

108. Photochemische Umwandlungen

30. Mitteilung [1]

Zur Kinetik der Norbornadien-Quadricyclan-Photocycloaddition

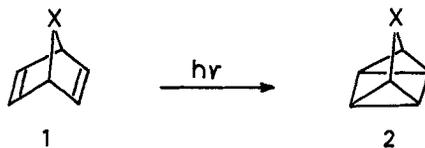
von G. Kaupp und H. Prinzbach

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

(25. III. 69)

Summary. Quantum yields for several norbornadiene \rightarrow quadricyclane conversions have been determined under various experimental conditions (Tab. 1). The data are interpreted in terms of a singlet intermediate of type **15**.

Tetracyclische Verbindungen des Typs **2** sind durch direkte Lichtanregung von Homodienen des Typs **1** zugänglich. Während die präparativ-synthetischen Aspekte dieser Reaktion an zahlreichen Beispielen bearbeitet wurden [2], blieben erste mechanistische Studien [3] auf den Kohlenwasserstoff **1** ($X = CH_2$) und die Feststellung beschränkt, dass konkurrierende Prozesse die Cyclisierung **1** \rightarrow **2** in der Gasphase überspielen und auch in Lösung mit beachtlichen Quantenausbeuten ablaufen.

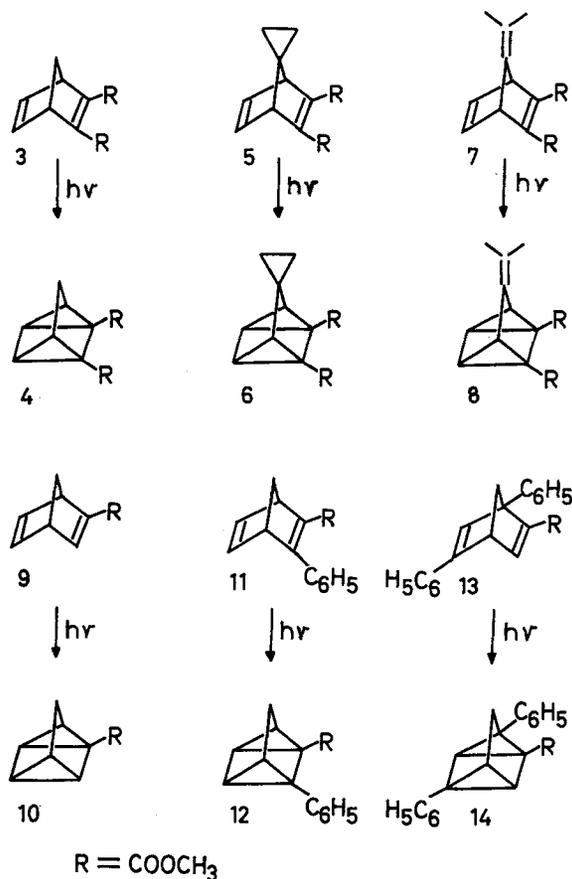


Demgegenüber berichteten HAMMOND und Mitarbeiter [4] in mehreren Arbeiten über die sensibilisierte Umwandlung **1** \rightarrow **2** ($X = CH_2$). Die Wirkung sogenannter Triplettensensibilisatoren wurde mit vertikaler und nichtvertikaler Energieübertragung gedeutet [4] [5]. Spektroskopische Anhaltspunkte für ein niedrigliegendes Triplett-niveau von **1** liegen vor [6]. Kondensierte Aromaten als Singulettensensibilisatoren [7] vermögen die Reaktion **1** \rightarrow **2** ($X = CH_2$) nicht zu sensibilisieren [8]. Andererseits haben wir vor kurzem gezeigt [9], dass die Umwandlungen **3** \rightarrow **4**, **5** \rightarrow **6** und **7** \rightarrow **8** durch Naphtalin sensibilisiert werden können.

Wegen der Estersubstituenten ist die erste Absorptionsbande der Systeme **3**, **5** und **7** soweit langwellig verschoben [9]¹⁾, dass eine selektive, auch im 100 g Masstab quantitative Isomerisierung zu den Tetracyclen **4**, **6** und **8** möglich ist. **3**, **5** und **7** boten sich daher als Modellsbstanz für mechanistische Studien der Quadricyclan-

¹⁾ Hinsichtlich des Charakters dieser langwelligen Elektronenübergänge von Norbornadienen und Heteronorbornadienen existieren unterschiedliche Vorstellungen [10]. In diesem Zusammenhang ist die geringe Solvatochromie bei **7** bemerkenswert:

