

Umgekehrt wird die Oxidation des Mn^{2+} durch Abfangen des Bromids mit Silbernitrat erneut angeregt. Die Mn^{2+} -Konzentration erreicht nach Zugabe des Silbernitrat sehr schnell ihren Minimalwert. Bei Zugabe einer größeren Menge Silbernitrat bleibt die ihm entsprechende Maximalkonzentration des Mn^{3+} erhalten, bis nach Verbrauch der Ag^+ -Ionen die Schwingung mit unveränderter Periode erneut beginnt.

Das Auftreten von Oszillationen im betrachteten System erklären wir vorerst folgendermaßen: Nach dem Zusammengesetzen der Komponenten setzen nacheinander die Reaktionen (1), (2) und (3) ein, wobei das in der Reaktion (3) gebildete Bromid eine inhibierende Wirkung auf die Reaktion (1) ausübt. Eine merkliche Hemmung der Reaktion (1) dürfte zum Zeitpunkt B der Abb. 2 erreicht sein. Das zur Zeit B vorhandene Mn^{3+} wird Gl. (2) entsprechend reduziert ($B \rightarrow C$). Das Bromid wird nach Gl. (4) zu Brom oxidiert, das wiederum nach Gl. (3) reagiert, wobei insgesamt geschen das Bromid verbraucht wird. Hat die Konzentration des Bromids einen genügend kleinen Wert erreicht, so setzt die Reaktion (1) erneut ein, und ein neuer Zyklus beginnt.

Es tritt also eine negative Rückkopplung durch die Bromid-Ionen ein. Wie Higgins^[6] und Sel'kov^[7] anhand mathematischer Modelle (Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung) nachgewiesen haben, können in einem Reaktionssystem mit Rückkopplungen unter speziellen Bedingungen Oszillationen auftreten.

Eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z 340]

[*] Dr. H. Fröhbeis

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
74 Tübingen, Köstlinstraße 6

Dr. A. Röder

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] E. Bünning: *The Physiological Clock*. Springer, New York 1967.
- [2] a) B. Chance, B. Schoener u. S. Elsaesser. *J. Biol. Chem.* **240**, 3170 (1965); b) B. Hess, A. Boiteux u. J. Krüger, *Advan. Enzyme Regulation* **7**, 149 (1969), und dort zit. Lit.; c) S. Nakamura, R. Yokota u. J. Yamazaki. *Nature* **222**, 794 (1969).
- [3] a) W. C. Bray. *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921); b) B. P. Belousov, zit. in [3c]; c) A. M. Žabotinskij. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **157**, 392 (1964); d) A. M. Žabotinskij. *Biofizika* **9**, 306 (1964), und weitere Arbeiten dieses Autors in *G. M. Frank, A. M. Žabotinskij et al.: Oszillierende Prozesse in biologischen und chemischen Systemen*. Nauka, Moskau 1967, Übersetzungen bei der Technischen Informationsbibliothek Hannover vorhanden.
- [4] C. F. Wells, D. Mays u. C. Barnes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 1341 (1968).
- [5] C. F. Wells, C. Barnes u. G. Davies. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 3069 (1968).
- [6] J. Higgins. *Ind. Eng. Chem.* **59**, 19 (1967).
- [7] E. E. Sel'kov in [3d], S. 81.

Kinetische Spektrophotometrie von 7,8-polyphenyl-substituierte *o*-Chinodimethan-Derivate enthaltenden Relaxationssystemen^[1]

Von Karl Heinz Grellmann, Joachim Palmowski und Gerhard Quinkert^[*]

o-Chinodimethane haben als experimentell belegte Intermediärverbindungen erst eine junge Geschichte. Kinetische^[2] und stereochemische^[3] Untersuchungen fordern, unterhalb von -180°C vorgenommene elektronenspektroskopische Studien^[4,5] sichern ihre Rolle als kinetisch instabile seco-Isomere von Benzocyclobutenen entsprechender Konstitution und Konfiguration. Zwischen -53 und 23°C erzielte blitzlicht-photolytische Resultate^[6] informieren über weitere Bildungsmöglichkeiten, Lebensdauer und Reaktionen dieser Spezies.

