDHP)}$  sowie am analogen Gleichgewicht  $\text{HMDHP} \rightleftharpoons \text{P(HMDHP)}$  zusammen. Diese zeigen, dass in  $\text{P(DMDHP)}$  und  $\text{P(HMDHP)}$  die beiden Protonen in Stellung 2 und 7 untereinander spektroskopisch äquivalent sind, desgleichen die jeweils vier Protonen (resp. Methylgruppen) in den Stellungen 1, 3, 6 und 8 bzw. die Protonen in den Stellungen 4, 5, 9 und 10. Auch die Protonen der beiden "inneren" Methylgruppen sind gleichwertig. Dies zeigt, dass die für das  $\text{DMDHP}$ -Gerüst röntgenanalytisch bestätigte<sup>13</sup> strenge  $C_{2h}$ -Symmetrie auch im Photoprodukt—zumindest statistisch—erhalten bleibt. Die NMR-Daten schliessen allerdings eine Struktur der Symmetrie  $C_{2v}$  (mit *cis*-konfigurierten Methylgruppen) nicht aus. Ein Molekül dieser Symmetrie kann aber aus sterischen Gründen nur aus einem *cis*-15,16-Dimethyldihydropyren gebildet werden. Wir gehen deshalb in der Folge davon aus, dass das Grundgerüst von  $\text{P(DMDHP)}$  und  $\text{P(HMDHP)}$  sowie ihrer Derivate  $C_{2h}$ -Symmetrie aufweist, d.h. dass die eventuell untereinander im Gleichgewicht stehenden Konformationen dieser Moleküle nur unwesentlich von der idealen  $C_{2h}$ -Geometrie abweichen. Damit entspricht die postulierte Struktur der Photoprodukte weitgehend derjenigen, die von Hanson für 4,12-Dimethyl[2.2]metacyclophan gefunden wurde.<sup>14</sup>

Mit dieser Struktur der Photoprodukte sind auch die folgenden Beobachtungen in Einklang: Das Signal der "inneren" Methylgruppen in  $\text{P(DMDHP)}$  und  $\text{P(HMDHP)}$  ist—bezogen auf das Methyl-Signal des Toluols—um 0.8 ppm nach höherem Feld verschoben. Diese Verschiebung ist durch die abschirmende Wirkung der den Methylgruppen gegenüberliegenden Benzolkerne bedingt (siehe Schema auf S. 5885). Die Signale der vier "äusseren" Methylgruppen in den Stellungen 1, 3, 6 und 8 des  $\text{P(HMDHP)}$  erscheinen dagegen bei praktisch dem gleichen Feld wie das Methyl-Signal des Toluols (2.15 bzw. 2.32 ppm bezüglich TMS). Betreffend weiterer Einzelheiten sei auf die Arbeiten<sup>1</sup> sowie<sup>4</sup> bis<sup>7</sup> verwiesen.

*Die Dunkelreaktion  $\text{P(DMDHP)} \rightarrow \text{DMDHP}$ .* Die thermische Reaktion  $\text{P(DMDHP)} \rightarrow \text{DMDHP}$  verläuft für dieses Verbindungspaar und alle in Tabelle 2 aufgeführten Derivate streng nach erster Ordnung (siehe experimenteller Teil). Bei Temperaturen unter 80° konnten nach Ablauf der Reaktion weder in Äthanol noch in Cyclohexan als Lösungsmittel Nebenprodukte festgestellt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  der Dunkelreaktion  $\text{P(DMDHP)} \rightarrow \text{DMDHP}$  der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Des weiteren finden sich dort die Arrhenius'schen Aktivierungsenergien  $E_a$ , die präexponentiellen Faktoren A sowie die nach<sup>15</sup> bestimmten Werte für die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$ , die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  und die Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$ . Trotz des relativ umfangreichen, in Tabelle 2 enthaltenen Materials scheint es uns verfrüht, verbindliche Aussagen über den Elektronenmechanismus der Reaktion zu machen. Der Einfluss von Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  lässt sich qualitativ wie folgt zusammenfassen:

Monosubstitution in Stellung 2 führt zu einer Beschleunigung der Reaktion (von  $k_d(30^\circ) = 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  für  $\text{DMDHP}$  zu  $7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  für 2-Nitro- $\text{DMDHP}$ ). Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass alle in Tabelle 2 aufgeführten 2-ständigen Substituenten Akzeptoren sind. Eine Ausnahme bildet die Methylgruppe im 1,2,3,6,8-*trans*-15,16-Heptamethyldihydropyren (= 2-Methyl-HMDHP); ihr Einfluss auf  $k_d$  ist aber nicht signifikant ( $\text{HMDHP}$ :  $k_d(30^\circ) = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , 2-Methyl-HMDHP:

$k_d(30^\circ) = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ;  $SE(k_d) = 0.04 k_d$ ; siehe exp. Teil). Es wurde versucht, die  $\log k_d$ -Werte zu den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten in Beziehung zu setzen. Falls die Struktur des Übergangszustands mehr dem P(DMDHP-Derivat) entspricht, sollten die  $\log k_d$ -Werte den  $\sigma_p$ -Konstanten parallel gehen (das Reaktionszentrum 16 ist paraständig zum Kohlenstoffatom in Stellung 2). Liegt der Übergangszustand nahe beim DMDHP-Derivat, so sollte sich eine Beziehung zu den  $\sigma_m$ -Werten ergeben (das dem Reaktionszentrum 16 benachbarte Kohlenstoffatom 12 steht metaständig zum Atom 2). Sowohl aus den  $\sigma_p$ -wie aus den  $\sigma_m$ -Werten<sup>17</sup> würde man folgende Sequenz für die Substituenteneinflüsse erwarten: Nitro- > Cyano- > Benzoyl- > Formyl-  $\gg$  Acetamidogruppe  $\approx$  unsubstituierte Verbindung. Aus unseren  $\log k_d$ -Werten ergibt sich aber folgende Reihenfolge: Nitro- > Formyl- > Benzoyl-  $\gg$  Cyano- > Acetamidogruppe  $\gg$  unsubstituierte Verbindung. Auch bezogen auf die polaren Substituentenkonstanten  $\sigma^*$  ergibt sich keine signifikante Korrelation. Das gleiche gilt für die Differenz  $\sigma_p - \sigma_f$  von der zu erwarten ist,<sup>16</sup> dass sie den Konjugationsanteil des durch einen Substituenten verursachten Effekts misst. Trotzdem spricht das folgende Argument dafür, dass es vor allem die konjugative Wechselwirkung zwischen dem Substituenten und dem Kohlenstoff- $\pi$ -System ist, welche die beobachteten Änderungen in der Geschwindigkeit der Dunkelreaktion verursacht:

Der Einfluss einer mit dem  $\pi$ -System koplanaren Formyl- bzw. Nitrogruppe in Stellung 2 beträgt 1.72 bzw. 1.84  $\log k_d$ -Einheiten. Sterische Hinderung der Koplanarität durch die beiden Methylgruppen in Stellung 1 und 3 in den HMDHP-Derivaten führt beim 2-Formyl-HMDHP zu einem Absinken der beschleunigenden Wirkung des Substituenten auf 1.08, im sehr stark verdrillten 2-Nitro-HMDHP sogar auf 0.22  $\log k_d$ -Einheiten. Ein Substituent, der senkrecht zur Ebene des 14-Perimeters steht, würde somit die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion nur noch unwesentlich beeinflussen.