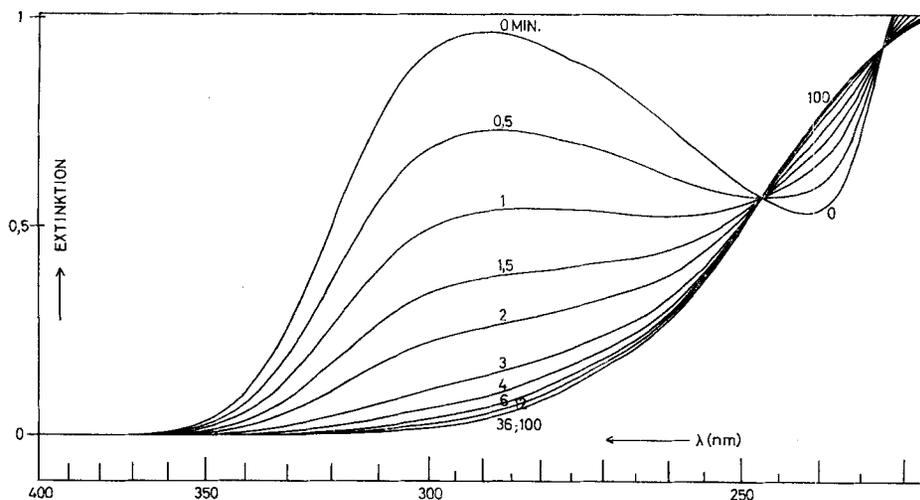
	(C ₂ H ₅) ₂ O	n-C ₇ H ₁₆	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ Br	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	CCl ₄
λ_{max} [nm]	300	301	301	303	304	305	306
ϵ	900	900	850	840	850	830	870



bildung bei direkter Belichtung an. Miteinbezogen wurden die unsymmetrisch substituierten Derivate **9**, **11** und **13**. Auch deren Umwandlung zu **10**, **12** und **14** ist unter den Bedingungen der in Tab. 1 zusammengefassten Messungen einheitlich. Für das System **11–12** wird diese Aussage durch das Auftreten der beiden isosbestischen Punkte (247; 232 nm) belegt (Fig.).

Unter Verwendung monochromatischer Strahlung – die für die Wahl der Wellenlänge massgebenden Kriterien werden im exp. Teil besprochen – wurden die Quantenausbeuten dieser Umwandlungen gemessen (Tab. 1). Diese sind bis zu etwa 90% Umsatz konstant und unabhängig von der Extinktion ($6 > E > 0,1$) der bestrahlten Lösungen (vgl. exp. Teil).

Beurteilt nach den Ergebnissen mit **3**, **7** und **11** werden die Quantenausbeuten durch Sättigung mit Sauerstoff bzw. Zusätze von Cyclohexadien-(1,3) oder *trans*-Piperylen nicht beeinflusst; sie sind auch weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel. Damit dürften langlebige Zwischenprodukte bzw. ein Tripletmechanismus ausgeschlossen sein [11]. Hierfür spricht auch die Einheitlichkeit der Photoreaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Zugunsten des daraus resultierenden Singulett-



Isomerisierung **11** → **12** bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm
(Bandpass: 9,6 nm, CH₃CN, 20 °C, $c = 7,3 \cdot 10^{-6}$ Mol/l)

Tabelle 1. Quantenausbeuten der Norbornadien \rightleftharpoons Quadricyclan Isomerisierungen
($I_0 = 10^{-6}$ bis 10^{-7} Einstein/Minute; Bandpass des Monochromators 9,6 nm; 20 °C)

System	λ [nm]	ϵ	Lösungsmittel	Zusätze (Mol/l)	Φ
3	300	445	CH ₃ CN	–	0,45
	300		CH ₃ CN	–	0,47 ^{a)}
	300	CH ₃ CN	O ₂ (ges.)	0,53	
	300	CH ₃ CN	<i>trans</i> -Piperylen (1,00)	0,52	
	300	450	(C ₂ H ₅) ₂ O	–	0,42
	314	155	CH ₃ CN	–	0,51
	314	155	CH ₃ CN	Cyclohexadien-(1,3) (0,84)	0,51
3	314	170	C ₂ H ₅ Br	–	0,49
	249	2750	CH ₃ CN	–	0,4 [9]
4	249	650	CH ₃ CN	–	0,4 [9]
5	300	620	CH ₃ CN	–	0,52
	249	2400	CH ₃ CN	–	0,4 [9]
6	249	750	CH ₃ CN	–	0,4 [9]
	300	850	CH ₃ CN	–	0,073
300	CH ₃ CN		–	0,075 ^{a)}	
7	300	CH ₃ CN	O ₂ (ges.)	0,074	
	300	CH ₃ CN	<i>trans</i> -Piperylen (0,93)	0,069	
7	300	830	C ₆ H ₆	–	0,079
	300	850	CCl ₄	–	0,102
7	300	820	CH ₃ OH	–	0,062
	314	705	CH ₃ CN	–	0,073
7	314	705	CH ₃ CN	Cyclohexadien-(1,3) (0,84)	0,067
	314	755	(C ₂ H ₅) ₂ O	–	0,098
7	314	750	C ₂ H ₅ Br	–	0,080
	249	1950	CH ₃ CN	–	0,1 [9]
8	249	3400	CH ₃ CN	–	0,3 [9]
9	300	$\geq 150^b)$	CH ₃ CN	–	$99/\epsilon \leq 0,66$

Tabelle I (Fortsetzung)

11	300	6100	CH ₃ CN	–	0,56 ^{a)}
	300		C ₂ H ₅ Br	–	0,58 ^{a)}
	334	1300	CH ₃ CN	–	0,51
	334		CH ₃ CN	Cyclohexadien-(1,3) (1,05)	0,55
	334		C ₂ H ₅ Br	–	0,58
12	253,7 ^{c)}	4450	CH ₃ CN	–	12/11 = 68/32
	253,7 ^{c)}	2700	CH ₃ CN	–	12/11 = 68/32
13	314	3000	CH ₃ CN	–	0,65 ^{a)}

a) Bandpass 4,8 nm.

b) Im reinen unverdünnten Zustand polymerisiert sich das Acrylesterderivat **9**. Verdünnte Lösungen sind mindestens während einer Woche stabil (vgl. exp. Teil).

c) Bestrahlung mit einem Quecksilberniederdruckbrenner (vgl. exp. Teil).

mechanismus spricht zudem der Befund, dass die in Äthylbromid gemessenen Quantenausbeuten nicht erhöht sind²⁾.

