

Dynamik der Photodimerisierung von 9-Anthroensäure und Natrium-9-anthroat^{[1][**]}

Von Dwaine O. Cowan und Walter W. Schmiegell^[*]

Viele Anthracen-Derivate photodimerisieren, doch ist diese Reaktion bisher nur bei unsubstituiertem Anthracen mechanistisch untersucht worden^[2]. Um mehr über den Einfluß von Lösungsmitteln und Substituenten auf Strahlungsprozesse und strahlungslose Prozesse zu erfahren, haben wir die Photodimerisierung von 9-Anthroensäure in Äthanol und Benzonitril sowie von Natrium-9-anthroat in Wasser, Deuteriumoxid und Benzonitril studiert.

Die Stoffbilanz (Dimeres und Ausgangsmaterial) bei der präparativen Photolyse entgaster Lösungen der gereinigten Säure und des gereinigten Salzes war in allen verwendeten Lösungsmitteln zu mehr als 93% ausgeglichen; es entstanden neben dem Photodimeren der Säure bzw. des Salzes nur Spuren nicht-sauren Materials, im wesentlichen Anthrachinon^[3].

Prozeß	Geschwindigkeit	
$A + h\nu \rightarrow A^*$	I_a	Lichtabsorption
$A^* \rightarrow A + h\nu$	$k_F[A^*]$	Fluoreszenz
$A^* \rightarrow A$	$k_{IC}[A^*]$	Interne Konversion
$A^* \rightarrow A'$	$k_{ISC}[A^*]$	Spinumkehr („Inter-system crossing“)
$A^* + A \rightarrow 2A$	$k_{CQ}[A^*][A]$	Konzentrationslöschung
$A^* + A \rightarrow D$	$k_{DIM}[A^*][A]$	Dimerisierung

Schema 1

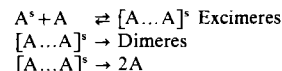
Die photochemische Reaktivität kann nur abgeschätzt werden, wenn die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten bekannt sind. Da die Quantenausbeute nur ein Maß für Geschwindigkeitsverhältnisse ist, genügen derartige Messungen allein demnach nicht. Um die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen und den in Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus zu bestätigen, gingen wir wie folgt vor: *Erstens* wurde die Fluoreszenz-Lebensdauer in verdünnten Lösungen (τ_F^0) nach der Phasenverschiebungsmethode gemessen^[4]; *zweitens* wurden die absoluten Fluoreszenz-Quantenausbeuten in verdünnter Lösung (Φ_F^0) durch Vergleich mit der Fluoreszenz-Quanten-

wurden die relativen Fluoreszenz-Quantenausbeuten als Funktion der Konzentration im ganzen Konzentrationsbereich gemessen, in dem die Dimerisierung studiert wurde^[5]; und *viertens* wurde die Quantenausbeute für geringfügige Umwandlung ins Dimere als Funktion der Konzentration in der bereits beschriebenen Apparatur ermittelt^[6].

Aus Schema 1 lassen sich folgende Beziehungen ableiten:

$$\begin{aligned}\tau_F^0 &= 1/(k_F + k_{ISC} + k_{IC}) \\ \Phi_F^0 &= k_F/(k_F + k_{ISC} + k_{IC}) \\ 1/\Phi_F &= (k_F + k_{ISC} + k_{IC})/k_F + \{(k_{DIM} + k_{CQ})/k_F\} \cdot [A] \\ 1/\Phi_{DIM} &= (k_{DIM} + k_{CQ})/k_{DIM} + \{(k_F + k_{ISC} + k_{IC})/k_{DIM}\} \cdot \frac{1}{[A]}\end{aligned}$$

Der angegebene Mechanismus steht mit den Beobachtungen im Einklang, d. h. die reziproke relative Fluoreszenz-Quantenausbeute $1/\Phi_F$ gegen die Konzentration des Anthracen-Derivates $[A]$ aufgetragen gab eine Gerade; auch die reziproke Quantenausbeute für die Dimerisierung $1/\Phi_{DIM}$ gegen die reziproke Konzentration des Anthracen-Derivats $1/[A]$ aufgetragen gab eine Gerade. Da die letztgenannte Gerade die Abszisse aber nicht bei eins schneidet, muß die Konzentrationslöschung (k_{CQ}) bedeutsam sein. Dies könnte nahelegen, daß intermediär ein Excimeres auftritt, aber unsere kinetischen Daten verlangen dies nicht.



Aus der Steigung und dem Abszissenabschnitt der Diagramme für die Dimerisierung sowie aus den Werten für τ_F^0 und Φ_F^0 können die in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Hier beschränken wir uns auf qualitative Schlüsse aus diesen Werten.