Die durch Thermo-Cyclisierung aus 7,7,8,8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan (2) in Abhängigkeit von der Temperatur resultierenden cyclo-Isomeren (1) oder (3) sind als die thermodynamisch bzw. kinetisch determinierten Produkte interpretiert worden^[4]. Die Blitzlicht-Photolyse von (1) und (3) (Abb. 1)

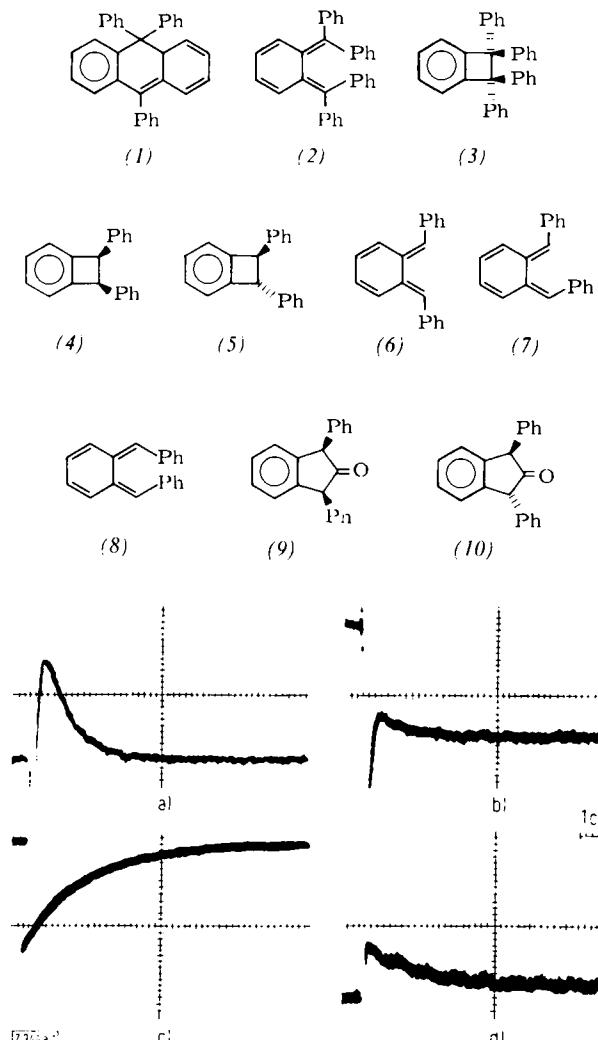


Abb. 1. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $1.66 \cdot 10^{-5}$ M Lösung von (1) in Methylcyclohexan [7a].

a) ($T=23^\circ\text{C}$; $t=0.05 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=450 \text{ nm}$; $S=1.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Das primär durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung gebildete Produkt (2), das im Gegensatz zum Edukt (1) bei 450 nm absorbiert [4], klingt nach 1. Reaktionsordnung in einer thermoinduzierten seco/cyclo-Isomerisierung zum Sekundärprodukt (3) ab ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), das oberhalb von 300 nm nicht absorbiert [4].

b) ($T=23^\circ\text{C}$, $t=0.05 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=5.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung entsteht aus dem Edukt (1) das bei 400 nm schwächer absorbierende Primärprodukt (2) [4], das in einer anschließenden thermoinduzierten seco/cyclo-Isomerisierung nach 1. Reaktionsordnung zu (3) reagiert ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 2.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

c) ($T=23^\circ\text{C}$, $t=1000 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=5.0 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Das Sekundärprodukt (3) geht nach 1. Reaktionsordnung ($k_{(3) \rightarrow (1)} = 0.385 \text{ s}^{-1}$) in zwei Schritten über (2) wieder vollständig in das originäre Edukt (1) über.

d) ($T=-35^\circ\text{C}$; $t=10 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda=400 \text{ nm}$; $S=0.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$): Durch Belichten aus (1) dargestelltes (3), das bei Raumtemperatur kinetisch instabil ist [4], geht in einer lichtinduzierten cyclo/seco-Isomerisierung in das bei 400 nm absorbierende (2) über, das dieselben spektroskopischen Daten [7b] aufweist wie das aus (1) durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung gebildete Primärprodukt und das nach 1. Reaktionsordnung ($k_{(2) \rightarrow (3)} = 57 \text{ s}^{-1}$) in einer thermoinduzierten seco/cyclo-Isomerisierung (3) wieder zurückbildet.

offenbart die gemeinsame Zwischenverbindung (2): von hier aus erfolgt rasche Cyclisierung zu (3) [$\tau = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ bei 23°C ; Arrhenius-Aktivierungsparameter: $E = 15.3 \text{ kcal/mol}$, $A = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (zwischen -53 und 23°C gemessen)], während (1) aus (3) relativ langsam gebildet wird ($\tau = 2.61$ bei 23°C).