Die Variation der Wellenlänge des Anregelichts im Bereich 249–314 nm hat innerhalb der Fehlergrenze³⁾ keine Auswirkung auf die Grösse der Quantenausbeuten, obgleich man dabei in verschiedene Absorptionsbanden einstrahlt [9]. Produktbildung aus heissen elektronisch angeregten Zuständen ist folglich ausgeschlossen (vgl. z.B. [12]).

Die Versuche mit dem 249 nm-Licht liefern zusätzliche Informationen. Bei dieser Wellenlänge stellen sich bekanntlich Photogleichgewichte [9] zwischen den Valenzisomerenpaaren ein. Die bereits bekannten Quantenausbeuten der Rückreaktionen **4** → **3**, **6** → **5** und **8** → **7** sind in die Tabelle mit aufgenommen. Φ_{hin} und $\Phi_{\text{rück}}$ addieren sich bei **4/3** und **6/5** nahezu zu 1⁴⁾. Durch Anwendung der BODENSTEIN'schen Stationärkonzentrations-Näherung auf angeregte Zustände lässt sich zeigen, dass bei intramolekularen reversiblen Photoisomerisierungen, die über ein gemeinsames Zwischenprodukt ablaufen, die Summe $\Phi_{\text{hin}} + \Phi_{\text{rück}}$ den Wert 1 nicht überschreiten kann⁵⁾.

²⁾ Lösungsmittel, welche schwere Atome enthalten, sollten die Bildung von Triplett- aus elektronisch angeregten Singulett-Zuständen (intersystem crossing) erleichtern. Sie können daher wegen der Verminderung des Einflusses von strahlungsloser Desaktivierung die Quantenausbeuten bei Triplettreaktionen erhöhen. Eine eingehendere Diskussion befindet sich in [11].

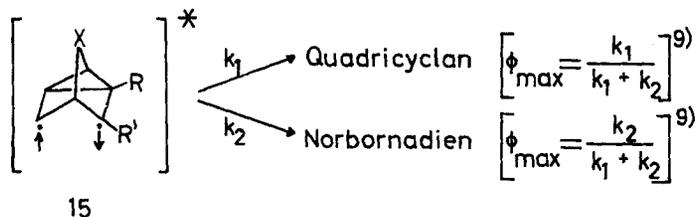
³⁾ Die Quantenausbeuten bei 249 nm wurden durch Extrapolation auf verschwindenden Umsatz erhalten [9].

⁴⁾ Da im Falle **8/7** keine Lumineszenzphänomene beobachtet werden, sind strahlungslose Desaktivierungsprozesse für die relativ kleinen Quantenausbeuten verantwortlich. Möglicherweise wirkt die Exodoppelbindung hierbei im Sinne eines »loose bolt«-Effekts [13] mit.

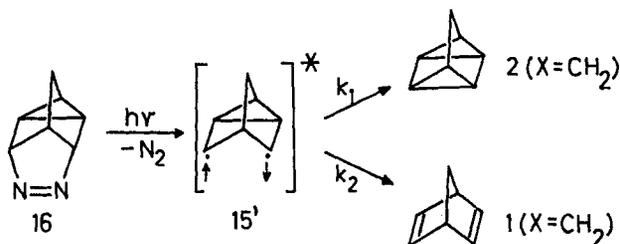
⁵⁾ Der Maximalwert der Quantenausbeute einer intramolekularen Photoisomerisierung beträgt 1. Ist die Photoreaktion reversibel, so beträgt die Summe $\phi_{\text{hin}} + \phi_{\text{rück}}$ höchstens 2. Dies gilt jedoch nur dann, wenn kein gemeinsames Zwischenprodukt auftritt. In diesem Fall ist $\phi_{\text{hin}} + \phi_{\text{rück}} \leq 1$. Die Maximalwerte können nur dann erreicht werden, wenn keine quantenverbrauchende Desaktivierungsprozesse mit der Bildung der Endprodukte oder des gemeinsamen Zwischenprodukts konkurrieren. Ist die Summe $\phi_{\text{hin}} + \phi_{\text{rück}} \geq 1$, so ist ein Mechanismus ausschliesslich über ein gemeinsames Zwischenprodukt auszuschliessen. Vgl. jedoch hierzu den Mechanismus der Stilbenphotoisomerisierung in [14]. Demgegenüber wird in [15] auf Grund von Löschexperimenten ein gemeinsames Triplett-Zwischenprodukt ausgeschlossen.

Die experimentellen Daten der Tab. 1 lassen sich am einfachsten deuten mit der Annahme, dass die photochemischen Hin- und Rückreaktionen über ein gemeinsames Singulettzwischenprodukt verlaufen⁶⁾.