Diese Resultate unterscheiden sich eindeutig von jenen, die z.B. Verkade *et al.*<sup>18</sup> an substituierten Anilinen gefunden haben: Das sehr stark verdrillte 3,5-Di-*t*-butyl-4-nitroanilin zeigt einen  $pK_u$  von 2.93. Dieser Wert liegt zwar 1.8  $pK$ -Einheiten über jenem des 4-Nitroanilins, andererseits aber noch 2.04 Einheiten tiefer als der  $pK_u$  von 3,5-Di-*t*-butylanilin. Im Falle der DMDHP-Derivate ist daher anzunehmen, dass induktive Effekte keinen wesentlichen Anteil an der beschleunigenden Wirkung von Substituenten in Stellung 2 haben. Dies ist wahrscheinlich der Grund, weshalb die  $k_d$ -Werte nicht den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten parallel gehen. Die Arbeiten von Taft<sup>16</sup> zeigen nämlich, dass bei der Hydrolyse von substituierten Benzoesäuren (und bei verwandten Reaktionen) der induktive Einfluss der Substituenten eine dominierende Rolle spielt.

Die folgenden beiden Beobachtungen deuten ebenfalls auf rein konjugative Substituenteneinflüsse hin: In Stellung 2 und 7 symmetrisch disubstituierte DMDHP-Derivate reagieren nur unwesentlich schneller als DMDHP selbst (DMDHP:  $k_d(30^\circ) = 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 2,7-Diacetoxy-DMDHP:  $k_d(30^\circ) = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; 2,7-Diacetyl-HMDHP:  $k_d(30^\circ) = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). 2-Acetamido-7-formyl-DMDHP reagiert bedeutend schneller (der Unterschied  $\Delta$  der  $\log k_d$ -Werte von 2-Acetamido-7-formyl-DMDHP und DMDHP beträgt 3.20 Einheiten), als aus der Summe der Beschleunigungen der 2-Formylgruppe ( $\Delta \log k_d = 1.72$ ) und der 2-Acetamidogruppe ( $\Delta \log k_d = 0.63$ ) zu erwarten wäre. Von der Acetamidogruppe ist bekannt,<sup>19</sup> dass sie ein  $\pi$ -Elektronendonator ist. Durch die konjugative Wechselwirkung von Donator

und Akzeptor wird daher die Dunkelreaktion von 2-Acetamido-7-formyl-DMDHP noch zusätzlich beschleunigt.

Als letztes ist noch zu bemerken, dass Substituenten in Stellung 4 die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion in unspezifischer Weise erniedrigen. Dies ist möglicherweise auf die im Verlauf der Dunkelreaktion zunehmende sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten in Stellung 4 und dem Wasserstoffatom (bzw. der Methylgruppe in den HMDHP-Derivaten) in Stellung 3 zurückzuführen. So reagiert 4-Formyl-HMDHP ( $k_d(30^\circ) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) langsamer als 4-Formyl-DMDHP ( $k_d(30^\circ) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ). Ob sich die 2- und 4-substituierten Verbindungen auch in der elektronischen Struktur des Übergangszustandes unterscheiden, kann anhand der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden.

*Die thermische Umwandlung der DHP-Derivate.* Im Elektronenspektrum des DMDHP nimmt das Integral der Fläche unter den Banden im langwelligen Teil (bis ca  $28000 \text{ cm}^{-1}$ ) mit steigender Temperatur stärker ab, als der Ausdehnung des Lösungsmittels entspricht. Bei  $36500$  und  $46500 \text{ cm}^{-1}$  hingegen nimmt die optische Dichte mit steigender Temperatur zu. Bei diesen beiden Wellenzahlen weist das Photoprodukt P(DMDHP) Bandenmaxima auf (siehe Fig 1). Diese temperaturabhängige Veränderung des Elektronenspektrums ist bei Temperaturen unter  $70^\circ$  reversibel; oberhalb dieser Temperatur laufen irreversible Prozesse ab. So haben z.B. Boekelheide und Sturm<sup>20</sup> gezeigt, dass sich DMDHP bei  $200^\circ$  zum *trans*-13,15-Dimethyldihydropyren umlagert. Diese Reaktion läuft auch in Isooktan bei  $115^\circ$  mit einer Halbwertszeit von ca 150 Std. ab. Die Reaktion  $\text{DMDHP} \rightleftharpoons \text{P(DMDHP)}$  kann somit auch thermisch herbeigeführt werden. Muszkat und Fischer<sup>8</sup> beobachteten ähnliches: 4a,4b-Dihydrophenanthren geht sowohl thermisch wie beim Belichten in das *cis*-Stilben über. Während jedoch dieses Gleichgewicht vollständig auf der Seite des *cis*-Stilbens liegt, kann man im Falle des DMDHP bei  $70^\circ$  nur knapp 5% der Moleküle in Form des P(DMDHP) im Gleichgewicht nachweisen.

Aus der Abnahme der Fläche der Banden c und d (siehe exper. Teil) wurde in einigen Fällen die Gleichgewichtskonstante  $K$  des Gleichgewichts  $\text{DMDHP-Derivat} \rightleftharpoons \text{P(DMDHP-Derivat)}$  bestimmt. Die aus  $K$  berechneten Unterschiede in der freien Enthalpie  $\Delta G_{298}^\circ$  zwischen dem DMDHP-Derivat und seinem Photoprodukt sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die Summe  $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger = \Delta G_{298}^\circ + \Delta G^\ddagger$ , d.h. aus  $\Delta G_{298}^\circ$  und der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der Dunkelreaktion, ergibt die freie Aktivierungsenthalpie der thermischen Reaktion  $\text{DMDHP-Derivat} \rightarrow \text{P(DMDHP-Derivat)}$  (gleiche Übergangszustände für die beiden Reaktionen vorausgesetzt). Aus der Tab. 3 kann entnommen werden, dass  $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$  für die fünf aufgeführten Verbindungen ungefähr konstant ist. Das bedeutet aber, dass Substituenten in Stellung 2 wohl die Differenz  $\Delta G$  in der freien Enthalpie zwischen dem DMDHP-Derivat und seinem Photoprodukt beeinflussen, nicht aber die Energiedifferenz  $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$  zwischen dem DMDHP-Derivat und dem Übergangszustand. Oder in anderen Worten: Die Dunkelreaktion  $\text{P(DMDHP-Derivat)} \rightarrow \text{DMDHP-Derivat}$  läuft um so schneller ab, je grösser  $\Delta G$  ist.

