

R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 191, 425 (1980).

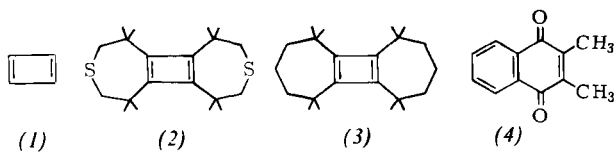
[6] V. Prelog, G. Helmchen, Helv. Chim. Acta 55, 2581 (1972).

[7] Als Lichtquelle wurde die Quecksilberdampfampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus GmbH) in Duranreaktoren benutzt. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. IR: Perkin-Elmer 297; NMR: Bruker WP 200; HPLC: Spectra Physics SP 8000, Säule: Knauer Si 60/16 mm ID.

Der elektronische Triplett-Zustand eines peralkylierten Cyclobutadiens^[**]

Von Jakob Wirz, Adolf Krebs, Hermann Schmalstieg und Herbert Angliker^[*]

Es ist heute weitgehend geklärt, daß Cyclobutadien (1) – in Einklang mit ab-initio-Berechnungen – im Grundzustand als Singulett (S_0) mit wahrscheinlich rechteckiger Geometrie vorliegt^[1]. Dagegen konnten Energie und Geometrie des Triplett-Zustandes (T_1) bisher nicht bestimmt werden. Alle Bemühungen, im thermischen Gleichgewicht vorhandenes (3 1) durch ESR-Messungen nachzuweisen, schlugen fehl. Selbst das durch sterische Abschirmung stabilisierte Derivat (2) ergab weder in Lösung noch im festen Zustand bei Temperaturen bis +100 °C ein ESR-Signal^[2]. Danach ist wahrscheinlich, daß (3 2) mindestens 40 kJ/mol energiereicher als der Grundzustand ist.



Wir berichten hier über die Anregung zum Triplett-Zustand des alkylsubstituierten Cyclobutadiens (3)^[3] durch Blitzlicht-photolyse (Nd-Laser bei 353 oder 530 nm, Pulsdauer 20 ns, kinetische Meßanordnung). Bei direkter Anregung von (3) wurde – wie erwartet – im ganzen Spektralbereich (250 bis 820 nm) keine kurzlebige oder bleibende Veränderung der Absorption hervorgerufen. Bereits früher hatten wir festgestellt^[4a], daß elektronisch angeregte [4n]Annulene sehr schnell strahlungslos deaktiviert werden, so daß Fluoreszenzemission oder Interkombination zu T_1 verhindert wird. Wir haben deshalb die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{et} für die Löschung mehrerer angeregter Triplettensensibilisatoren (3S) durch (3) in entgastem Benzol (25 °C) bestimmt. Als Sensibilisatoren wurden polycyclische Arene mit charakteristischen Triplett-Absorptionsbanden^[5a] und bekannten Triplettenergien^[5b-d] verwendet.

Die Zerfallskinetik der (3S) ohne Zugabe von (3) im Zeitbereich $> 10 \mu s$ war meist durch bimolekulare (3S)-(3S)-Anihilation dominiert. Aus diesem Grunde wurde die Konzentration des Löschers (3)^[6] jeweils so hoch gewählt (0.001 bis 0.1 M), daß die Lebensdauer des (3S) auf 0.1 bis 1 μs reduziert wurde. Der Zerfall verlief stets nach einer Kinetik

pseudo-erster Ordnung, und die beobachtete Zerfallsgeschwindigkeit von (3S) ($k_{beob.}$) konnte daher der Geschwindigkeit des Lösprozesses (k_{et}) gleichgesetzt werden. In Abbildung 1 wurde k_{et} logarithmisch gegen die Triplettenergien

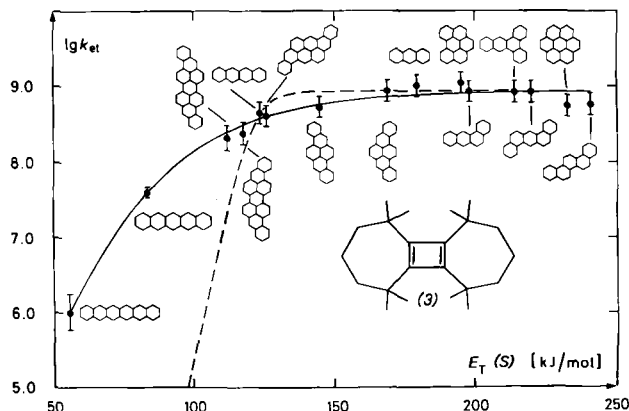


Abb. 1. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_{et} für die Triplett-Energieübertragung von mehreren Sensibilisatoren (S) auf das Cyclobutadien-Derivat (3) gegen die Triplettenergien E_T dieser Sensibilisatoren (S). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Benzolringe in den Sensibilisatoren nur als Sechsecke gezeichnet.