Den Befund, dass die Quantenausbeuten der unsymmetrisch substituierten Diene **9**, **11** und **13** nicht kleiner sind als die der symmetrischen **3**, **5** und **7**, erachten wir als Indiz dafür, dass die Bildung der beiden Bindungen nicht synchron erfolgt. Demnach wäre **15**⁷⁾ eine plausible Formulierung für den Zwischenzustand, bei dem eine Entscheidung über die Quantenausbeute getroffen wird⁸⁾.



Dieser Vorschlag wird gestützt durch das Ergebnis der Photolyse ($\lambda > 290$ nm) der Azoverbindung **16** [16]¹⁰⁾: mit 35% Ausbeute wird Quadricyclan erhalten. Obwohl Angaben über die weiteren Produkte fehlen, lässt sich aus der Art der Aufarbeitung erkennen, dass auch olefinische Produkte (**1**, $X = \text{CH}_2$?) entstanden waren.



Da es sich bei der Quadricyclan- und Norbornadienbildung aus dem Zwischenzustand **15** um exotherme Prozesse handelt, ist eine Voraussage über das Verhältnis

⁶⁾ Da $\phi_{\text{hin}} + \phi_{\text{rück}} < 1$, ist es nicht notwendig einen Mechanismus über verschiedene photochemisch wirksame Anregungszustände zu postulieren, jedoch ist dieses Kriterium nicht hinreichend, eine solche Möglichkeit auszuschliessen.

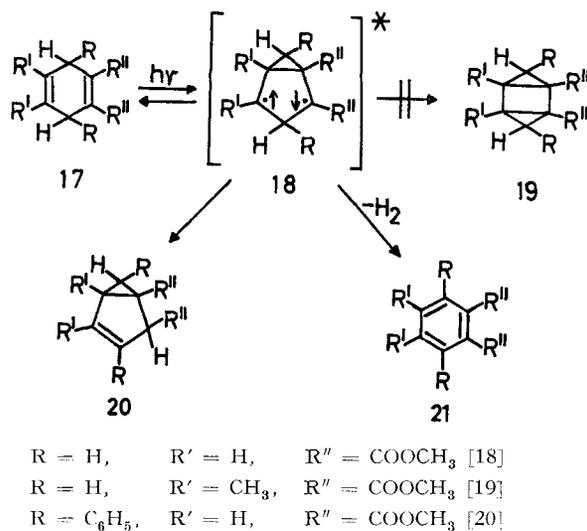
⁷⁾ HAMMOND und Mitarbeiter [4] formulieren ein ähnliches Zwischenprodukt mit Triplettkonfiguration bei der durch Ketone sensibilisierten Umwandlung von **2** zu **1** ($X = \text{CH}_2$).

⁸⁾ Bei diesem Zwischenzustand handelt es sich offenbar *nicht* um eine Grundzustandskonfiguration in einem hochangeregten Schwingungszustand. Wir konnten zeigen [9], dass z. B. die thermische Umwandlung **8** \rightarrow **7** weniger selektiv ist als die photochemische. Es bilden sich vorwiegend nicht identifizierte Polymere und mit 20–30% Ausbeute ein weiteres Isomeres von **8**. Demgegenüber sind Nebenprodukte bei der Belichtung von **8** erst nach starker Überbestrahlung nachweisbar.

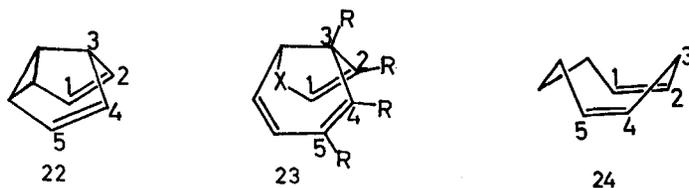
⁹⁾ Vgl. Fussnoten ⁵⁾ und ⁴⁾. Die mit k_1 und k_2 bezeichneten Prozesse fallen *nicht* unter den Begriff «strahlungslose Desaktivierung».

¹⁰⁾ Zur Multiplizitätsfrage bei der Photolyse von Azoverbindungen vgl. [7].

k_1/k_2 nicht möglich (vgl. z. B. [17]). Die beobachteten hohen Quantenausbeuten der Quadricyclanbildung beruhen zweifellos auf der von der Brücke erzwungenen räumlichen Nachbarschaft der reagierenden Zentren in **15** und der geringen Wanderungstendenz der Brückenkopfprotonen. Fehlt die Brücke wie z. B. in den Cyclohexadienen-(1,4) **17**, so sind die freien Zentren im Zwischenprodukt **18** für eine Bindungsbildung viel weniger günstig zueinander angeordnet. In der Tat wird eine der Quadricyclanbildung analoge Cycloaddition nicht beobachtet [18] [19] [20], obwohl Verbindungen des Typs **19** anderweitig zugänglich sind und hohe thermische Stabilität besitzen [21]. Stattdessen entstehen mit verhältnismässig kleiner Quantenausbeute bei der direkten Belichtung von **17** die Produkte der Wasserstoffwanderung **20**, die Aromaten **21** sowie nicht charakterisierte Polymere.