Da  $\Delta G_{\ddagger}^\ddagger$  etwa  $27 \text{ kcal/Mol}$  beträgt, muss angenommen werden, dass im Übergangszustand die Bindung zwischen den Zentren 15 und 16 bereits zu einem erheblichen Teil vorgebildet ist (Bindungsenergie einer C—C-Einfachbindung ca  $80 \text{ kcal/Mol}$ ). Das bedeutet aber, dass der Übergangszustand der Dunkelreaktion bereits im steil abfallenden Ast der Potentialkurve der Bindung zwischen den Zentren 15 und 16

liegt (siehe Fig 2). Somit ist zu erwarten, dass die Geometrie des Übergangszustands sehr ähnlich jener des DMDHP-Derivats ist.

**Die Photoreaktion.** Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Photoreaktion DMDHP-Derivat  $\xrightarrow{h\nu}$  P(DMDHP-Derivat) um eine durch Licht induzierte Valenztautomerie. Dabei wird die Bindung zwischen den Zentren 15 und 16 gespalten, und gleichzeitig hybridisieren sich diese beiden Atome von  $sp^3$  nach  $sp^2$  um. Es entstehen so zwei Phenylkerne, die durch zwei metaständige Äthylenbrücken verknüpft sind.

Diese Photoreaktion verläuft unter den angewandten Versuchsbedingungen (Energie des eingestrahnten Lichts  $E_{h\nu} < 32000 \text{ cm}^{-1}$ , Intensität des Lichts  $I_0 < 10^{-5}$  Einstein/min. $\text{cm}^2$ ) auch dann ohne Nebenreaktionen, wenn das Lösungsmittel (Äthanol, Cyclohexan) Sauerstoff enthält. Eine Ausnahme bildet das 1,2,3,6,8-*trans*-15,16-Heptamethyldihydropyren (= 2-Methyl-HMDHP), dessen Photoisomerisierung nur in sauerstofffreien Lösungsmitteln vollständig reversibel ist.

In Tabelle 4 sind die Quantenausbeuten  $\phi$  der Photoreaktion der einzelnen DMDHP-Derivate zusammengefasst. Da die Quantenausbeuten nicht von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts abhängen, sind in Tabelle 4 die Mittelwerte der bei 436, 405 und 365 nm gemessenen Werte aufgeführt. Beim 2-Benzoyl-DMDHP findet man z.B.:  $\phi(660 \text{ nm}) = \phi(546 \text{ nm}) = 0.25$ ;  $\phi(436 \text{ nm}) = 0.25$ ;  $\phi(405 \text{ nm}) = 0.23$ ;  $\phi(365 \text{ nm}) = 0.25$  und  $\phi(313 \text{ nm}) = 0.24$ . Signifikante Streuungen wurden nur beim 2-Cyano-HMDHP gefunden:  $\phi(436 \text{ nm}) = \phi(365 \text{ nm}) = 0.050$ ;  $\phi(405 \text{ nm}) = \phi(313 \text{ nm}) = 0.035$ .

Die folgenden Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Photoreaktion DMDHP-Derivat  $\xrightarrow{h\nu}$  P(DMDHP-Derivat) nur über Singulettzustände verläuft. Zum einen zeigt es sich, dass die Photoisomerisierung auch in Gegenwart von Sauerstoff abläuft und dass sich dabei keine Nebenprodukte bilden. Weiterhin findet man, dass die Quantenausbeuten  $\phi$  in entgastem und in sauerstoffhaltigem Äthanol nicht signifikant verschieden sind. Auch die Zugabe von Methyljodid hat keinen Einfluss auf die Grösse von  $\phi$ . Belichtet man bei einer Wellenlänge von 436 nm, so findet man die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Es sei hier vor allem auf die Daten für 2-Benzoyl-DMDHP hingewiesen. Auf den ersten Blick scheinen die hohen Quantenausbeuten beim 2-Benzoyl- und 2-Formyl-DMDHP auf einen Tripletmechanismus hinzudeuten. Die Zahlenwerte der Tabelle 5 zeigen aber, dass auch bei diesen beiden Verbindungen die Photoreaktion über den Singulettzustand verläuft.

Betrachtet man den Einfluss von Substituenten auf die Grösse der Quantenausbeute  $\phi$ , so stellt man fest, dass die Quantenausbeuten  $\phi$  der Photoreaktion den Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  der Dunkelreaktion parallel laufen, d.h. Verbindungen mit kleiner Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  haben eine kleine Quantenausbeute  $\phi$ , und Verbindungen mit grossem  $\phi$  reagieren auch schnell in das DMDHP-Derivat zurück. (Tab. 6.)

Die Parallelität zwischen  $\phi$  und  $k_d$  kann anhand eines Modells erklärt werden, welches von Robinson und Frosch<sup>21</sup> vorgeschlagen worden ist. Über eine störungstheoretische Betrachtung erhielten diese Autoren folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k_u$  des isoenergetischen Übergangs zwischen zwei vibratorischen Niveaus, die zu verschiedenen elektronischen Zuständen gehören:

$$k_u = 10^{12} \cdot \beta_{el}^2 \langle \phi' | \phi'' \rangle_{tot.}^2.$$

Dabei bedeutet  $\beta_{el}$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) die elektronische Wechselwirkung, die durch die Kopplung der zu verschiedenen elektronischen Niveaus gehörenden vibratorischen Zustände entsteht, und  $\langle \phi' | \phi'' \rangle_{\text{tot}}$  die Summe aller Franck-Condon-Overlapintegrale der am Übergang beteiligten vibratorischen Zustände. Der Ausdruck  $\langle \phi' | \phi'' \rangle_{\text{tot}}$  wird um so grösser, je kleiner die Energiedifferenz zwischen den beiden elektronischen Zuständen ist. Wie weiter vorne gezeigt wurde, verläuft die Dunkelreaktion um so schneller, je grösser der Unterschied  $\Delta G$  in der freien Enthalpie zwischen dem DMDHP-Derivat und seinem Photoprodukt ist. Mit zunehmendem  $\Delta G$  verkleinert sich die Energiedifferenz zwischen dem ersten Singulettzustand  $S_{1D}$  des DMDHP-Derivats (von dem die Photoreaktion ausgeht) und dem Grundzustand  $S_{0P}$  des Photoprodukts, und  $k_u$  nimmt zu. Je grösser aber die Geschwindigkeit  $k_u$  des produktbildenden Schritts  $S_{1D} \rightarrow S_{0P}$  wird, desto besser kann dieser Prozess mit den anderen Desaktivierungsprozessen von  $S_{1D}$  konkurrieren, und desto grösser wird die Quantenausbeute  $\varphi$ .

