

## Anwendung nicht-isothermer Kinetik auf chemilumineszente Systeme. Thermolyse von 1,2-Dioxetanen

Peter Lechtken

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 23. Dezember 1975

Die Thermolyse der 1,2-Dioxetane 1–4 wird bei linear steigender Temperatur anhand der Chemilumineszenz verfolgt. Die erhaltenen Kurven für die Emissionsintensität  $I$  als Funktion der Temperatur  $T$  werden mit aus der Differential-Thermo-Analyse bekannten Abhängigkeiten verglichen und nach ähnlichen Verfahren ausgewertet. Durch diese Arbeitsweise wurde festgestellt, daß unter den angewandten Bedingungen die Quantenausbeute der Chemilumineszenz  $\Phi^*$  bei 1–4 keine Funktion der Temperatur ist.

### Application of Non-Isothermal Kinetics to Chemiluminescent Systems. Thermolysis of 1,2-Dioxetanes

The thermolysis of the 1,2-dioxetanes 1–4 is monitored by their chemiluminescence emission under the condition of a linear temperature-rise. The dependence of emission intensity  $I$  on temperature  $T$  is compared with known functions in differential-thermal-analysis and is evaluated by similar methods. With this technique it was shown that in the case of the dioxetanes 1–4 the quantum yield of chemiluminescence  $\Phi^*$  is not a function of temperature under the applied conditions.

Bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter der Thermolyse von 1,2-Dioxetanen<sup>1–3)</sup> beobachtet man Abweichungen von einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, Veränderung der Halbwertszeit mit der Konzentration und schlechte Reproduzierbarkeit. Dies wird durch autokatalytische Prozesse<sup>4,5)</sup> sowie durch Schwermetallkatalyse<sup>6)</sup> verursacht. Zudem können bei der Synthese entstehende, nur schwer zu entfernende Begleitstoffe (Alkohole, Olefine und Halogenide) die Meßwerte verfälschen.

Es ist daher von Vorteil, mit sehr geringen Konzentrationen an 1,2-Dioxetanen zu arbeiten. Dadurch wird die Konzentration an unvermeidbaren Verunreinigungen gering und gleichzeitig der monomolekulare Zerfall schnell gegenüber bimolekularen Störreaktionen. Zur genauen Bestimmung sehr geringer Konzentrationen an Dioxetan ( $\approx 10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  M) wird die Chemilumi-

<sup>1)</sup> W. H. Richardson, F. C. Montgomery, P. Slusser und M. B. Yelvington, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2819 (1975).

<sup>2)</sup> N. J. Turro und P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 264 (1973).

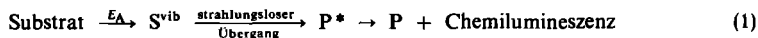
<sup>3)</sup> W. H. Richardson, F. C. Montgomery, M. B. Yelvington und H. E. O'Neal, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7525 (1974), und dort zit. Literatur.

<sup>4)</sup> P. Lechtken und H.-C. Steimetzner, Chem. Ber. **108**, 3159 (1975).

<sup>5)</sup> P. Lechtken, A. Yekta und N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3027 (1973).

<sup>6)</sup> P. D. Bartlett, A. L. Baumstark und M. E. Landis, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5557 (1974).

neszenz herangezogen, die den thermischen Zerfall dieser Verbindungen begleitet<sup>7-9)</sup>. Die Chemilumineszenz entsteht durch Übergang des vibrationsangeregten Substrats  $S^{vib}$  in elektronisch angeregtes Produkt  $P^*$  mit nachfolgender Fluoreszenz.



Die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der erwähnten Vorgänge legt es nahe, das Problem unter kontrolliert-nicht-isothermen Bedingungen anzugehen.

