

- [2] P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1984) 7118.
[3] J. Buschmann, P. Luger, E. Müller, *Abstr. 8th Eur. Crystallogr. Meet.*, Liège 1983, S. 133.
[4] D. Nijveldt, A. Vos, A. F. Cameron, *Abstr. 7th Eur. Crystallogr. Meet.*, Jerusalem 1982, S. 153.
[5] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2725.
[6] F. Hollander, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4699.
[7] Kristalldaten für Ethylenoxid bei 150 K: $a = 464.5(4)$, $b = 840.7(6)$, $c = 666.4(7)$ pm, $\beta = 100.00(8)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.048$ für 339 beobachtete Reflexe (Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Ni-gefilterte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\omega - 2\theta$ -Scan, $2\theta < 113^\circ$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Informationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51792, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] P. G. Ackermann, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 377.
[9] T. E. Turner, J. A. Howe, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 974.
[10] Ch. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 1311.
[11] O. Kennard, D. G. Watson, W. G. Town, *J. Chem. Soc.* 12 (1972) 14.
[12] J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople: *Gaussian 82, Users Manual*, Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1983.
[13] A. Bondi, *J. Chem. Phys.* 68 (1964) 441.
[14] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 63.
[15] C. Scheringer, *Acta Crystallogr. A* 28 (1972) 616.
[16] C. Scheringer, *Acta Crystallogr. A* 34 (1978) 428.
[17] C. K. Johnson: *ORTEP, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1976.
[18] W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *Top. Curr. Chem.* 40 (1973) 1.
[19] R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople (Hrsg.): *Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*, 3. Aufl., Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA 1983.
[20] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. L. Polavarapu, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4348.

Benzophenon-O-oxid**

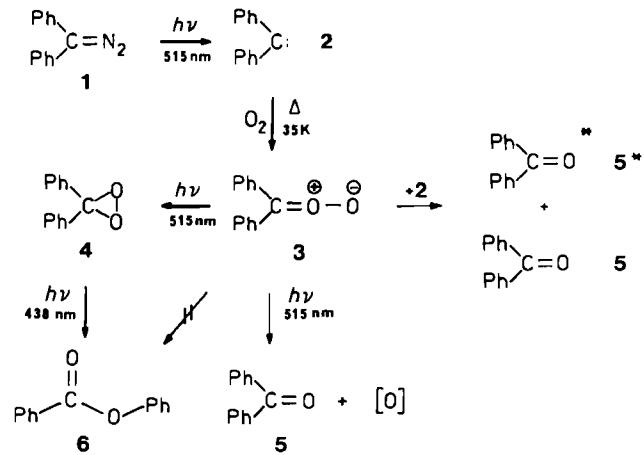
Von Wolfram Sander*

Carbonyloxide spielen eine bedeutende Rolle als Zwischenprodukte bei der Ozonolyse, bei der Oxidation von Carbenen mit molekularem Sauerstoff^[1-5] und möglicherweise auch bei enzymatischen Oxygenierungen^[6]. Trotz dieser Bedeutung wurden bisher nur das durch Konjugation stabilisierte Cyclopentadienon-O-oxid^[2,3a] und seine Benzo-anellierten Derivate^[3c] nach Matrixisolierung in Argon bzw. Stickstoff spektroskopisch charakterisiert. Für das in Lösung durch Abfangversuche am häufigsten untersuchte Benzophenon-O-oxid 3 gab es nur ein UV/VIS-Spektrum aus einem Laser-Photolyse-Experiment^[11]. Die Struktur, offenkettig oder cyclisch (Dioxiran), konnte daraus nicht bestimmt werden^[1a]. Versuche zur Matrixisolierung von 3 waren an der Instabilität dieser Verbindung gescheitert^[2].

In dieser Arbeit wird über die IR- und UV/VIS-spektroskopische Charakterisierung von matrixisoliertem Benzophenon-O-oxid 3 berichtet. Diese Technik ermöglichte auch die Aufklärung der Photochemie von 3 und des Mechanismus der Chemilumineszenz bei der Oxidation von 2.