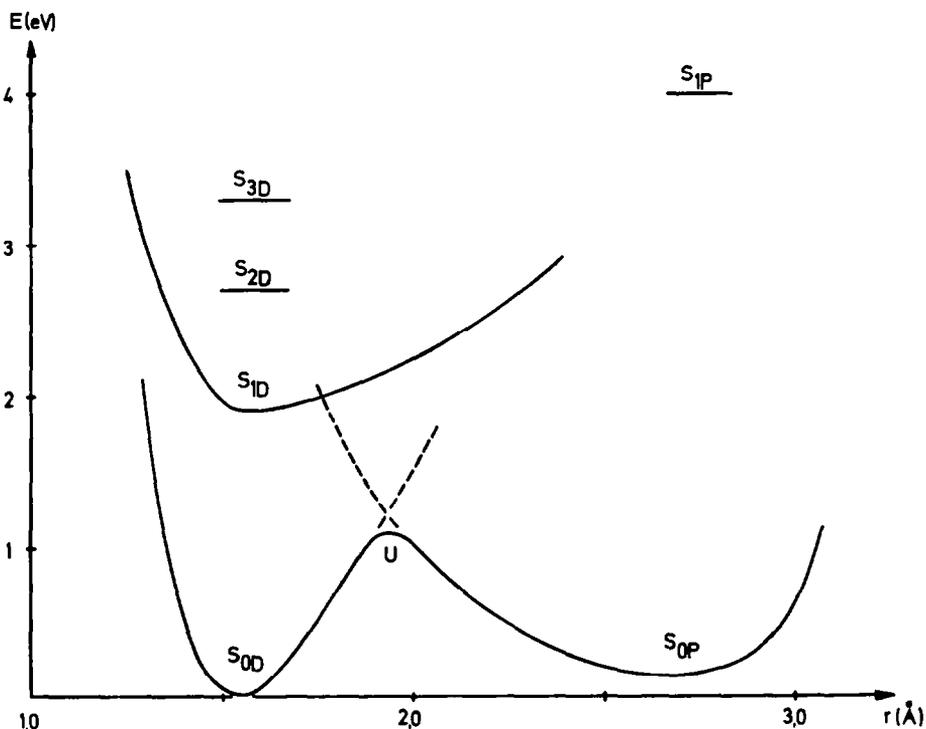


FIG 2. Die Potentialkurven der an der phototropen Reaktion des DMDHP beteiligten elektronischen Zustände in Funktion des Abstandes  $r$  zwischen den Zentren 15 und 16.

Der isoenergetische Übergang vom vibratorischen Grundzustand des ersten Singulettzustandes  $S_{1D}$  zu einem vibratorisch angeregten Niveau des Grundzustandes  $S_{0P}$  des Photoprodukts findet wahrscheinlich in der Nähe des Kreuzungspunkts zwischen den Potentialflächen von  $S_{1D}$  und  $S_{0P}$  statt (siehe Fig 2). In der Nähe derartiger Kreuzungspunkte werden die Werte von  $\langle \phi' | \phi'' \rangle_{\text{tot}}$  sehr gross.<sup>21</sup> Kleine Energiedifferenzen beeinflussen die Grösse von  $\langle \phi' | \phi'' \rangle_{\text{tot}}$  stark. Das erklärt, wieso die kleinen Unterschiede in  $\Delta G$  zwischen DMDHP-Derivat und Photoprodukt

die Quantenausbeute  $\varphi$  so stark beeinflussen können. Die Potentialkurven von  $S_{1D}$  und  $S_{OP}$  kreuzen sich in Richtung der in Fig. 2 eingezeichneten Reaktionskoordinate nicht. Die vieldimensionalen Potentialflächen dieser beiden Zustände überschneiden sich aber in anderen Richtungen. In Fig. 2 ist ein derartiger Schnittpunkt eingezeichnet (gestrichelte Linie).

Zudem findet man, dass die  $S_{1D}$ -Zustände bei Verbindungen mit grosser Quantenausbeute  $\varphi$  tiefer liegen als bei solchen mit kleinem  $\varphi$ . Dies beschleunigt neben der eigentlichen Photoreaktion  $S_{1D} \rightarrow S_{OP}$  auch die strahlungslose Desaktivierung  $S_{1D} \rightarrow S_{OD}$ . Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten wird aber dadurch nicht beeinflusst oder, wenn überhaupt, dann zugunsten des produktbildenden Schritts  $S_{1D} \rightarrow S_{OP}$ .

Diese Deutung findet eine Stütze in der Beobachtung, dass die Quantenausbeuten  $\varphi$  temperaturabhängig sind (z.B. HMDHP:  $\varphi(23^\circ) = 8.5 \cdot 10^{-3}$ ;  $\varphi(-70^\circ) = 1.1 \cdot 10^{-3}$ ;  $\varphi(-175^\circ) \approx 10^{-5}$ ). Die Photoreaktion benötigt also eine kleine Aktivierungsenergie. Diese Temperaturabhängigkeit von  $\varphi$  lässt sich zwar nicht mit einem einzigen Prozess erklären, der Aktivierungsenergie benötigt. Es liegt aber nahe, anzunehmen, dass der Übergang in ein vibratorisch angeregtes Niveau des  $S_{OP}$  nicht für den vibratorischen Grundzustand von  $S_{1D}$  am günstigsten ist, sondern für einen vibratorisch angeregten Zustand von  $S_{1D}$  (der näher am Kreuzungspunkt der Potentialflächen von  $S_{1D}$  und  $S_{OP}$  liegt). Diese Resultate zeigen auch, dass die Grösse von  $\langle \phi' | \phi'' \rangle_{\text{tot}}$  in der Nähe des Kreuzungspunktes durch kleine Energiedifferenzen sehr stark beeinflusst wird.

Zum Schluss ist noch zu erwähnen, dass sich die P(DMDHP-Derivate) auch beim Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge wieder in die DMDHP-Derivate zurückverwandeln. Die Quantenausbeute  $\varphi'$  dieser Reaktion liegt für viele der P(DMDHP-Derivate) in der Nähe von Eins. Der genaue Mechanismus dieser Photoisomerisierung wird zur Zeit noch abgeklärt.