Alle k_F -Werte bis auf den Wert für Natrium-9-anthroat in Benzonitril sind ähnlich. Bei diesem System übersteigt die Summe der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung

Tabelle 1. Spezifische photodynamische Geschwindigkeitskonstanten für 9-Anthroensäure („Säure“) und Natrium-9-anthroat („Salz“), 25°C.

System [a]	$\Phi_F^0 \times 10^2$	τ_F^0 (ns)	$k_F \times 10^{-7}$	$k_{ISC} + k_{IC} \times 10^{-7}$	$k_{DIM} \times 10^{-7}$	$k_{CQ} \times 10^{-7}$	$k_{DIM} + k_{CQ} \times 10^{-7}$	$k_{DIFFN} \times 10^{-7}$
Säure in C_2H_5OH, H^+	21.8	4.55	4.79	17.2	102	428	530	613
Säure in C_6H_5CN	64.6	12.3	5.24	2.88	35.9	298	334	532
Salz in C_6H_5CN	4.88	2.65	1.84	31.9	11.3	1440	1451	532
Salz in H_2O	6.89	1.50	4.59	62.1	73.0	657	730	739
Salz in D_2O	5.54	1.35	4.17	69.8	76.9	307	384	598

[a] Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in s^{-1} ; Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in $mol^{-1} s^{-1}$.

ausbeute von Chininsulfat ermittelt, nachdem die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit der Aufnahmeapparatur in den Spektren berücksichtigt worden war; *drittens*

[*] Prof. Dr. D. O. Cowan^[***] und Dr. W. W. Schmiegell
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der National Science Foundation unterstützt. Sie ist ein Teil der Dissertation von W. W. Schmiegell, Johns Hopkins University 1969.

[***] Guggenheim-Stipendiat, von der Johns Hopkins University beurlaubt.

($k_{CQ} + k_{DIM}$) den Wert der Konstante für die diffusionsbestimmte Stoßgeschwindigkeit (k_{DIFFN}). Dies könnte eine Aggregationserscheinung widerspiegeln, die auf der Bildung von Ionenpaaren beruht. Der niedrige Wert von k_{DIM} und der abnorm große Wert von k_{CQ} könnten dann auf die ungünstige Geometrie bei der Dimerisierung des Ionenpaares zurückgeführt werden. Die ähnlichen k_{DIM} -Werte des 9-Anthroat-Ions in Wasser und Deuteriumoxid und der Säure in säurehaltigem Äthanol zeigen, daß die Coulombsche Abstoßung zwischen den Anionen nicht so groß ist wie erwartet.

Nach den beobachteten Stokesschen Verschiebungen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Säure (in Benzonitril 40 nm, in Äthanol 50 nm) verglichen mit der kleinen Verschiebung des Anions (6–9 nm)^[7] sollte der niedrigste angeregte Singulettzustand der Säure unter dem zweiten Triplettzustand liegen. Da eine Spinumkehr beim zweiten Triplettzustand – der annähernd die gleiche Energie wie der erste angeregte Singulettzustand hat – normal ist, könnten die niedrigeren Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Spinumkehr der Säure^[8] sehr gut auf diese Herabsetzung der Energie des Singulettzustandes zurückzuführen sein.

Eingegangen am 5. April 1971 [Z 434]

- [1] Photochemische Reaktionen, 7. Mitteilung – 6. Mitteilung: [6].
 [2] R. Livingston in F. Daniels: Photochemistry in the Liquid and Solid States. Wiley, New York 1960, S. 76; J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience, New York 1970.
 [3] A. W. Bradshaw u. O. L. Chapman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2372 (1967).
 [4] J. B. Birks u. I. H. Munro in G. Porter: Progress in Reaction Kinetics. Bd. 4, Pergamon Press, New York 1968. Wir danken dem Central Research Department der E. I. Du Pont de Nemours & Co. für die Genehmigung, ihr Phasenverschiebungsgerät zu benutzen.
 [5] Experimentelle Einzelheiten werden später mitgeteilt. Die Emissionsspektren wurden mit einem Hitachi-Perkin-Elmer-MPF-2A-Fluoreszenzspektrophotometer gemessen.
 [6] D. O. Cowan u. A. A. Baum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1153 (1971).
 [7] T. C. Werner u. D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 73, 2005 (1969); 74, 1030 (1970).
 [8] Vorläufige Versuche zeigen, daß k_{IC} klein gegenüber k_{ISC} ist; demnach können die Werte für $k_{ISC} + k_{IC}$ in Tabelle 1 als Werte für k_{ISC} angesehen werden.