Demgegenüber lassen sich Dewarbenzolderivate in Prismane [22] und Bicyclo-[2.2.2]octadiene-(2,5) in die entsprechenden Tetracyclen [23] überführen. Auch für das Auftreten von Cyclooctatetraen bei der direkten Belichtung von Barrelen wird ein analoges tetracyclisches Primärprodukt angenommen [24]. Weitere mechanistisch sicherlich vergleichbare intramolekulare Photocyclisierungen von 1,4-Dienen sind bei den Substraten **22** [25], **23** [26] und **24** [27] bekannt. In allen diesen Fällen werden nach Ausbildung der Bindung C(2)–C(4) im 1,4-Diensystem Geometrien erreicht, in welchen sich der Ringschluss C(1)–C(5) wegen der räumlichen Nähe der Zentren



anbietet. Unter diesen Umständen hat die Di- π -methanumlagerung [24] keine Chance¹¹⁾.

Die Autoren danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4734) für grosszügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

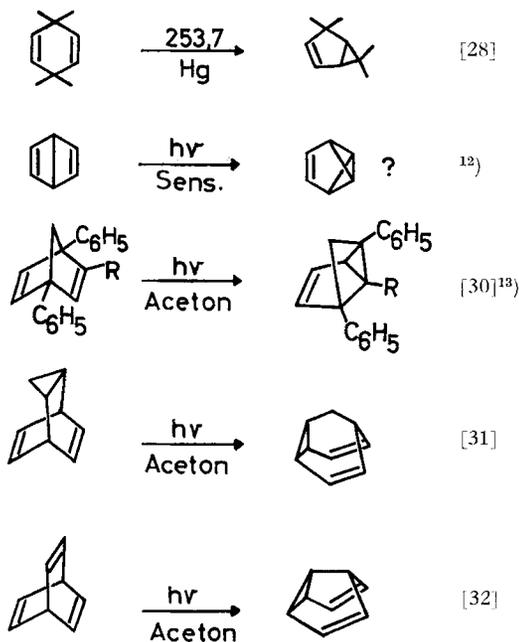
Die Substanzen **3–8** sind bereits beschrieben (Lit. siehe [9]). Die Diene **9** und **11** wurden nach bekannten Verfahren ([33]) hergestellt und photochemisch in **10** [34] und **12** (siehe unten) isomerisiert. **13** und **14** verdanken wir Herrn Dipl. ing. chim. M. THYES [35].

Das flüssige, sich leicht polymerisierende Dien **9** wird zur Bestimmung des ϵ -Wertes unmittelbar nach der Destillation eingewogen und so rasch wie möglich gelöst (nach 1 Std. ist **9** nicht mehr vollständig in Acetonitril löslich).

Alle eingesetzten Lösungsmittel werden durch sorgfältige Kolonnendestillation gereinigt und unter Reinststickstoff (99,999%) aufbewahrt [9]. Cyclohexadien (*puriss.*) und *trans*-Piperlylen (*puriss.*) der Firma FLUKA AG werden unmittelbar vor Gebrauch destilliert.

Phenyl-5-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester (12): 1,4 g (6,2 mMol) **11** werden in 100 ml Acetonitril (ca. 0°) 3 Std. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (HANAU Q 81) bei Verwendung eines Pyrexfilters bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 1,4 g farblose Kristalle vom Smp. 83–86°. Nach Umkristallisation aus Hexan 1,0 g **12** vom Smp. 86–87°. In der Mutterlauge lassen sich NMR.-spektrometrisch ca. 350 mg **12** neben wenig **11** nachweisen (siehe auch Tab. 2). – NMR.-Spektrum (60 MHz): in CCl₄: τ = 2,85 (*M*; 5); 6,55 (*S*; 3);

¹¹⁾ Vgl. z. B. die in diesem Zusammenhang besonders interessierenden Umlagerungen:



¹²⁾ Über sensibilisierte Belichtungen mit dem Hexamethylderivat werden wir demnächst berichten [29].

¹³⁾ R = COOCH₃. Isomerisierung von **13** unter gleichen Bedingungen liefert ebenfalls ein Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]hept-3-en-Derivat; die Anordnung der Substituenten ist jedoch noch unsicher.

7,4-8,1 (*M*; 5); 8,2-8,5 (*M*; 1); in C_6D_6 : $\tau = 2,75$ (*M*; 5); 6,75 (*S*; 3); 6,6-6,7 (*M*; 2); 6,7-8,4 (*M*; 3); 8,5-8,7 (*M*; 1). - UV.-Spektrum (CH_3CN): $\lambda_{max} = 290$ nm ($\epsilon = 6700$). - Massenspektrum: Molekelpik *m/e* 226.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,26) Ber. C 79,62 H 6,24% Gef. C 79,39 H 6,18%

Beim Kochen in Benzol geht **12** glatt in **11** über.

Photogleichgewicht **11** \rightleftharpoons **12**: 0,3 mMol **11** oder **12** werden in 50 ml Acetonitril (20°) mit 3,3 mEinstein Licht der Wellenlänge 253,7 nm (Quecksilberniederdruckbrenner HANAU TNK 6/20) bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Reaktionsgemisch in Benzol gelöst und NMR.-spektrometrisch mit Methylenchlorid als internem Standard analysiert. Ausbeute an **11** + **12**: 90 bis 92%; Verhältnis **11**/**12**: 32/68 in beiden Fällen; $\phi_{11 \rightarrow 12} / \phi_{12 \rightarrow 11} = 1,3$ (vgl. Tab. 1 und [9]).