Die wichtigsten Anwendungsbereiche der nicht-isothermen Kinetik sind die Differential-Thermoanalyse (DTA)<sup>10)</sup>, die Thermogravimetrie (DTG)<sup>11)</sup> und die Untersuchung der „Glow-Kurven“<sup>12)</sup> durch Messung der Thermolumineszenz (TL). Durch die Arbeiten zur Analyse von DTA-Kurven von Koch<sup>13-15)</sup>, und über nicht-isotherme Reaktionskinetik von Jüntgen und van Heek<sup>16)</sup> sowie anderer Autoren<sup>17)</sup> stehen Formalismen zur kinetischen Analyse bei linear steigender Temperatur bereits zur Verfügung. Durch Messung der pro Zeiteinheit emittierten Photonen statt z. B. der Reaktionswärme sollte sich diese Methode auf die reaktionskinetische Analyse chemilumineszenter Systeme übertragen lassen. Gegenüber der isothermen Arbeitsweise bietet das folgende Vorteile:

1. Die vielfältigen Erfahrungen und Berechnungen aus dem DTA-Gebiet lassen sich direkt nutzbar machen.
2. Der Reaktionsverlauf kann vom ersten nachweisbaren Beginn ab bei niedrigen Temperaturen ( $d[x]/dt \approx 0$ ) bis zur vollständigen Zersetzung punktuell und kontinuierlich erfaßt werden.
3. Störungen des Anfangsverlaufs durch noch nicht erfolgte Durchmischung und Temperierung werden bei dieser Methode vermieden. Der einheitliche Verlauf einer Reaktion läßt sich so besser kontrollieren als allein über die Reaktionsordnung.
4. Gleichzeitig ablaufende Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien lassen sich getrennt erfassen.
5. Die Analyse ist mit sehr verdünnten Proben durchführbar. (Die Konzentration an Dioxetan liegt zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-6}$  mol/Liter, je nach Chemilumineszenzvermögen und Empfindlichkeit der Apparatur<sup>18)</sup>). Entsprechend gering bleibt die Konzentration an Verunreinigungen, die mit der Probe eingeschleppt werden oder sich während der Reaktion bilden.

<sup>7)</sup> K. R. Kopecky und C. Mumford, Can. J. Chem. 47, 709 (1969).

<sup>8)</sup> N. J. Turro und P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2886 (1972); Pure Appl. Chem. 33, 363 (1973).

<sup>9)</sup> E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins und E. J. Breaux, Angew. Chem. 86, 292 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 229 (1974).

<sup>10)</sup> D. Schultze, Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

<sup>11)</sup> C. Keattch, An Introduction to Thermogravimetry, Heyden & Son, London 1969.

<sup>12)</sup> M. Schön, Tech.-Wiss. Abh. Osram Ges. 6, 49 (1953); 7, 175 (1958).

<sup>13)</sup> E. Koch, J. Therm. Anal. 6, 483 (1974); Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 4<sup>th</sup> Budapest 1, 411 (1975).

<sup>14)</sup> E. Koch, Chem. Ing. Tech. 37, 1004 (1965).

<sup>15)</sup> E. Koch, Angew. Chem. 85, 381 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 381 (1973); dort weitere Literatur.

<sup>16)</sup> H. Jüntgen und K. H. van Heek, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 601 (1969/1970). Weitere Literatur dort.

<sup>17)</sup> R. C. Mackenzie, Differential Thermal Analysis, Vol. 1 und Vol. 2, Academic Press, London 1970 und 1972.

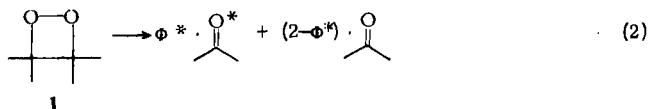
<sup>18)</sup> Die Empfindlichkeitsgrenze ist ein apparatives Problem. Bei Verwendung eines Hitachi-Perkin-Elmer-Spectrofluorimeters MPF-3L mit einem R 106 UH Photomultiplier liegen die Grenzen im angegebenen Bereich.

6. Kurze Analysenzeiten bringen geringe Anforderungen an die thermische Belastbarkeit des Untersuchungsgeräts mit sich<sup>19)</sup>. Es erübrigt sich, bei einer Vielzahl von Temperaturen isotherm zu arbeiten.

Natürlich ist die im folgenden beschriebene Anwendung der nicht-isothermen Kinetik nicht auf die Untersuchung von 1,2-Dioxetanen beschränkt, sondern kann auf viele chemilumineszente Systeme verallgemeinert werden.