Einbau von Olefin und Stickstoffoxid in Organokobaltverbindungen^[**] [1]

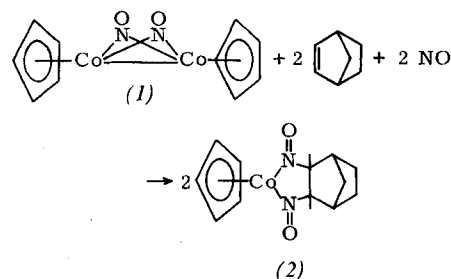
Von Henri Brunner und Stephan Loskot^[*]

Das System Olefin/CO/Organokobaltverbindung ist von erheblicher technischer Bedeutung, insbesondere bei Carbonylierungsreaktionen^[2]. Wir untersuchten das System Olefin/NO/Organokobaltverbindung und berichten über eine Synthese, die von diesen drei Komponenten ausgeht.

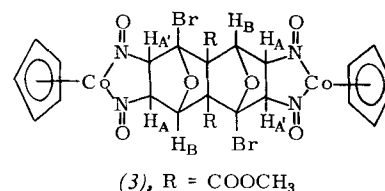
$C_5H_5Co(CO)_2$ reagiert mit NO zu $[C_5H_5Co(NO)]_2$ (1)^[3]. In Gegenwart von Norbornen entsteht dagegen der neue Komplex (2). Auch aus $[C_5H_5Co(NO)]_2$, Norbornen und NO läßt sich (2) bei Raumtemperatur und Normaldruck mit 90% Ausbeute darstellen.

Die Verbindung (2) bildet dunkle, luftbeständige Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln, außer in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, mit intensiv roter Farbe lösen. In Benzol liegt (2) monomer vor. Im Massenspektrum von (2) tritt das Molekülion bei $m/e = 278$ auf. Die Fragmentierung des Moleküls (Abspaltung des Olefins, gefolgt von stufenweisem Verlust der NO-Gruppen) spricht für eine Koordination des Liganden über die NO-Gruppen an das Kobaltatom. Das IR-Spektrum von (2) in KBr enthält

keine Banden im Bereich endständiger, an Metalle gebundener NO-Liganden^[4]. Die intensive Bande bei 1357 cm^{-1} kann einer durch Rückbindung geschwächten N—O-Valenzschwingung zugeordnet werden.

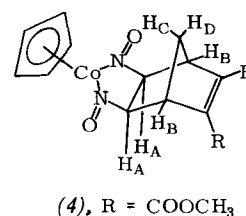


Das Signal der olefinischen Protonen im 1H -NMR-Spektrum von Norbornen liegt bei $\tau = 4.02$ ^[5]. Die entsprechenden Protonen von (2) ergeben ein Dublett bei $\tau = 7.28$ mit einer Kopplungskonstante von etwa 1 Hz. Das Signal der Brückenkopfprotonen wird durch die Komplexierung von $\tau = 7.16$ nach $\tau = 7.36$ verschoben. Das Signal des π -gebundenen C_5H_5 -Rings erscheint bei $\tau = 5.04$.



Zur Strukturaufklärung des neuen Verbindungstyps wurden Derivate verwendet, die anstelle von Norbornen substituierte Ringolefine enthalten. Mit dem doppelten Diels-Alder-Addukt aus 2-Bromfuran und Acetylendicarbonsäure-dimethylester entsteht der Komplex (3), in dem beide olefinischen Doppelbindungen reagiert haben.

Im 1H -NMR-Spektrum von (3) ergeben die Protonen H_A und H_A' ein AB-System bei $\tau = 6.43$ und $\tau = 6.80$ mit einer Kopplungskonstante von 5.7 Hz. Beide Protonen befinden sich demnach in der „Nitroso“-Struktur (3) an benach-



barten Kohlenstoffatomen. Die „Oxim“-Struktur, die sich bei einer Verschiebung der Protonen H_A und H_A' an die Sauerstoffatome bilden würde, ist daher auszuschließen.

[*] Prof. Dr. H. Brunner
 Fachbereich Chemie der Universität
 84 Regensburg, Universitätsstraße 31
 Dipl.-Chem. S. Loskot
 Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
 Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

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

- [1] 11. Mitteilung über Nitrosyl-Metall-Komplexe. – 10. Mitteilung: H. Brunner u. H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem. 19, 135 (1969).
 [2] J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid. Springer-Verlag, Berlin 1967; C. W. Bird: Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis. Logos Press, Academic Press, London 1967, S. 117, 149, 205; A. J. Chalk u. J. F. Harrod: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York 1968, Bd. 6, S. 119.
 [3] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 12, 517 (1968).
 [4] W. P. Griffith: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York 1968, Bd. 7, S. 211.
 [5] Alle 1H -NMR-Spektren wurden in $CDCl_3$ bei 60 MHz aufgenommen.
 [6] J. Meinwald u. Y. C. Meinwald, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2541 (1963); J. C. Davis, Jr. u. T. V. Van Auken, ibid. 87, 3900 (1965).