Gestützt auf die photochemischen Untersuchungen lassen sich nun die Potentialkurven der an der phototropen Reaktion  $\text{DMDHP} \rightarrow \text{P(DMDHP)}$  beteiligten Zustände präzisieren. Als Reaktionskoordinate wurde in Fig 2 der Abstand zwischen den Zentren 15 und 16 gewählt. Das so erhaltene Reaktionsprofil wird auch durch die Ergebnisse der polarographischen Reduktion von DMDHP und seiner Derivate gestützt.<sup>9</sup>

Die Länge der Bindung zwischen den Zentren 15 und 16 im DMDHP ist aus einer Röntgenstrukturanalyse des 2,7-Diacetoxy-DMDHP bekannt.<sup>13</sup> Fluoreszenzmessungen am 2-Acetamido-DMDHP<sup>11</sup> zeigen, dass die Differenz zwischen dem Maximum der Fluoreszenz ( $15\,250\text{ cm}^{-1}$ ) und der intensivsten Schwingungsbande der ersten Absorptionsbande ( $15\,300\text{ cm}^{-1}$ ) sehr klein ist. Es darf daher angenommen werden, dass die Geometrie von 2-Acetamido-DMDHP im ersten Singulettzustand  $S_{1D}$  sehr ähnlich jener im Grundzustand ist. Das gleiche ist für DMDHP anzunehmen, denn auch hier ist die längstwellige Schwingungsstruktur der ersten Absorptionsbande am intensivsten (siehe Fig 1).

Der Abstand zwischen den Zentren 15 und 16 im P(DMDHP) lässt sich—ausgehend von der bekannten Struktur des 4,12-Dimethyl[2.2]Metacyclophans<sup>14</sup>—zu ca 2.7 Å abschätzen.

Aus den Ergebnissen der polarographischen Messungen<sup>9</sup> und aus der vermuteten Lage des Übergangszustands muss geschlossen werden, dass die Potentialfläche

des elektronischen Grundzustands  $S_{OP}$  von P(DMDHP) sehr flach ist. Dies hat zur Folge, dass die erste Bande in den Elektronenspektren der Photoprodukte auf der langwelligen Seite sehr breit ist. Beim P(DMDHP) lässt sich diese unter den intensiven Banden bei 27 000 und 29 000  $\text{cm}^{-1}$  nicht mit Sicherheit feststellen. Verschiedene P(DMDHP-Derivate) zeigen aber in der Tat eine breite, kaum strukturierte Bande niedriger Intensität. Als Beispiel ist in Fig 3 das Elektronenspektrum des P(2-Cyano-HMDHP) gezeigt. Die Elektronenspektren der Photoprodukte erlauben also auch den Schluss, dass ihr Grundzustand  $S_{OP}$  durch eine sehr breite Potentialmulde charakterisiert wird.

TABELLE 1. NMR-SPEKTREN VON DMDHP, P(DMDHP), HMDHP, P(HMDHP), TOLUOL<sup>12</sup> UND *cis*-STILBEN.<sup>12</sup> CHEMISCHE VERSCHIEBUNG  $\delta$  IN PPM GEGEN TMS ALS INTERNEM STANDARD. SINGULETTES SIND ALS S GEKENNZEICHNET

	$H_{CH_3}$	$H_{2,7}$	$H_{1,3,6,8}$	$H_{4,5,9,10}$
DMDHP	-4.24 s	8.00	8.50	8.55 s
P(DMDHP)	1.52 s	6.95	6.56	6.24 s
HMDHP	-4.03 s	7.73 s	3.18*	8.52 s
P(HMDHP)	1.40 s	6.63 s	2.15*	6.36 s
Toluol	2.32		7.17	-
<i>cis</i> -Stilben	-		7.18	6.55

\* Signale der Methylprotonen in Stellung 1, 3, 6, 8.

Bei DMDHP und P(DMDHP) bilden die Protonen in Stellung 2 und 1, 3 sowie 7 und 6, 8 je ein  $AB_2$ -System<sup>1</sup>

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die HMDHP-Derivate wurden uns freundlicherweise von Dr. L. A. R. Hall und Dr. H. B. Renfroe (Firma Geigy, Chemical Corporation, Ardsley, USA) zur Verfügung gestellt. Alle anderen DMDHP-Derivate hat uns Prof. Dr. V. Boekelheide (University of Oregon, USA) grosszügigerweise überlassen. Die Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Als Lösungsmittel dienten Cyclohexan und Äthanol etwa 95% (beide Merck, Uvasol).

*Apparatives.* Die elektronenspektroskopischen Messungen wurden auf einem Spektrometer Zeiss PMQ II oder auf einem Spektrographen Cary 14 ausgeführt. Beide Geräte verfügten über thermostatisierbare Küvettenhalter. Die Temperatur der Messlösung wurde mit einem Thermoelement in der Küvette bestimmt. Innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 0.1^\circ$  konnte während den kinetischen Messungen keine Schwankung der Temperatur festgestellt werden.

Als Strahlungsquelle für die Belichtungsversuche diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Hg St 41 der Quarzlampen-Gesellschaft Hanau). Die zur Belichtung verwendete Linie wurde durch Filter von den übrigen Linien des Brenners abgetrennt (Farbglasfilter der Serie M der Firma Zeiss und Interferenzfilter vom Typ B-40 der Firma Balzers). Der Lichtfluss des eingestrahlt Lichts wurde mit dem Ferrioxolat-Aktinometer nach Hatchard und Parker<sup>22</sup> bestimmt. Während der Belichtung wurde die Messlösung auf  $23 \pm 1^\circ$  gehalten. Um Streulicht auszuschalten, wurden die Quantenausbeuten in der Dunkelkammer bestimmt.

*Kinetische Messungen.* Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_p$  des P(DMDHP-Derivats) wurden folgendermassen bestimmt: Aus den Elektronenspektren zweier Lösungen mit verschiedenen (unbekannten) Konzentrationen an DMDHP-Derivat und dessen Photoprodukt wurden bei einer Wellenlänge  $\lambda$  die optischen Dichten  $d_1$  und  $d_2$  erhalten. Bei einer anderen Wellenlänge  $\lambda'$  ergaben sich die optischen Dichten  $d'_1$  und  $d'_2$ . Es gilt nun:

$$(d_1 - d_2)/(d'_1 - d'_2) = (\epsilon_D - \epsilon_P)/(\epsilon'_D - \epsilon'_P)$$