## Methode

Die Emissionsintensität  $I$  des chemilumineszenten Dioxetanzerfalls ist gegeben durch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Thermolyse, die Ausbeute an angeregten Zuständen  $\Phi^*$  und die Quantenausbeute der Emission  $\Phi^E$  nach:



$$I = \Phi^* \cdot \Phi^E \cdot k [1] \quad (3)$$

Hierbei kann man  $\Phi^*$  sowie  $\Phi^E$  (unter unseren Bedingungen – erhöhte Temperatur, Lösung, Gegenwart von Sauerstoff – ist nur Fluoreszenz beobachtbar) bei einer bestimmten Temperatur als konstant betrachten. Man erhält für die Intensität  $I_t$  zur Zeit  $t$ :

$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad (4)$$

Die Gesamtmenge an chemilumineszenten Spaltungen ist proportional der Fläche  $F$  unter dieser Abklingkurve, dem Produkt aus der Anfangsintensität  $I_0$  und der Abklingdauer  $\tau$ . Ebenso läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aus  $I_0$  und  $F$  bestimmen (Gl. 6).

$$F = I_0 \int_0^\infty e^{-kt} dt = \frac{I_0}{k} = I_0 \cdot \tau \text{ [Photonen]} \quad (5)$$

$$k = \frac{I_0}{F} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (6)$$

Diesen Zusammenhang nutzt auch die nicht-isotherme kinetische Untersuchung. Unter der Voraussetzung  $d\Phi^E/dT = 0$ , die für Carbonylverbindungen im betrachteten Temperaturintervall  $\Delta T \approx 60 \text{ K}$  wohl erfüllt ist<sup>20)</sup>, erhält man wie bei isothermer Reaktionsführung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  aus der jeweiligen Temperatur  $T = \vartheta$  und der Restfläche  $F_\vartheta$  unter der Kurve, die bei linearer Temperaturerhöhung die bekannte Form der DTA-Kurven hat<sup>13, 15)</sup> (Gl. 7 und Abb. 1). Eine lineare Temperatursteigerung ist jedoch keine notwendige Bedingung<sup>21)</sup>.

$$k_\vartheta = \left( \frac{I}{F} \right)_\vartheta \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (7)$$

<sup>19)</sup> Selbst Spitzentemperaturen von 200°C können kurzzeitig in der Meßzelle ohne Schaden für das Gerät erzeugt werden.

<sup>20)</sup> G. G. Guilbault, Practical Fluorescence, Marcel Dekker, New York 1973.

<sup>21)</sup> In Thermolumineszenzmessungen sind hyperbolische Heizraten erfolgreich verwendet worden: A. Vollmer, Z. Angew. Phys. 15, 161 (1963).

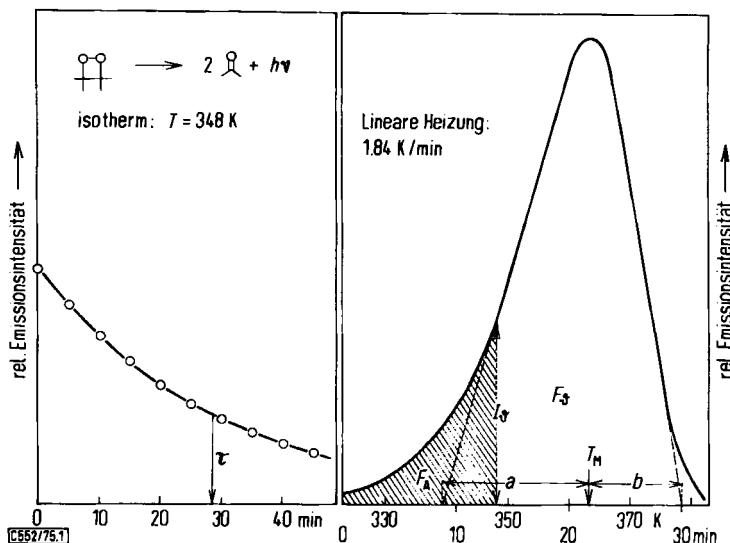


Abb. 1. Thermolyse des Tetramethyl-1,2-dioxetans (1) isotherm (348 K) und bei steigender Temperatur (320–380 K, 1.84 K/min).  $I_s$  = Chemilumineszenzintensität bei der Temperatur  $T = 9$ ;  $F_s$  = Restfläche;  $F_A + F_s$  = Gesamtfläche, proportional der Gesamtausbeute an emittierenden Spezies;  $T_M$  = Temperatur am Maximum,  $a, b$  = Achsenabschnitte zur Bestimmung des Formindex  $S = b/a$