Die lichtinduzierte Ringöffnung der konfigurations-isomeren Benzocyclobuten-Derivate (4) und (5) (mit 254 nm-Licht) verläuft laut elektronenspektroskopischer Auskunft bei -189°C

stereounspezifisch, obgleich stereoselektiv^[5]. Sämtliche drei konfigurationsisomeren *o*-Chinodimethan-Derivate (6), (7) und (8) sind beteiligt^[8]; ihre relativen Gewichte hängen von der Viskosität des Mediums ab. Die bei 21.6°C vorgenommene Blitzlicht-Photolyse von (4) und (5) (Abb. 2) läßt drei deutlich voneinander abgesetzte Abklingprozesse erkennen. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der *o*-Chinodimethane^[9], die durch Anwendung der Tieftemperatur-Technik bei -186°C ohne weiteres oder mit Hilfe der kinetischen Spektrophotometrie durch Punkt-für-Punkt-Messung bei 21.6°C erhalten worden sind, zeigt, daß (6) ($\tau = 19$ ms; $E = 15$ kcal/mol) und (7) ($\tau = 690$ ms; $E = 17$ kcal/mol) in der Reihenfolge abnehmender Geschwindigkeit [zu den Benzocyclobutenen (5) und (4)^[5]] cyclisieren. Bei 21.6°C entstehen (6) und (7) zu 13 bzw. 87% aus (4) und zu 26 bzw. 74% aus (5)^[10].

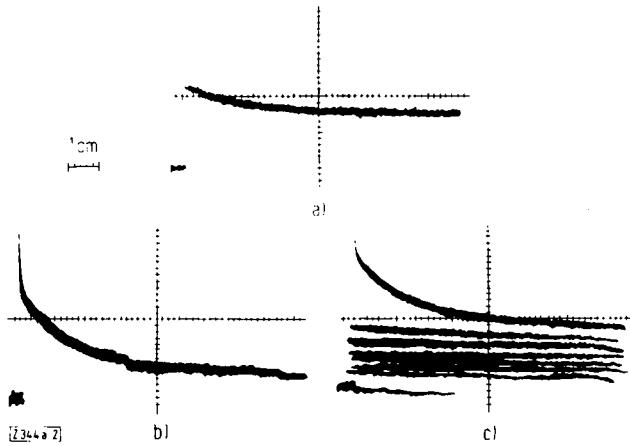


Abb. 2. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $2.67 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (5) bei 21.6°C in Methylenhexan [7a].
 a) ($t = 10$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 440$ nm; $S = 1.0$ V \cdot cm^{-1}): Durch lichtinduzierte cyclo/secö-Isomerisierung von (5) [11a] entsteht das nach 1. Reaktionsordnung rasch abklingende (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$) [11b].
 b) ($t = 500$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm^{-1}): Daneben tritt das langsamere, nach 1. Reaktionsordnung abklingende (7) auf ($k = 1.5$ s $^{-1}$) [11b].
 c) ($t = 500$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 290$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm^{-1}): Ein dritter Abklingprozeß untergeordneten Ausmaßes verläuft ebenfalls nach 1. Reaktionsordnung; die blitzlicht-spektroskopisch nicht faßbare Spezies hat bei Raumtemperatur eine Halbwertzeit von ca. 20 s.

Wie die elektronenspektroskopische Kontrolle der bei -189°C durchgeführten Photo-Decarbonylierung der konfigurationsisomeren 2-Indanon-Derivate (9) und (10)^[12] darlegt^[13], treten die *o*-Chinodimethan-Derivate (6) und (7) auch in diesem Fall auf. Blitzlicht-photolytischen Experimenten zufolge trifft dies ebenfalls für die lichtinduzierte CO-Eliminierung bei 21.6°C zu; (6) und (7) entstehen im Verhältnis 54:46 bzw. 47:53 aus (9) bzw. aus (10)^[10] (Abb. 3).

Ein eingegangen am 23. Dezember 1970 [Z. 344a]

[*] Dr. K. H. Grellmann

Max-Planck-Institut für Spektroskopie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

Prof. Dr. G. Quinkert und Dr. J. Palmowski
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Str. 7-9

[1] Diese Arbeit wurde von der Farbwurke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] R. Huisgen u. H. Seidel, Tetrahedron Lett. 1964, 3381.

[3] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Tetrahedron Lett. 1965, 3009; Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

[4] G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F.-G. von der Haar, Chem. Ber. 101, 2302 (1968).

[5] G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski u. W.-W. Wiersdorff, Mol. Photochem. 1, 433 (1969).

[6] Durchführung und Auswertung s. K. H. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler u. A. Weller, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4238 (1968).

[7a] Der erste Kurvenabschnitt markiert die Lage der Grundlinie; Abweichungen nach oben (unten) entsprechen einer Abnahme (Zunahme) der Transparenz. T = Temperatur; t = Ablenkgeschwindigkeit des Oszillographenstrahls; λ = eingestellte Wellenlänge, bei der die Abklingkurve registriert wurde; S = Empfindlichkeit ($V_0 = 10$ V); $\tau = 1/k$. Die zeitabhängigen Photomultiplier-Signale V_0 (vor dem Blitz) und $V = V_t$ (zur Zeit t nach dem Blitz) sind der Intensität I des Meßlichtes proportional. Die Änderung der optischen Dichte $\Delta E = \Delta E(t)$ ist $\Delta E(t) = \log I_0/I_t = \log V_0/V_t$.