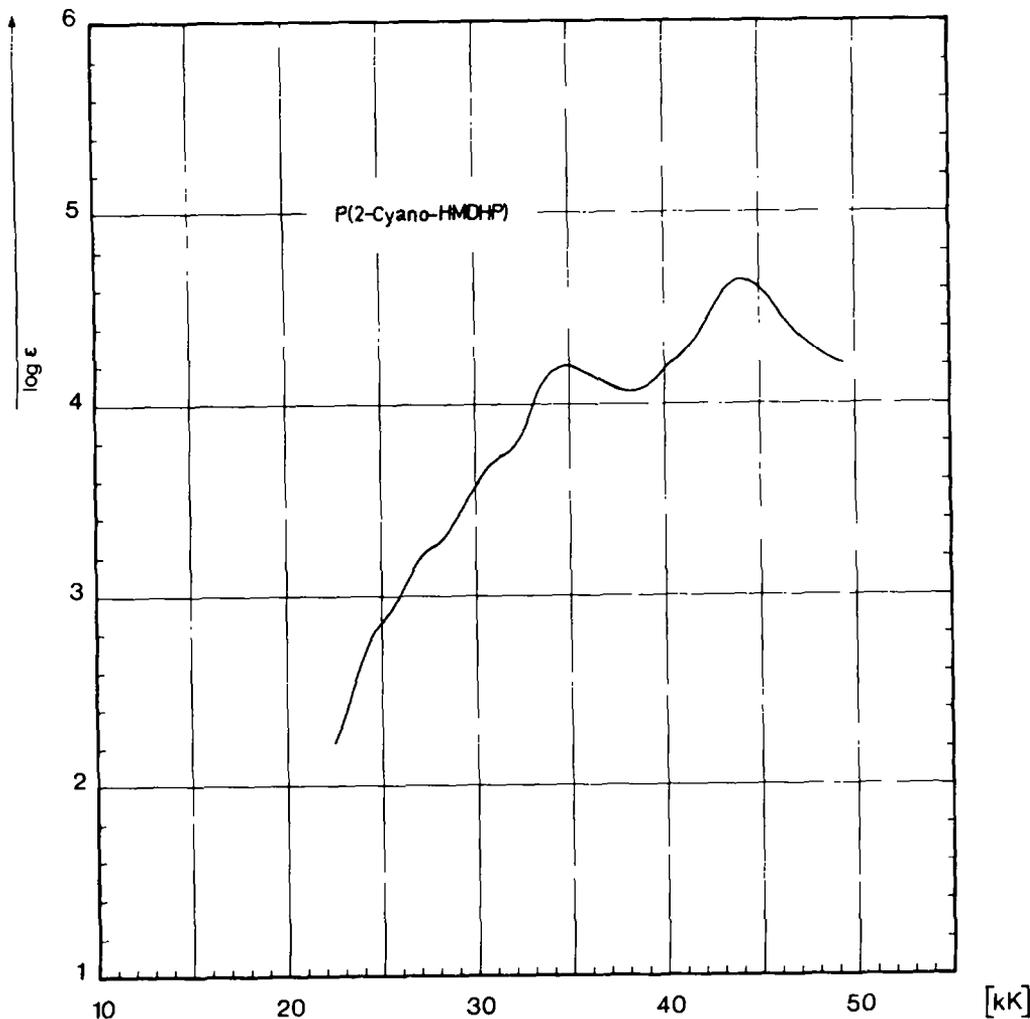


FIG 3. Das Elektronenspektrum des P(2-Cyano-HMDHP)

Darin ist  $\epsilon_D$  (bzw.  $\epsilon'_D$ ) der bekannte Extinktionskoeffizient des DMDHP-Derivats bei der Wellenlänge  $\lambda$  (bzw.  $\lambda'$ ). Es konnte nun bei allen Verbindungen eine Wellenlänge  $\lambda$  gefunden werden, bei der  $\epsilon_D \gg \epsilon_P$  ist (z.B. DMDHP:  $\epsilon_D$  ( $29\,700\text{ cm}^{-1}$ ) =  $78\,000$ ; 2-Cyano-HMDHP:  $\epsilon_D$  ( $27\,500\text{ cm}^{-1}$ ) =  $82\,000$ ). Die entsprechenden  $\epsilon_P$ -Werte sind sicher kleiner als  $3\,000$ ). Damit lässt sich die obige Gleichung ohne Ausgleichsrechnung nach  $\epsilon'_P$  lösen. Nach diesem Verfahren konnte gezeigt werden, dass  $\epsilon_P$  bei der Wellenlänge des Maximums der Bande c der DMDHP-Derivate innerhalb der Messgenauigkeit  $\epsilon_P = 0$  ist (DMDHP:  $\epsilon_P$  ( $21\,400\text{ cm}^{-1}$ ) =  $-200 \pm 300$ ; 2-Cyano-HMDHP:  $\epsilon_P$  ( $19\,800\text{ cm}^{-1}$ ) =  $100 \pm 150$ ). Die Bande c im Elektronenspektrum der DMDHP-Derivate ist die Bande mittlerer Intensität, die je nach Substituent zwischen  $18\,000$  und  $22\,000\text{ cm}^{-1}$  liegt und einen Extinktionskoeffizienten von  $3\,000$  bis  $14\,000$  aufweist.<sup>7,23</sup> Im DMDHP entspricht sie dem  ${}^1L_u$ -Übergang (siehe auch Fig. 1). Die optische Dichte  $d_c$  des Maximums dieser Bande c konnte also auch in belichteten Lösungen als proportional zur Konzentration  $c_D$  des DMDHP-Derivats gesetzt werden.

TABELLE 2. KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE DATEN DER DUNKELREAKTION P(DMDHP-DERIVAT) → DMDHP-DERIVAT

$k_d$  IN  $\text{MIN}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger$  IN  $\text{CAL GRAD}^{-1} \text{MOL}^{-1}$ ; ALLE ANDEREN GRÖSSEN IN  $\text{KCAL MOL}^{-1}$ . DIE FEHLERGRENZEN SIND IM EXP. TEIL ANGEGEBEN. DAeDHP = *trans*-15,16-DIÄTHYLDIHYDROPIREN<sup>2</sup>