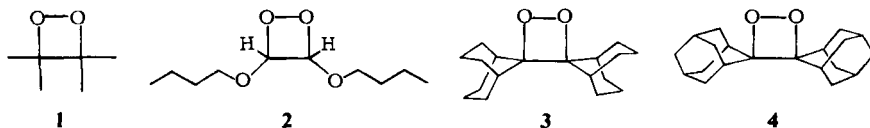
Die Messungen sind besser vergleichbar, wenn man die beobachtete Intensität  $I$  direkt gegen die Temperatur aufträgt. Bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit  $m$  [K/min] findet man so das Maximum der Leuchtintensität bei höheren Temperaturen, wenn man zu stabileren Verbindungen übergeht (z. B. von 2 zu 4). Die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  ergibt sich nach Gl. (8) zu:

$$k_3 = \left( \frac{I}{F'} \right)_9 \cdot m \text{ [s}^{-1}\text{]}; \quad F': [\text{Photonen} \cdot \text{Grad}] \quad (8)$$

## Ergebnis und Diskussion

### a) Lineare Temperaturerhöhung

Vergleiche der Einzelmessungen und ihre mathematische Beschreibung<sup>16)</sup> sind bei linearer Temperaturerhöhung einfacher möglich als bei willkürlicher Temperaturänderung. Zu den folgenden Versuchen wurden deshalb Heizraten zwischen 0.5 K/min und 3 K/min gewählt.



Um die Anwendungsbreite dieser Methode zu erproben, wurde die Thermolyse der Dioxetane 1–4 untersucht. Wegen ihrer recht unterschiedlichen Stabilität wurde dabei ein Temperaturbereich zwischen 280 und 480 K durchfahren.

Als Solvens diente Decalin (bis 400 K) und Dibutylphthalat (bis 480 K). Sättigung mit Sauerstoff bei Raumtemperatur hilft dabei, autokatalytische Zersetzung zu verhindern. Man erhält die Emission so als reine Fluoreszenz. Die Singulettlebensdauer  $\tau_F$  der Carbonylbruchstücke ist unter diesen Bedingungen sehr kurz ( $\approx 10^{-9}$  s), so daß ihre Fluoreszenzquantenausbeute im jeweils maßgebenden Temperaturintervall  $\Delta T \approx 60$  K als temperaturkonstant anzusehen ist<sup>20)</sup>.

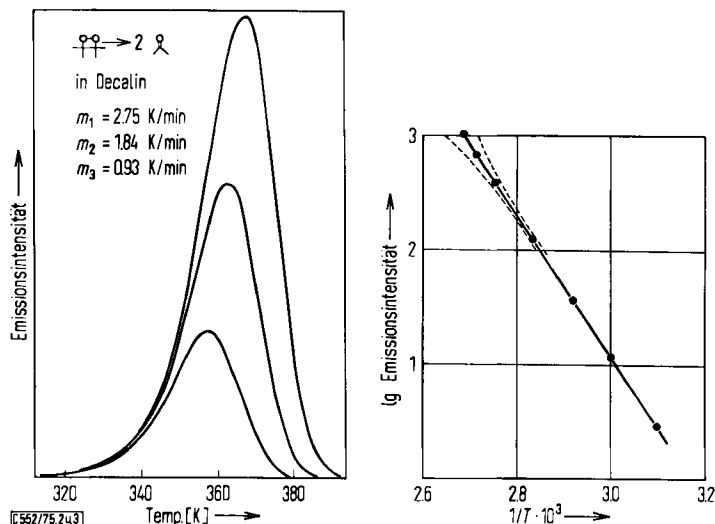


Abb. 2 (links). Thermolyse einer  $10^{-3}$  M Lösung von 1 in Decalin bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten  $m$  ( $m_1 = 2.75$  K/min,  $T_M = 368$  K;  $m_2 = 1.84$  K/min,  $T_M = 363$  K;  $m_3 = 0.93$  K/min,  $T_M = 358$  K)

Abb. 3 (rechts). Korrigierte Emissionsintensitäten als Funktion von  $1/T$ .  
---- mögliche Abweichungen im Falle  $\Phi^* = f(T)$