E_T der Sensibilisatoren (S) aufgetragen. Entscheidend für die Interpretation der Ergebnisse ist die Hypothese, daß die Löschung der (3S) durch (3) einer Triplett-Energieübertragung zuzuschreiben ist. Da die Sensibilisatoren ($[S] \approx 10^{-4}$ bis $10^{-5} M$) auch bei längerer Bestrahlung nicht verbraucht wurden, muß es sich um einen physikalischen Lösprozeß handeln, der zu den Edukten zurückführt. Eine reversible Elektronenübertragung (über einen Triplett-Exciplex) ist schon aus energetischen Gründen unwahrscheinlich. Zudem erreichten alle Lösungen im VIS-Bereich nach der Löschung der Absorption von (3S) unmittelbar wieder ihre ursprüngliche Absorption; intermediär auftretende Ionenpaare des Typs $^3(S^+ \cdots 3^-)$ oder $^3(S^- \cdots 3^+)$ müßten sich bei $\tau \approx 20$ ns durch starke VIS-Absorptionen bemerkbar machen. Aufgrund semiempirischer Berechnungen für Cyclobutadien (1)^[7] erwarteten wir, daß (3 3) erst unterhalb von 400 nm eine relativ schwache, breite (Franck-Condon-Verbot) Absorptionsbande aufweist. In den meisten Fällen war dieser Bereich infolge starker Absorption der Lösungen einer Messung nicht zugänglich. 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (4) erwies sich als geeigneter Sensibilisator, um in den nahen UV-Bereich vorzudringen: Das Absorptionsmaximum von (4) liegt nahe bei der Laser-Wellenlänge von 353 nm, und wegen der hohen Löschengeschwindigkeit von (4), $k_{et} = 7 \cdot 10^9 M^{-1} s^{-1}$, genügt bereits eine Konzentration $[3] = 0.01 M$, um (3 4) in ca. 20 ns nahezu vollständig zu löschen. Hierbei konnten wir ein kurzlebiges Produkt ($\tau = 240$ ns, Zerfall 1. Ordnung) des Lösprozesses beobachten, das eine schwache, von 400 bis 300 nm langsam ansteigende Absorption aufwies. Das Spektrum dieses Folgeproduktes entspricht also qualitativ den Erwartungen für (3 3), ist jedoch mit $^3(3^+ \cdots 4^-)$ unvereinbar.

In Abbildung 2 ist ein Querschnitt durch die Energiehyperflächen von (3) S_0 und (3) T_1 dargestellt, wie er nach mehreren ab-initio-Berechnungen für (1)^[1] unter qualitativer Berücksichtigung einer asymmetrischen sterischen Wechselwirkung der α -Methylgruppen zu erwarten ist. Die Gleichgewichtsgeometrien von (3) S_0 und (3) T_1 unterscheiden sich beträchtlich; entsprechend ist die vertikale Anregungsenergie E_T^V deutlich größer als der „adiabatische“ oder „nicht-vertikale“ Wert E_T^{00} . Tatsächlich ist der flache Abfall der Löschkurve für $E_T(S)$ unterhalb 120 kJ/mol charakteristisch

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Wirz [*], Dr. H. Angliker
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. A. Krebs, Dipl.-Chem. H. Schmalstieg
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[*] Korrespondenzautor.

[**] 4. Mitteilung über Elektronenstruktur und photophysikalische Eigenschaften von planaren, konjugierten Kohlenwasserstoffen mit einem 4n-zähligen Ring; zugleich 5. Mitteilung über Isolierbare Cyclobutadiene. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.211-0.79), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. und 3. Mitteilung: [4] bzw. 4. Mitteilung: [3a].

für eine „nicht-vertikale“ Energieübertragung^[9]. Für den Fall $E_T^v = E_T^{00} = 120$ kJ/mol wäre die gestrichelte Kurve in Abbildung 1 zu erwarten. Außerdem fällt auf, daß das Plateau