Verbindung	$k_d(30)$	$k_d(50)$	$E_a$	$\log A$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
Lösungsmittel: Aethanol							
DMDHP	0.0010	0.010	23.0	13.6	24.4	22.4	- 7
2,7-Diacetoxy-	0.0011	0.010	23.1	13.7	24.3	22.4	- 6
2-Acetamido-	0.0043	0.040	22.7	14.0	23.5	22.1	- 5
2-Benzoyl-	0.025	0.21	20.8	13.4	22.4	20.2	- 7
2-Formyl-	0.052	0.44	20.5	13.5	21.9	19.9	- 7
2-Nitro-	0.069	0.51	19.7	13.1	21.8	19.1	- 9
2-Acetamido-7-formyl-	1.59	*	16.7	12.2	20.0	16.1	-13
4-Carboxy-	0.00053	0.0055	22.5	13.0	24.8	21.9	- 9
4-Brom-	0.00058	0.0081	25.2	15.0	25.2	24.6	- 2
4-Formyl-	0.00080	0.0061	21.6	12.5	24.8	21.0	-12
DAeDHP	0.0061	0.056	21.7	13.4	23.4	21.1	- 7
2-Nitro-	0.45	*	19.0	13.3	20.7	18.4	- 8
HMDHP	0.00095	0.009	24.5	14.5	24.6	23.9	- 2
2,7-Diacetyl-	0.0011	0.0105	23.8	14.1	24.5	23.2	- 4
2-Acetyl-	0.0012	0.009	20.1	12.2	23.3	19.5	-13
2-Methyl-	0.00085	0.0071	22.4	13.0	24.7	21.8	- 9
2-Nitro-	0.0016	0.014	21.6	12.8	24.1	21.0	-10
2-Formyl-oxim-	0.0032	0.025	21.6	13.0	23.9	21.0	- 9
2-Cyano-	0.0059	0.055	21.8	13.5	23.3	21.2	- 7
2-Formyl-	0.012	0.10	21.2	13.4	22.8	20.6	- 7
4-Formyl-	0.0005	0.0046	23.3	13.4	24.9	22.7	- 7
4-Nitro-	0.0006	0.0056	23.3	13.6	24.7	22.7	- 7
Lösungsmittel: Cyclohexan							
HMDHP	0.0010	0.0105	22.5	13.3	24.5	22.0	- 8
2-Cyano-HMDHP	0.0063	0.058	21.8	13.5	23.3	21.2	- 7
2-Benzoyl-DMDHP	0.016	0.14	21.0	13.4	22.5	20.4	- 7

\* Mit der hier verwendeten Methode nicht messbar, da  $k_d > 2 \text{ min}^{-1}$ .

TABELLE 3. DER UNTERSCHIED  $\Delta G_{298}^\ddagger$  IN DER FREIEN ENTHALPIE ZWISCHEN EINIGEN DMDHP-DERIVATEN UND IHREN PHOTOPRODUKTEN P(DMDHP), DIE FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIE  $\Delta G^\ddagger$  DER DUNKELREAKTION, DIE SUMME  $\Delta G_E^\ddagger = \Delta G_{298}^\ddagger + \Delta G^\ddagger$  SOWIE DER LOGARITHMUS DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER DUNKELREAKTION,  $\log k_d(30')$ . LÖSUNGSMITTEL: AETHANOL. ENERGIEN IN  $\text{KCAL} \cdot \text{MOL}^{-1}$ 

	$\Delta G_{298}^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta G_E^\ddagger$	$\log k_d(30')$
DMDHP	2.3	24.4	26.7	- 3.0
DAeDHP	3.1	23.4	26.5	- 2.12
HMDHP	2.2	24.6	26.8	- 3.02
2-Nitro-DMDHP	> 3.5	21.8	> 25.5	- 1.16
2-Cyano-HMDHP	3.2	23.3	26.5	- 2.23

TABELLE 4. DIE QUANTENAUSBEUTEN  $\phi$  DER PHOTOREAKTION DMDHP-DERIVAT  $\xrightarrow{h\nu}$  P(DMDHP-DERIVAT) BEI  $23 \pm 1^\circ$ . LÖSUNGSMITTEL: AETHANOL (LUFTGESÄTTIGT)

DMDHP	0.020	HMDHP	0.0085
2-Nitro-	0.37 <sup>a</sup>	2-Methyl-	0.017 <sup>b</sup>
2-Formyl-	0.26 <sup>a</sup>	2-Nitro-	0.005
2-Benzoyl-	0.25 <sup>a</sup>	2-Formyl-	0.030
2-Acetamido-	0.007	2-Cyano-	0.04
2-Acetamido-7-formyl-	0.17 <sup>a</sup>	2-Acetyl-	0.013
2,7-Diacetoxy-	0.003	2-Formyl-oxim-	0.0055
4-Formyl-	0.007	2,7-Diacetyl-	0.007
4-Carboxy-	0.008	2,7-Diacetoxy-	0.004
4-Brom-	0.011	4-Nitro-	0.058
		4-Formyl-	0.090
DAeDHP	0.012		
2-Nitro-	0.32 <sup>a</sup>		

Die Streuung der Mittelwerte  $SE(\phi)$  überstieg nie 0.05  $\phi$ . Eine Ausnahme macht 2-Cyano-HMDHP (siehe S 5891).

<sup>a</sup> Wegen der schnellen Dunkelreaktion (siehe Tab. 2) wurden diese Werte bei  $15^\circ$  bestimmt.

<sup>b</sup> in entgastem Aethanol.

TABELLE 5. DIE QUANTENAUSBEUTEN  $\phi$  (436 nm) EINIGER DMDHP-DERIVATE IN VERSCHIEDENEN MEDIEN BEI  $23^\circ$ 

	Aethanol mit O <sub>2</sub> gesättigt	Aethanol entgast	Aethanol mit CH <sub>3</sub> J 1:1
DMDHP	0.020	0.023	--
2-Benzoyl-DMDHP	0.28	0.28	0.25
HMDHP	0.0085	0.008	0.0075
2-Cyano-HMDHP	0.050	0.045	0.045

TABELLE 6. VERGLEICH DER QUANTENAUSBEUTEN  $\phi$  MIT DEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $k_d$  (30'), DER LAGE DES I. SINGULETTZUSTANDS  $E_s$  UND DER FREIEN AKTIVIERUNGSENTHALPIE  $\Delta G^\ddagger$  DER DUNKELREAKTION.  $k_d$  IN MIN<sup>-1</sup>; ENERGIEN IN eV. LÖSUNGSMITTEL: AETHANOL

	$k_d \cdot 10^3$	$\phi$	$E_s$	$\Delta G^\ddagger$
DMDHP	1	0.02	1.93	1.05
2-Nitro-DMDHP	70	0.37	1.85	0.95
2-Formyl-DMDHP	50	0.26	1.86	0.95
DAeDHP	6	0.01	1.86	1.00
HMDHP	1	0.008	1.90	1.05
2-Nitro-HMDHP	2	0.005	1.88	1.05
2-Formyl-HMDHP	12	0.03	1.81	1.00
2-Acetyl-HMDHP	1	0.013	1.88	1.00

TABELLE 7. DUNKELREAKTION P(2-CYANO-HMDHP)  $\rightarrow$  2-CYANO-HMDHP BEI 40.1° IN ÄTHANOL. ZEIT  $t$  IN MIN.  $d_c(t)$ : OPTISCHE DICHTHE BEI 19800  $\text{cm}^{-1}$ ; KONZENTRATION [2-CYANO-HMDHP] + [P(2-CYANO-HMDHP)] =  $6.82 \cdot 10^{-5}$  MOL/LIT;  $d_c(\infty) = 0.580$