Diphenylcarben 2 wurde durch Photolyse ($\lambda > 515$ nm, 8 K) von matrixisoliertem Diphenyldiazomethan 1 dargestellt^[2] und durch Vergleich der IR- und UV-Spektren (vgl. Abb. 1 und 2) mit Literaturdaten^[2,4] charakterisiert. Wurde die Argon-Matrix mit 0.5–15% O₂ dotiert, so fanden wir mit steigendem O₂-Gehalt wachsende Mengen an Oxida-

tionsprodukten. Da die Diffusion von O₂ in festem Argon bei 8 K sehr langsam ist^[7,8], wird 2 unter diesen Bedingungen nur durch O₂-Moleküle in unmittelbarer Nähe zum Carben-Zentrum oxidiert. Bei einem O₂-Gehalt von 1% war, neben den Oxidationsprodukten, noch viel freies Carben 2 vorhanden. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden daher bei dieser O₂-Konzentration durchgeführt.



Die Reaktion zwischen 2 und O₂ wurde durch die Temperatur der Matrix gesteuert. Wurde die Matrix langsam (1 K/min) von 8 K auf 45 K (Erweichungspunkt der Matrix) erwärmt und wieder auf 8 K gekühlt, so war 2 fast vollständig umgesetzt, und eine intensive Gelbfärbung zeigte die Bildung einer neuen Spezies an. Das UV/VIS-Maximum dieser neuen Verbindung bei 422 nm (Abb. 2) stimmt gut mit dem von Sciano et al. in einem Laser-Photolyse-Experiment (Acetonitril, Raumtemperatur) gefundenen Maximum von 3 überein^[1a,b].

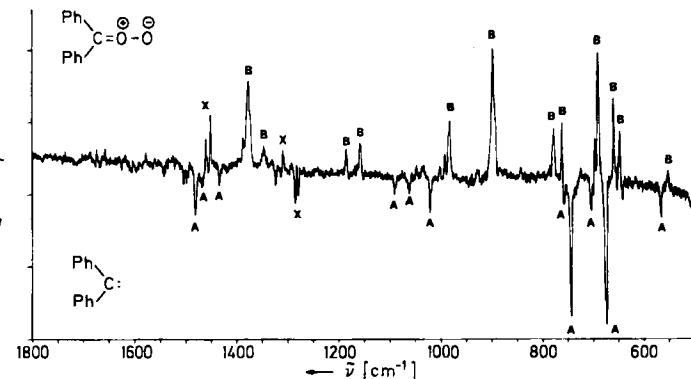


Abb. 1. Differenz-IR-Spektrum der Reaktion 2 + O₂ → 3. Das Spektrum zeigt die Änderungen, die nach 20 min Aufwärmen der Matrix von 8 K auf 40 K eintreten. Unterer Teil: vor der Reaktion; oberer Teil: nach der Reaktion. A: Diphenylcarben 2; B: Benzophenon-O-oxid 3; X: unbekannte Nebenprodukte und Banden, die nicht vollständig subtrahiert wurden.

Die Zuordnung von IR-Banden zu 3 gelang durch Beobachtung der Veränderungen im IR-Spektrum während eines analogen Aufwärmexperiments (Abb. 1)^[9]. Auffällend ist die gute Übereinstimmung der Banden bei 1377 (m), 1185 (w), 1158 (w), 983 (m) und 897 (s) cm⁻¹ mit entsprechenden Banden von Cyclopentadienon-O-oxid^[10]. Es

[*] Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. R. Gleiter danke ich für seine Unterstützung.

ist naheliegend, dies auf einen hohen Anteil der O–O- und C–O-Valenzschwingungen an diesen Banden zurückzuführen. Um eine genauere Zuordnung zu ermöglichen, wurde das Experiment mit $^{18}\text{O}_2$ wiederholt. Die stärksten Isotopenverschiebungen im IR-Spektrum zeigten die oben genannten Banden^[9]. Nach Bandenlage und Isotopenverschiebung (35 cm^{-1}), und in Einklang mit Befunden an Alkylperoxiden^[11] ordnen wir die Bande bei 897 cm^{-1} der O–O-Valenzschwingung zu^[12]. Bei der Bande bei 1377 cm^{-1} handelt es sich aufgrund der relativ hohen Intensität vermutlich um eine Grundschwingung. Die Isotopenverschiebung um 8 cm^{-1} spricht für einen hohen Anteil der C–O-Valenzschwingung an dieser Schwingung.