Abb. 2 zeigt den Intensitätsverlauf bei drei Aufheizgeschwindigkeiten für Tetramethyl-1,2-dioxetan (1). Zu Beginn (bei noch geringem Umsatz) ist der Verlauf für alle Heizraten gleich, die Intensität steigt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, also etwa exponentiell mit der Zeit bzw. Temperatur. Schnellere Aufheizung verschiebt die Maxima zu höheren Temperaturen. Aus dieser Verschiebung  $\Delta T_M$  und aus dem Umsatz am Maximum lassen sich sofort Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung bestimmen<sup>22)</sup>. Diese Verfahren sind jedoch nicht von gleicher Genauigkeit wie Auswertungsmethoden, die den gesamten Kurvenverlauf einbeziehen. Dazu wurden aus jeder Anstiegsflanke acht Werte für  $k$  bei verschiedenen Temperaturen nach Gl. (8) bestimmt. Aus der graphischen Darstellung  $\lg k$  gegen  $1/T$  wurden so die Aktivierungsparameter in Tab. 1 gewonnen.

Normiert man die Flächen auf gleiche Heizraten  $m$  [K/min] und gleiche Einwaage, so ergeben sich gleiche Flächeninhalte. Aus den Achsenabschnitten  $a$  und  $b$  (siehe Abb. 1) läßt sich der Formindex  $S = b/a$  entnehmen und damit der Reaktionstyp ermit-

<sup>22)</sup> H. H. Horowitz und G. Metzger, *Traces Anal. Chem.* **35**, 1464 (1963).

teln<sup>13-15, 23)</sup>. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die Zersetzungsreaktionen der Verbindungen 5 und 6 mit aufgeführt.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Thermolyse der Dioxetane 1–4

Dioxetan <sup>a)</sup>	Lösungsmittel	$E_A$ (kcal/mol)	lg A
1	Decalin	$27.3 \pm 0.5$	13.9
2 <sup>b)</sup>	Decalin	$20.0 \pm 0.5$	10.3
3	Dibutylphthalat	$35.6 \pm 0.5$	14.8
4	Dibutylphthalat	$35.2 \pm 0.5$	14.2
1 <sup>c)</sup>	Cyclohexan	$27.0 \pm 0.5$	13.7

<sup>a)</sup> [Dioxetan] =  $2 \times 10^{-3}$  M.

<sup>b)</sup> Indirekte Chemilumineszenz mit  $2 \times 10^{-3}$  M 9,10-Diphenylanthracen als Fluoreszenzverstärker. Anfangs-Aktivierungsenergie, gültig für das instabilere *cis*-Isomere.

<sup>c)</sup> Isotherm gewonnener Literaturwert<sup>2, 24)</sup>.

Tab. 2. Vergleich der Kurvenparameter der Chemilumineszenzmessung mit Werten, die für DTA-Kurven charakteristisch sind

Verbindung	Formindex $S$	Reaktionstyp- <sup>a)</sup> index $M$	Anfangs- temperatur <sup>b)</sup> $T_0$ (K)	Temperatur am Maximum $T_M$ (K)
1	0.67	$4.5 \times 10^{-3}$	316	368 <sup>c)</sup>
2	0.67	$4.5 \times 10^{-3}$	286	339 <sup>d)</sup>
3	0.63	$4.4 \times 10^{-3}$	392	452 <sup>e)</sup>
4	0.62	$4.4 \times 10^{-3}$	399	461 <sup>e)</sup>
5	0.69	$4.0 \times 10^{-3}$	245	269 <sup>e)</sup>
6	0.71	$3.9 \times 10^{-3}$	304	336 <sup>e)</sup>

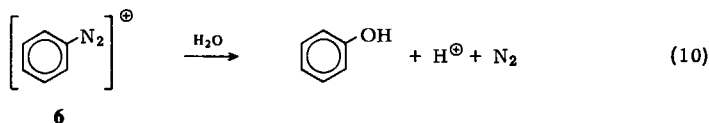
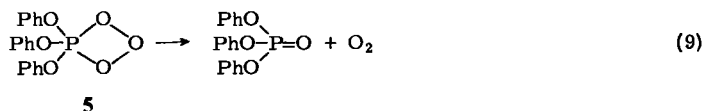
<sup>a)</sup> Vgl. l.c.<sup>13)</sup>.