$t$	$d_c(t)$	$t$	$d_c(t)$	$t$	$d_c(t)$	$t$	$d_c(t)$
0	0.111	25	0.288	50	0.401	75	0.471
5	0.151	30	0.316	55	0.417	80	0.481
10	0.188	35	0.341	60	0.434	85	0.490
15	0.226	40	0.363	65	0.447	90	0.498
20	0.259	45	0.384	70	0.459	95	0.505
						100	0.511

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  der Dunkelreaktion P(DMDHP-Derivat)  $\rightarrow$  DMDHP-Derivat wurde die zeitliche Veränderung der optischen Dichte  $d_c$  bei der Wellenlänge des Maximums der Bande c verfolgt. Zur Illustration sei als typisches Beispiel in Tabelle 7 eine Messreihe der Umlagerung P(2-Cyano-HMDHP)  $\rightarrow$  2-Cyano-HMDHP bei 40.1° in Äthanol vorgeführt. Die lineare Regression von  $\ln [(d_c(\infty) - d_c(t)) / d_c(\infty)]$  auf die Zeit  $t$  ergibt  $k_d(40.1^\circ) = 0.0194 \text{ min}^{-1}$  mit einer Standardabweichung  $SE(k_d) = 5 \cdot 10^{-5}$ . Eine Bestimmung der Reaktionsordnung  $n$  nach der Halbwertszeit-Methode<sup>24</sup> ergibt  $n = 1.009$  mit  $SE(n) = 0.014$  (5 Stützpunkte für die Regression).

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  wurde für jede Temperatur als Mittelwert aus 3 bis 4 Messreihen bestimmt. Die Standardabweichung des Mittelwerts war  $SE(k_d) \leq 0.04 k_d$ . Zur Bestimmung der Arrhenius'schen Aktivierungsparameter wurden die  $k_d$ -Werte bei 4 bis 5 Temperaturen im Abstand von 10° verwendet. Die Streuungen betragen  $SE(E_a) \leq 0.4 \text{ kcal/mol}$  und  $SE(\log A) \leq 0.4$ .

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fläche der Bande c wurde diese als Dreieck approximiert. Dessen Fläche wurde als Produkt von Halbwertsbreite  $\bar{\nu}_c$  und optischer Dichte  $d_c$  berechnet. Für  $\bar{\nu}_c$  wurde der doppelte Wert der halben Halbwertsbreite auf der langwelligen Seite der Bande c eingesetzt. Damit konnten Einflüsse der Asymmetrie der Bande ausgeschlossen werden. Beim DMDHP wurde die Bande c graphisch integriert. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  waren bei beiden Verfahren innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross. Die Werte für die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von Äthanol wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein<sup>25</sup> entnommen. Zum Vergleich wurde die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>L<sub>a</sub>-Bande des Anthracens gemessen. Die um die Ausdehnung des Lösungsmittels korrigierte Fläche dieser Bande ist nicht temperaturabhängig (Messbereich 20 bis 70°). Die Fehler der in Tabelle 3 aufgeführten Werte für die freie Aktivierungsenthalpie betragen  $SE(\Delta G) \leq 0.3 \text{ kcal/mol}$ .

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten  $\phi$  wurde die Änderung der optischen Dichte  $d_c$  mit der Belichtungsdauer verfolgt. Die Absorptionsänderungen bei der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts wurde aus dem bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_D$  bei dieser Wellenlänge und aus  $d_c$  berechnet. Um Korrekturen für die Absorption des P(DMDHP-Derivates) zu vermeiden, wurden die Umsätze an DMDHP-Derivat stets kleiner als 10% gehalten.

Herrn Prof. Dr. V. Boekelheide (University of Oregon, Eugene, USA) sowie den Herren Dr. L. A. R. Hall und Dr. H. B. Renfroe (Firma Geigy, Chemical Corporation, Ardsley, USA) sind wir zu grossem Dank verpflichtet. Sie haben uns die in dieser Arbeit behandelten Verbindungen freundlicherweise überlassen und damit unsere Untersuchungen überhaupt möglich gemacht. Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfond (Projekt SR.2.120.69) unterstützt.

Weiter danken wir für ein Stipendium der Firma J. R. Geigy AG und der Firma Ciba AG in Basel (H.B.) sowie der Vereinigung zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie (W.S.).

Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner sei für die anregenden Diskussionen herzlich gedankt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 130 (1965)
- V. Boekelheide und J. B. Phillips, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **51**, 550 (1964)
- T. Hylton und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6887 (1968)
- J. B. Phillips, R. J. Molyneux, E. Sturm und V. Boekelheide, *Ibid.* **89**, 1704 (1967)

- <sup>5</sup> V. Boekelheide und T. Miyasaka, *Ibid.* **89**, 1709 (1967)
- <sup>6</sup> H. B. Renfro, L. A. R. Hall und J. Gurney, US. Patent 3390192 (U 260-666)
- <sup>7</sup> H.-R. Blattmann, Dissertation ETH Zürich, Nr. 4036 (1967)
- <sup>8</sup> K. A. Muszkat und E. Fischer, *J. Chem. Soc. B*, 662 (1967)
- <sup>9</sup> H.-R. Blattmann, wird veröffentlicht
- <sup>10</sup> D. J. Wilson, V. Boekelheide und R. W. Griffin Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960)
- <sup>11</sup> H.-R. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner und J. P. Weber, *Helv. Chem. Acta* **50**, 68 (1967)
- <sup>12</sup> N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR-Spectra Catalog, Varian Associates (1962)
- <sup>13</sup> A. W. Hanson, *Acta Cryst.* **18**, 599 (1965)
- <sup>14</sup> A. W. Hanson, *Ibid.* **15**, 956 (1962)
- <sup>15</sup> J. E. Leffler und E. Grunewald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Kap. 4. Wiley, London (1963)
- <sup>16</sup> R. W. Taft Jr. und I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2436 (1958)
- <sup>17</sup> H. H. Jaffé, *Chem. Revs* **53**, 191 (1953)
- <sup>18</sup> J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, A. Visser und B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.* **77**, 491 (1958)
- <sup>19</sup> H. Suhr, *Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie* Kap. VII. Springer-Verlag (1965)
- <sup>20</sup> V. Boekelheide und E. Sturm, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 902 (1969)
- <sup>21</sup> G. W. Robinson und R. W. Frosch, *J. Chem. Phys.* **38**, 1187 (1963)
- <sup>22</sup> C. A. Hatchard und C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A235**, 518 (1956)
- <sup>23</sup> H.-R. Blattmann, E. Heilbronner und W. Schmidt, wird veröffentlicht
- <sup>24</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen* S. 38 ff. Verlag Chemie (1964)
- <sup>25</sup> Landolt, Börnstein, *Tabellen*, Band II, Teil 2a, 6. Auflage, S. 193 ff