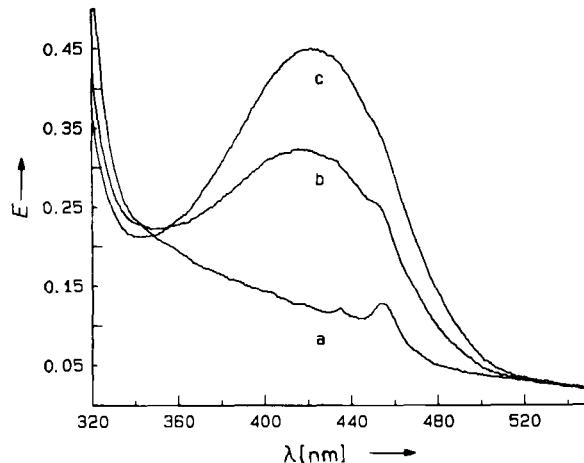


Abb. 2. UV-Spektren der Reaktion $2 + \text{O}_2 \rightarrow 3$. a) Diphenylcarben **2** in Ar/O₂ bei 8 K; b) 10 min Aufwärmen der Matrix auf 35 K, **2** ist teilweise umgesetzt; c) 10 min Aufwärmen der Matrix auf 40 K, vollständige Umsetzung von **2** und Bildung von **3** ($\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$).

Das Carbonyloxid **3** ist gegenüber Bestrahlung mit sichtbarem Licht empfindlicher als Diphenyldiazomethan **1** und wurde daher nur nach der thermischen Reaktion von **2** mit O₂, nicht aber direkt nach der Bestrahlung von **1** gefunden. Wenige Minuten Bestrahlung ($\lambda > 515 \text{ nm}$) von **3** führte zum vollständigen Verschwinden aller dieser Verbindung zugeordneten IR-Banden. Es entstand eine neue Verbindung **4**^[13] neben kleinen Anteilen an Benzophenon **5** (Schema 1). Bei der thermischen Reaktion von **2** mit O₂ ließ sich **5** nicht nachweisen.

Die Identifizierung von **4** als Diphenyldioxiran stützt sich auf folgende Argumente:

- Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ($\lambda > 438 \pm 10 \text{ nm}$) wird **4** in Benzoësäurephenylester **6** umgelagert. Daraus folgt, daß **4** zwei Sauerstoffatome enthält. Da sowohl die Vorstufe **3** als auch **6** zwei Phenylgruppen enthalten, ist es plausibel, daß auch **4** zwei intakte Phenylgruppen enthält.
- Das IR-Spektrum von **4**^[13] zeigt keine Banden im Carbonyl- oder Carboxylbereich.
- Nach Markierung mit ^{18}O wird die schwache Bande bei 590 cm^{-1} um 14 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Diese starke Verschiebung läßt sich nur durch einen hohen Anteil einer O–O-Valenzschwingung an dieser Schwingung erklären.

Während des Aufwärmens der Matrix von 10–50 K wurde, in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, bei

$T > 35 \text{ K}$ eine starke Chemilumineszenz beobachtet. Eine Lumineszenz war schon bei der Oxidation von **2** in organischen Gläsern^[4] oder in Freon^[5] bei 77 K beobachtet und als Phosphoreszenz von Benzophenon identifiziert worden. Zur genaueren Untersuchung der Lumineszenz wurde die Gesamtemission der Matrix in Abhängigkeit von der Temperatur (Leuchtkurve) mit einem Photomultiplier aufgenommen. An mehreren Punkten der Kurve wurden Spektren mit einem optischen Vielkanalanalysator registriert. Es wurde unter allen Bedingungen das Phosphoreszenzspektrum von Benzophenon gefunden.