[7b] Tieftemperatur-spektroskopische Daten [4]: λ_{\max} (r) = 284 (30600) und 519 nm (9170), $\epsilon_{284}/\epsilon_{519} = 3.34$; blitzlicht-spektroskopische Daten relativ Intensität: λ_{\max} = 290 und 505 nm. $\epsilon_{290}/\epsilon_{505} = 3.3$.

[8] Siehe Fußnote 14 in [5].

[9] Das aus (4) bei -189°C erhaltenen Photoprodukt [5] besitzt ein Absorptionsmaximum bei 465 nm ($\epsilon = 10600$); Erwärmen auf -178°C bewirkt eine irreversible Verschiebung des Maximums ohne Intensitätsänderung nach 455 nm. Die Veränderung betrifft den photocyclisierbaren Anteil und ist mit einer Z/E-Isomerisierung von (8) zu (7) vereinbar.

[10] Den quantitativen Angaben liegt die Feststellung zugrunde, daß die Absorption von (6) bei 455 nm nahezu doppelt so intensiv ist (20100) wie diejenige der anderen Konfigurations-Isomeren.

[11a] Die Blitzlicht-Photolyse von (4) zeigt – abgesehen von einer geringeren Beteiligung von (6) – analoges Verhalten.

[11b] Das langwellige Absorptionsmaximum liegt beim thermisch instabilen, nicht photocyclisierbaren [5] (6) laut tieftemperatur-spektroskopischer (blitzlicht-spektroskopischer) Information in Methylenhexan/3-Methylpentan (4:1) bei 455 nm [9] (450 nm bei 21.6°C in Methylenhexan); (7) besitzt ein Maximum bei 455 (445) nm.

[12] G. Quinkert, H.-P. Lorenz u. W.-W. Wiersdorff, Chem. Ber. 102, 1597 (1969).

[13] G. Quinkert, J. Palmowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Angew. Chem. 83, 210 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 3 (1971).

[14] Das ebenfalls auftretende (7) wurde in diesem Fall nur blitzlicht-spektroskopisch ermittelt ($\lambda_{\max} = 450$ nm).

Nicht-cheletrope Photo-Decarbonylierung 1,3-diphenyl-substituierter 2-Indanon-Derivate^[11]

Von Gerhard Quinkert, Joachim Palmowski, Hans-Peter Lorenz, Walter-Wielant Wiersdorff und Manfred Finkle[*]

Nichtkonjugierte Cyclopentenone decarbonylieren glatt, sowohl im Grundzustand ihrer Elektronenenergie^[2] als auch nach ihrer $\pi^* \leftarrow n$ -Anregung^[3], unter Bildung von Butadien-Derivaten. Falls die Thermo-Decarbonylierung einstufig verläuft, for-

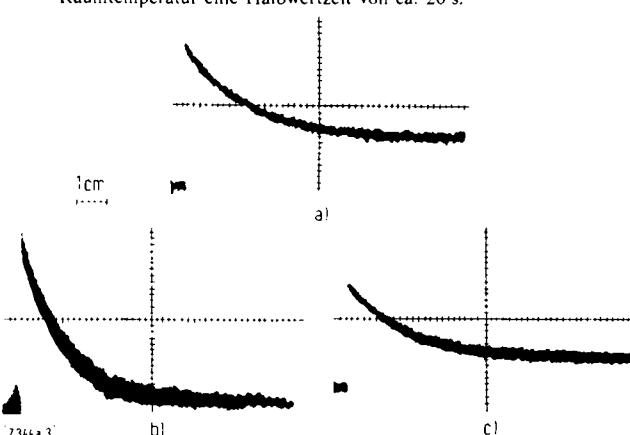


Abb. 3. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $2.44 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (10) (a und b) bzw. einer $3.49 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von (9) (c) bei 21.6°C in Methylenhexan [7a].

a) ($t = 10$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.5$ V \cdot cm^{-1}): Abklingkurve des nach 1. Reaktionsordnung verschwindenden, durch Photo-Decarbonylierung aus (10) gebildeten (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$; $E = 15$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 450$ nm).

b) ($t = 500$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 440$ nm; $S = 0.2$ V \cdot cm^{-1}): Daneben tritt quantitativ praktisch gleichgewichtig das nach 1. Reaktionsordnung abklingende (7) auf ($k = 1.5$ s $^{-1}$; $E = 17$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 445$ nm).

c) ($t = 10$ ms \cdot cm^{-1} ; $\lambda = 440$ nm; $S = 1.0$ V \cdot cm^{-1}): Abklingkurve des nach 1. Reaktionsordnung verschwindenden, durch Photo-Decarbonylierung aus (9) gebildeten (6) ($k = 52.5$ s $^{-1}$; $E = 15$ kcal/mol; $\lambda_{\max} = 450$ nm) [14].