Bestrahlung der Norbornadiene 3 und 7 im präparativen Maßstab: 100 g **3** bzw. **7** werden in 5 l absolutem Äther mit einem 450-Watt HANOVIA Quecksilberhochdruckbrenner unter Verwendung eines Pyrexfilters und Durchleiten von Stickstoff bei etwa 20° belichtet. Nach einem bzw. nach 6 Tagen (vgl. hierzu Tab. 1) wird das Lösungsmittel abgedampft und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man isoliert 80 bis 85 g farblose Kristalle von **4** bzw. **8**. Aus den Mutterlaugen können weitere 10 bis 15 g der Quadricyclane gewonnen werden.

Bestrahlung der Norbornadiene 3, 5, 7 und 11 im analytischen Maßstab: 0,25 mMol der Norbornadiene werden in 50 ml Lösungsmittel 1 Std. mit dem pyrexgefilterten Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners (HANAU Q-81) bei ca. 20° belichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird die Ausbeute NMR. spektrometrisch in Tetrachlorkohlenstoff mit Chloroform als internem Standard (etwa 100 mg) bestimmt (Tab. 2).

Tabelle 2^a). Quadricyclanausbeuten in verschiedenen Lösungsmitteln

System	Lösungsmittel	Inertgas	Ausbeute an Quadricyclan %
3 \rightarrow 4	Diäthyläther	N ₂	98
	Acetonitril	N ₂	100
	Acetonitril	O ₂	100
	Äthylbromid	N ₂	98
5 \rightarrow 6	Aceton	N ₂	82 (30Min.) ^b
	Diäthyläther	N ₂	95
7 \rightarrow 8	Acetonitril	N ₂	99
	Diäthyläther	N ₂	97
	Acetonitril	N ₂	99
	Acetonitril	O ₂	100
	Äthylbromid	N ₂	100
	Tetrachlorkohlenstoff	N ₂	99
	Benzol	N ₂	96
	Methanol	N ₂	98
11 \rightarrow 12	Aceton	N ₂	25 (30 Min.) ^b
	Aceton	N ₂	3-5 (60 Min.) ^b
	Acetonitril	N ₂	97
	Aceton	N ₂	93 (60 Min.) ^b

^a) Bei allen Werten sind 3 mg Aufarbeitungsverlust berücksichtigt.

^b) Die Reaktionsprodukte mit Aceton wurden nicht aufgeklärt.

Bestimmung der Quantenausbeuten durch Photokinetik: Bestrahlt wird mit der beschriebenen Anordnung [9]. Das nahezu parallel (scheinbarer Öffnungswinkel 20-30°) und senkrecht auftreffende Licht beleuchtet etwa 80% der Küvettenfrontfläche. Ein im Schatten der Begrenzungen des

thermostatisierten Küvettenhalters rotierender Magnetstab hält die Lösung in turbulenter Bewegung. Da bei den Emissionsmaxima der Lichtquelle und nahe bei den Maxima oder Wendepunkten der Absorptionskurven bestrahlt wird, können die mit einer Bandbreite von 1,5 nm bei konstanter Wellenlänge gemessenen Extinktionen der Substratlösungen bei der Berechnung der Quantenausbeuten ohne Korrektur verwendet werden (vgl. Tab. 1). Die experimentellen Daten werden nach Gleichung 2 ausgewertet¹⁴⁾. Diese ergibt sich durch Integration [36] der Differentialgleichung 1, welche für einheitlich verlaufende intramolekulare Photoisomerisierungen bei nicht zu hoher Lichtdichte gilt.

$$\text{Gl. 1} \quad -\frac{dE}{dt} = \epsilon x \Phi I_0' (1 - 10^{-E})$$

$$\text{Gl. 2} \quad \frac{1000}{V} \Phi I_0 \epsilon x t = E_0 - E + \log \frac{1 - 10^{-E_0}}{1 - 10^{-E}} = \log \frac{10E_0 - 1}{10E - 1}$$

Φ = Quantenausbeute der Substratabnahme (bei quantitativer Reaktion gleich der Quantenausbeute der Produktbildung)

E = Extinktion des Substrats

$\epsilon \left[\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{cm}} \right]$ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Substrats

x [cm] = Schichtdicke

t [Min.]

V [ml] = Volumen der bestrahlten Lösung

$I_0' \left[\frac{\text{Einstein}}{1 \cdot \text{Min.}} \right]$ = die in die Lösung eintretende Lichtintensität

$I_0 = I_0' \frac{V}{1000} \left[\frac{\text{Einstein}}{\text{Min.}} \right]$ = durch Aktinometrie gemessener Lichtfluss

Tabelle 3. Photokinetik der Systeme **7|8** bei 300 nm und **11|12** bei 334 nm in Acetonitril bei 20° (Bandpass 9,6 nm; $x = 1,00$ cm). Vgl. Gleichung 2 und Tab. 1