Ein Vergleich der Leuchtkurve mit der Umsatzkurve (Umsatz von **2** als Funktion der Temperatur bei konstanter Aufwärmgeschwindigkeit) zeigte, daß die Chemilumineszenz nicht direkt mit der Reaktion $2 + \text{O}_2 \rightarrow 3$ verknüpft ist. Durch höhere O₂-Konzentrationen (> 1%) wurde die Lumineszenz fast vollständig unterdrückt, obwohl die Bildung von **3** eindeutig nachzuweisen war. Die stärkste Lumineszenz wurde gefunden, wenn die Matrix kein O₂ enthielt und das Carben **2** beim schnellen Abdampfen der Matrix ($T > 45 \text{ K}$) mit der unvermeidlichen Oberflächenkontamination (Luftschicht durch kleine Lecks im Vakuumsystem) reagierte. Daraus folgt, daß zur Erzeugung der Chemilumineszenz sowohl freies Carben **2** als auch Carbonyloxid **3** als Sauerstoffüberträger vorhanden sein muß.

Der bei der Oxidation von Phenylcarben gefundene Chemilumineszenzmechanismus – Reaktion des freien Carbens mit Sauerstoffatomen^[8] –, spielt bei der Oxidation von **2** nur eine untergeordnete Rolle, da die Bildung von Sauerstoffatomen und **5** im Vergleich zur Bildung von **3**, **4** und **6** nur mit geringer Ausbeute verläuft.

Eingegangen am 24. Oktober,
veränderte Fassung am 18. Dezember 1985 [Z 1507]

- [1] a) N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Sciaiano, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 2391; b) H. L. Casal, S. E. Sugamori, J. C. Sciaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7623; c) H. L. Casal, M. Tanner, N. H. Werstiuk, J. C. Sciaiano, *ibid.* **107** (1985) 4616.
- [2] a) O. L. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1842; b) T. C. Hess, *PhD Thesis*, University of California, Los Angeles 1978.
- [3] a) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1213; b) I. R. Dunkin, C. J. Shields, G. A. Bell, *5th International Meeting on Spectroscopy of Matrix-Isolated Species Abstracts*, Fontevraud 1985; c) I. R. Dunkin, G. A. Bell, *Tetrahedron* **41** (1985) 339.
- [4] a) A. M. Trozzolo, R. W. Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4990; b) A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *ibid.* **89** (1967) 239.
- [5] N. J. Turro, J. A. Butcher, Jr., G. J. Hefferon, *Photochem. Photobiol.* **34** (1981) 517.
- [6] G. A. Hamilton in O. Hayaishi (Hrsg.): *Molecular Mechanism of Oxygen Activation*, Academic Press, New York 1974, S. 405.
- [7] G. C. Pimentel in A. M. Bass, H. P. Broida (Hrsg.): *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press, New York 1960, S. 69.
- [8] W. Sander, *Angew. Chem.* **97** (1985) 964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 988.
- [9] 3: 1R (Ar, 10 K): 1377 (m), 1346 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1047 (w), 983 (m), 897 (s), 777 (m), 689 (s), 659 (m), 647 (m) cm^{-1} . – $^{18}\text{O}-3$: 1R (Ar, 10 K): 1369 (m), 1179 (w), 1151 (w), 977 (m), 862 (s), 777 (m), 689 (s), 654 (m), 646 (m) cm^{-1} .
- [10] Unsere Daten stimmen gut mit denen in [2], aber weniger gut mit denen in [3a] überein. Die Diskrepanz der IR-Daten von Cyclopentadienon-O-oxid in [2] und [3a] führen Dunkin et al. [3b] auf eine Photoisomerisierung bei Chapman's Experiment [2] zurück. Da **3** ausschließlich thermisch gebildet wird, kann es sich nicht um ein Photoisomer handeln.
- [11] P. A. Budinger, J. R. Mooney, J. G. Grasselli, P. S. Fay, A. T. Guttman, *Anal. Chem.* **53** (1981) 884.
- [12] Die maximale Isotopenverschiebung, berechnet für zweiatomige C–O-Oszillatoren, beträgt 33 cm^{-1} für die Bande bei 1377 cm^{-1} und 21 cm^{-1} für die Bande bei 897 cm^{-1} . Nach S. Pinchas, I. Laulicht: *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York 1971, S. 238ff.
- [13] 4: 1R (Ar, 10 K): 760 (m), 698 (m), 629 (w), 590 (w) cm^{-1} . – $^{18}\text{O}-4$: 1R (Ar, 10 K): 756 (m), 695 (m), 628 (w), 576 (w) cm^{-1} .