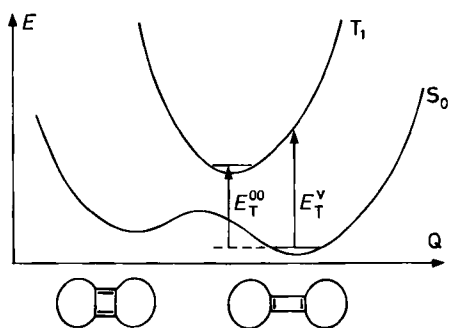


Abb. 2. Qualitatives Energiediagramm für die Doppelbindungsisomerisierung in (3) (Reaktionskoordinate Q). Die Röntgen-Strukturanalyse von (3) [7] ergab einen ebenen Vierring mit Bindungslängen von 133.9 (C=C) und 159.7 pm (C—C) entsprechend der Strukturformel rechts.

für die Löschgeschwindigkeit der energiereichen Sensibilisatoren bereits bei $k_{et} = 10^9$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ erreicht ist, also ca. eine Größenordnung unterhalb der normalerweise beobachteten, diffusionskontrollierten Grenze. Dies läßt sich mit der sterischen Abschirmung des π -Systems von (3) erklären, da die Triplett-Energieübertragung nach dem Austausch-Mechanismus^[10] eine Überlappung der Chromophore voraussetzt. Es ist bemerkenswert, daß Fluoren und 2,3-Dimethylnaphthochinon (4) ($E_T = 213$ bzw. 220 kJ/mol; $\pi\pi^*$) durch (3) mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit gelöscht werden ($k_{et} = 9$ bzw. $7 \cdot 10^9$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Dies dürfte mit der erhöhten Elektronenaffinität^[10b] und/oder dem geringeren Raumanspruch der Carbonylgruppen zusammenhängen.

Ausgehend von einem halbklassischen Modell der Triplett-Energieübertragung in Lösung haben Balzani et al.^[9] kürzlich eine allgemeine Beziehung zwischen k_{et} und $E_T^{00}(S)$ vorgeschlagen, welche mehrere spektroskopische, kinetische und thermodynamische Parameter enthält und das unterschiedliche Verhalten von „vertikalen“ und „nicht-vertikalen“ Löschen befriedigend beschreibt. Die Anpassung der Funktion von Balzani (Gleichung 29 in [9]) an die Meßwerte k_{et} ^[11] nach der Methode der kleinsten Quadrate^[12] ergab die in Abbildung 1 ausgezogene Linie mit folgenden Werten für die freien^[13] Parameter: $E_T^{00}(3) = 50 \pm 5$ kJ/mol, $k_{en}^0 = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$ s^{-1} (Geschwindigkeitskonstante für die Energieübertragung im aktivierten Begegnungskomplex) und $\Delta G^+(0) = 1700 \pm 300$ cm^{-1} [freie Aktivierungsenergie für eine thermoneutrale Energieübertragung von (3S) auf (3)]. Aus $\Delta G^+(0)$ und $E_T^{00}(3)$ kann für $E_T^v(3)$ eine untere Grenze von 120 kJ/mol abgeschätzt werden. Ein Abfall der Löschkurve für stark exotherme Energieübertragungen wird nur andeutungsweise (Picen und Coronen, Abb. 1) beobachtet, obwohl der T_2 -Zustand von (3) sehr hoch liegt (ca. 300 kJ/mol über T_1)^[7]. Eine „invertierte Region“ im Sinne der Marcus-Theorie (Gleichung 10 in [9]) tritt demnach auch in diesem relativ kritischen Fall nicht auf.

Fazit: Durch blitzlichtspektroskopische Sensibilisierung des Cyclobutadien-Derivats (3) konnten wir ein kurzlebiges (240 ns), unterhalb 400 nm absorbierendes Zwischenprodukt beobachten, das wir dem tiefsten Triplett-Zustand von (3) zuordnen. Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{et} von der Triplettenergie $E_T^{00}(S)$ der verwendeten Sensibilisatoren lassen sich folgende Werte für die adiabatische und für die vertikale Triplettenergie von (3) abschätzen: $E_T^{00} = 50 \pm 5$ kJ/mol, $E_T^v \geq 120$ kJ/mol.