t [Min.]	E^{300}	$(E_0 - E_t)$	$\log \frac{1 - 10^{-E_0}}{1 - 10^{-E}}$	$\Phi I_0 \epsilon \frac{1000^a}{V}$	t [Min.]	E^{334}	$\log \frac{10E_0 - 1}{10E - 1}$	$\Phi I_0 \epsilon \frac{1000^b}{V}$
0	0,954	—	—	—	0	0,760	—	—
5	0,919	0,035	0,004	0,0078	1	0,716	0,053	0,053
10	0,886	0,068	0,010	0,0078	2	0,673	0,107	0,0535
15	0,853	0,101	0,014	0,00766	3	0,633	0,159	0,0530
20	0,820	0,134	0,020	0,00770	5	0,556	0,262	0,0524
30	0,752	0,202	0,034	0,00785	8	0,446	0,424	0,0530
40	0,690	0,264	0,049	0,00783	10	0,380	0,531	0,0531
50	0,629	0,325	0,065	0,00780	12,5	0,309	0,660	0,0528
60	0,573	0,381	0,084	0,00775	15	0,247	0,790	0,0527
90	0,420	0,534	0,157	0,00768	20	0,151	1,059	0,0530
120	0,287	0,667	0,264	0,00776	25	0,090	1,315	0,0526
150	0,193	0,761	0,394	0,00770	30	0,053	1,56	0,052
180	0,128	0,826	0,542	0,0076	40	0,017	2,07	0,05
210	0,085	0,869	0,699	0,007	60	0,008	2,38	0,04

a) $V = 3,46$ ml; $I_0 = 4,3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Einstein}}{\text{Min.}}$; $\Phi_{7 \rightarrow 8} = 0,073$.

b) $V = 3,38$ ml; $I_0 = 2,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Einstein}}{\text{Min.}}$; $\Phi_{11 \rightarrow 12} = 0,51$.

¹⁴⁾ Ähnliche Beziehungen sind in [37] angegeben.

Zur Bestimmung der Extinktion als Funktion der Bestrahlungszeit mit Hilfe eines BECKMAN-DB Spektralphotometers wird die Küvette zu bestimmten Zeiten aus dem Strahlengang entfernt. Typische Beispiele für die Art der Auswertung gibt Tab. 3. Man sieht, dass Gleichung 2 bis zu hohen Umsätzen erfüllt ist.

Bei Totalabsorption beträgt die rechte Seite von Gleichung 2 ($E_0 - E$). In dieser Form wird sie zur Ferrioxalataktinometrie [38] und zur raschen Bestimmung vorläufiger Werte von Quantenausbeuten bei bereits nachgewiesener Einheitlichkeit der Photoreaktion verwendet [39] (für E/E_0 können auch die mit anderen Methoden bestimmten Konzentrationen eingesetzt werden). Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass für jede vorbereitete Probe in der Regel nur *ein* Messwert erhalten wird.

Aktinometrie: Alle Quantenausbeuten sind auf das Ferrioxalat Aktinometer [38] bezogen. Die Eichkurve und die Fe^{II} Konzentrationen werden bei 20,0° gemessen. Die Reproduzierbarkeit liess sich im Verlauf dieser Untersuchungen dadurch verbessern, dass die mittels Ferrioxalat besonders eingehend gemessene Quantenausbeute der Photoreaktion $7 \rightarrow 8$ (Acetonitril; 300 nm) für Aktinometriezwecke herangezogen wurde. Als ein innerhalb 4% reproduzierter Mittelwert von 4 Bestimmungen (Bandpass 9,6 nm) entsprechend Gleichung 2 wurde $\Phi_{7 \rightarrow 8} = 0,073$ erhalten. Derselbe Wert ergibt sich bei einem Bandpass von 4,8 nm. Er liess sich durch Messung unter Totalabsorption ($3 < E < 6$) sowie auch für 314 nm-Anregung bestätigen¹⁵).

Durch Anwendung dieser Methode konnten alle Werte der Tab. 1 in Doppelbestimmungen bei unterschiedlicher Lichtintensität auf besser als 2% reproduziert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 29. Mitteilung: H. PRINZBACH & M. KLAUS, *Angew. Chem.*, *81*, 289 (1969).
- [2] S. J. CRISTOL & R. L. SNELL, *J. Amer. chem. Soc.*, *80* 1950 (1958); W. L. DILLING, *Chem. Rev.* *66*, 373 (1966); R. N. WARRENER & J. B. BREMNER, *Rev. pure & appl. Chemistry* *16*, 117 (1966); S. J. CRISTOL, H. K. HARRINGTON & M. S. SINGER, *J. Amer. chem. Soc.* *88*, 1529 (1966); G. W. KLUMPP & F. BICKELHAUPT, *Tetrahedron Letters* *1966*, 865; J. R. EDMAN, *J. org. Chemistry* *32*, 2920 (1967); H. PRINZBACH, *Pure & applied Chemistry* *16*, 17 (1968).
- [3] B. C. ROQUITTE, *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 3700 (1963).
- [4] G. S. HAMMOND, N. J. TURRO & A. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* *83*, 4674 (1961); G. S. HAMMOND, P. WYATT, C. D. DEBOER & N. J. TURRO, *ibid.* *86*, 2532 (1964).
- [5] G. S. HAMMOND, J. SALTIEL, A. A. LAMOLA, N. J. TURRO, J. S. BRADSHAW, D. O. COWAN, R. C. COUNSELL, V. VOGT & C. DALTON, *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 3197 (1964); P. J. WAGNER & G. S. HAMMOND, *Advances in Photochemistry* *5*, 21 (1968), speziell S. 85.
- [6] S. MUROV & G. S. HAMMOND, *J. physic. Chemistry* *72*, 3797 (1968).
- [7] P. D. BARTLETT & P. S. ENGEL, *J. Amer. chem. Soc.* *90*, 2960 (1968).
- [8] S. L. MUROV, R. S. COLE & G. S. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* *90*, 2957 (1968).
- [9] G. KAUPP & H. PRINZBACH, *Chimia* *22*, 502 (1968); G. KAUPP & H. PRINZBACH, *Liebigs Ann. Chem.* (1969) (im Druck).
- [10] E. R. H. JONES, G. H. MANSFIELD & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* *1956*, 4073; C. F. WILCOX, S. WINSTEIN & N. G. McMILLAN, *J. Amer. chem. Soc.* *82*, 5450 (1960); R. T. LALONDE, S. EMMI & R. R. FRASER, *ibid.* *86*, 5548 (1964); J. PALDUS & J. KOUTECKY, *Coll. czech. chem. Comm.* *27*, 2139 (1962); M. B. ROBIN & N. A. KUEBLER, *J. chem. Physics* *44*, 2664 (1966); R. C. COOKSON, J. DANCE & M. GODFREY, *Tetrahedron* *24*, 1529 (1968).
- [11] N. J. TURRO, «Molecular Photochemistry», W. A. BENJAMIN, Inc., New York-Amsterdam 1965.
- [12] C. A. PARKER, *Nature* *182*, 130 (1956).
- [13] G. N. LEWIS & M. CALVIN, *Chem. Rev.* *25*, 273 (1939); H. A. STAAB, «Einführung in die theoretische organische Chemie», S. 406, Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- [14] D. GEGIOU, K. A. MUSZKAT & E. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* *90*, 3907 (1968).
- [15] J. SALTIEL, *J. Amer. chem. Soc.* *90*, 6394 (1968).

¹⁵ Ähnlich gut untersucht ist die Quantenausbeute des flüssigen **3** in Acetonitril bei 300 nm (vgl. [40]).

- [16] R. M. MORIARTY, *J. org. Chemistry* **28**, 2385 (1963).
- [17] G. S. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- [18] H. PRINZBACH, E. DRUCKREY & G. PHILIPPOSIAN, in Vorbereitung.
- [19] E. DRUCKREY, M. ARGUÉLLES & H. PRINZBACH, *Chimia* **1966**, 432.
- [20] H. PRINZBACH & G. KAUPP, unveröffentlicht.
- [21] E. L. ALLRED & J. C. HINSHAW, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6885 (1968); C. DE BOER & R. BRESLOW, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1033; N. OBATA & I. MORITANI, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 2250 (1966); D. SEEBACH, *Angew. Chem.* **77**, 119 (1965).
- [22] R. CRIEGEE & R. ASKANI, *Angew. Chem.* **78**, 494 (1966); W. SCHÄFER, R. CRIEGEE, R. ASKANI & H. GRÜNER, *ibid.*, **79**, 54 (1967); W. SCHÄFER & H. HELLMANN, *ibid.* **79**, 566 (1967).
- [23] H. PRINZBACH, W. EBERBACH & G. PHILIPPOSIAN, *Angew. Chem.* **80**, 910 (1968); R. S. H. LIU, *Tetrahedron Letters* **1969**, im Druck.
- [24] H. E. ZIMMERMAN, R. S. GIVENS & R. M. PAGNI, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6096 (1968); dort Hinweise auf frühere Mitteilungen.
- [25] R. CRIEGEE & R. ASKANI, *Angew. Chem.* **80**, 531 (1968).
- [26] W. EBERBACH & H. PRINZBACH, *Helv.* **50**, 2490 (1967).
- [27] S. MOON & C. R. GANZ, *Tetrahedron Letters* **1968**, 6275; vergl. auch J. R. SCHEFFER & M. L. LUNGLÉ, *Tetrahedron Letters* **1969**, 845.
- [28] W. REUSCH & D. W. FREY, *Tetrahedron Letters* **1967**, 5193.
- [29] H. PRINZBACH & G. KAUPP, unveröffentlicht.
- [30] H. PRINZBACH, W. EBERBACH & M. THYES, in Vorbereitung.
- [31] J. DAUB & P. V. R. SCHLEYER, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968).
- [32] H. E. ZIMMERMAN, R. W. BINKLEY, R. S. GIVENS & M. A. SHERWIN, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3932 (1967).
- [33] K. ALDER & H. WIRTZ, *Liebigs Ann. Chem.* **601**, 138 (1957); S. J. CRISTOL & R. T. LALONDE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5417 (1959); G. I. POOS, J. KLEIS, R. R. WITTEKIND & J. D. ROSENAU, *J. org. Chemistry* **26**, 4898 (1961).
- [34] H. PRINZBACH & W. EBERBACH, unveröffentlicht.
- [35] M. THYES, travail de thèse, Université de Lausanne 1969.
- [36] R. C. WEAST, «Handbook of Chemistry and Physics», 49. ed., S.A-218, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1968.
- [37] O. KLING, E. NIKOLAISKI & H. L. SCHLÄFER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 883 (1963); H. MAUSER, *Zeitschrift für Naturforschung* **22b**, 371 (1967).
- [38] C. G. HATCHARD & C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **235**, 518 (1956).
- [39] J. G. CALVERT, J. N. PITTS, «Photochemistry», S. 783, Wiley, New York 1966; vgl. auch H. E. ZIMMERMAN & K. G. HANCOCK, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3749 (1968).
- [40] D. STUSCHE, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1968.