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 687]

- [1] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* 36, 343 (1980); D. W. Whitman, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4272 (1980).
- [2] A. Krebs, H. Kimling, R. Kemper, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 431 (Fußnote 29).
- [3] a) A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska, *Tetrahedron Lett.* 1980, 3171; b) J. Pocklington, Dissertation, Universität Hamburg 1979.
- [4] a) J. Wirz in B. Pullman, N. Goldblum: *Excited States in Organic Chemistry and Biochemistry*. Vol. 10. Reidel, Dordrecht 1977, S. 283; b) R. Gygas, J. Wirz, J. T. Sprague, N. L. Allinger, *Helv. Chim. Acta* 60, 2522 (1977).
- [5] a) H. Labhart, W. Heinzelmann in J. B. Birks: *Organic Molecular Photo-physics*. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 297; b) J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, New York 1970; c) S. P. McGlynn, T. Azumi, H. Kinoshita: *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1969; W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6068 (1980); d) die photophysikalischen Eigenschaften von Hexacen, das aus Löslichkeitsgründen in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 90°C verwendet wurde, sind: $\lambda_{\text{max}}(T - T) = 550$ nm, $E_T = 53 \pm 5$ kJ/mol, $^3\tau = 10$ μs , H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, noch unveröffentlicht.
- [6] Die Konzentration von (3) wurde durch Einwaage bestimmt und – durch Luftoxidation von (3) nach der Messung – anhand der Extinktionsabnahme bei 400 nm ($\Delta\epsilon = 30$ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) überprüft.
- [7] a) N. L. Allinger, C. Gilardeau, L. W. Chow, *Tetrahedron* 24, 2401 (1968); b) M. Nakayama, M. Nishihira, Y. J. I'Haya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1502 (1976); c) M. Gisin, J. Wirz, noch unveröffentlicht.
- [8] A. Krebs, J. Pocklington, H. Schmalstieg, H. Irngartering, N. Riegler, noch unveröffentlicht.
- [9] V. Balzani, F. Bolletta, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2152 (1980).
- [10] a) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21, 836 (1953); b) M. F. Mirbach, V. Ramamurthy, M. J. Mirbach, N. J. Turro, P. J. Wagner, *Nouv. J. Chim.* 4, 471 (1980).
- [11] Der Meßwert für die Löschung von $^3\text{Hexacen}$ ($\lg k_{et} = 6.5$ in 1,2,4-Trichlorbenzol, 90°C) mußte zum Vergleich mit den anderen Daten (Benzol, 25°C) reduziert werden. Die vorgenommene Korrektur um 0.5 Einheiten ist mit der angepaßten Balzani-Gleichung selbst-konsistent.
- [12] P. R. Bevington: *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York 1969.
- [13] Die folgenden, anderweitig bestimmten [9] Parameter wurden nicht variiert: $k_d = 10^{10}$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Benzol, 25°C), $k_{-d} = 1.2 \cdot 10^{10}$ s^{-1} , $\Delta G_{TS}^+(0) = 500$ cm^{-1} (polycyclische Arene).

Ein Onium-Anion

Von Douglas Lloyd, Raymond K. Mackie, Glynis Richardson und Donald R. Marshall^[*]

6-Bromdihydrodiazepinium-Salze mit dem Kation (1) reagieren mit Alkoholaten entweder unter nucleophiler Substitution (Weg A) zu den 6-Alkoxy-Derivaten (7) oder unter Br/H-Austausch (Weg B) zu den Produkten (8)^[1]. Es wurde vorgeschlagen, daß primär die freie Base (2) entsteht, die zum Bisimin (3) tautomerisiert^[1]; welches Produkt sich bildet, scheint vor allem von sterischen Faktoren beim anschließenden nucleophilen Angriff abhängig zu sein^[1]. Bei der Tautomerisierung von (2) zu (3) geht ein beträchtlicher Teil der Resonanzstabilisierung verloren^[1b], was jedoch durch die verminderte sterische Hinderung zwischen den Substituenten in 5-, 6- und 7-Position ausgeglichen wird^[1c].

Für diesen Mechanismus spricht: a) Das Bromatom in (1a) wird durch Alkoholate nicht ausgetauscht; wahrscheinlich ist die sterische Hinderung im Dihydrodiazepin (2a) nicht groß genug, um die Tautomerisierung zu erzwingen^[1c]. b) N,N'-disubstituierte 6-Bromdihydrodiazepinium-Salze wie (13) reagieren nicht nach A oder B^[1a].

Erhitzt man (1b) mit Triphenylphosphan im Molverhältnis 1:1 in Methanol, so entsteht (8b) in hoher Ausbeute. Da

[*] Dr. D. Lloyd [†], Dr. R. K. Mackie, Dr. G. Richardson
Department of Chemistry, Purdie Building
University of St. Andrews
St. Andrews, Fife KY16 9ST (Schottland)
Dr. D. R. Marshall
School of Physical and Molecular Sciences
University College of North Wales
Bangor, Gwynedd LL57 2UW (Wales)

[†] Korrespondenzautor.