<sup>b)</sup> Errechnet für  $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

<sup>c)</sup> Heizrate  $m = 2.75 \text{ K/min.}$

<sup>d)</sup> Heizrate  $m = 1.9 \text{ K/min.}$

<sup>e)</sup> Heizrate  $m = 1.5 \text{ K/min.}$



Die Messungen stimmen qualitativ und quantitativ gut mit Literaturwerten aus DTA-Kurven<sup>13, 15)</sup> und bisherigen Messungen am Dioxetan<sup>2, 24)</sup> 1 überein.

<sup>23)</sup> H. E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).

<sup>24)</sup> H.-C. Steinmetzer, A. Yekta und N. J. Turro, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 282 (1974).

### b) Halbisothermes Verfahren

Um zumindest eine Zerfallsgeschwindigkeit direkt aus der Emissionskurve entnehmen zu können und so die Reaktionsordnung unabhängig nachprüfen zu können, verbindet man die Vorteile des isothermen und des nichtisothermen Arbeitens. Abb. 4 zeigt die Emissionskurve des Dioxetans **1** zunächst bei linearer Aufheizung bis zu  $T = 348$  K, dann die Abklingkurve unter isothermen Bedingungen. Die daraus gewonnenen Werte  $E_A = 27.3$  kcal/mol,  $\lg A = 13.9$ , stimmen gut mit obigen Werten überein.

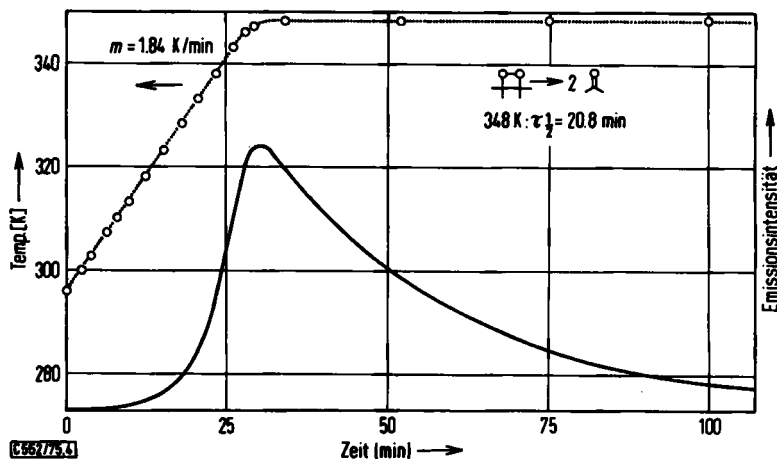


Abb. 4. Halbisotherme Thermolyse einer  $5 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von **1** in Decalin (.....) Lineare Aufheizung mit 1.84 K/min bis 348 K. (——) Emissionsintensität

### Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an angeregten Zuständen

Da der Übergangszustand der Dioxetane **1** und **2** nur wenige kcal über der Singulett-Anregungsenergie der Carbonylbruchstücke liegt<sup>25)</sup> und im Falle von dialkoxy-substituierten 1,2-Dioxetanen wie **2** sogar ein starker Einfluß der Kettenlänge des Alkoxyrestes auf die Anregungsausbeute  $\Phi^*$  gefunden wurde<sup>26)</sup>, sollte geklärt werden, ob  $\Phi^*$  etwa temperaturabhängig ist. Besonderes Interesse gewinnt diese Untersuchung auch in Hinblick auf die Wellenlängenabhängigkeit der Anregungsausbeute  $\Phi^*$  bei der Photolyse<sup>4)</sup> von **2**.

Dazu wurde aus Abb. 2 die Intensität bei der jeweiligen Temperatur entnommen und für den bereits stattgefundenen Umsatz korrigiert. Bei hoher Aufheizrate kann dabei ein Temperaturbereich von  $\Delta T \approx 60$  K sehr genau erfaßt werden. Da nach (3) die Intensität  $I$  von  $\Phi^*$  abhängt, sollte ein Gang von  $\Phi^*$  mit der Temperatur zu einem Abweichen der experimentellen Chemilumineszenzintensität vom theoretischen Wert führen, der aus den reaktionskinetischen Daten bei niedriger Temperatur im Arrhenius-Diagramm (Abb. 3) extrapoliert werden kann.

<sup>25)</sup> P. Lechtken und G. Höhne, Angew. Chem. **85**, 822 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 772 (1973).

<sup>26)</sup> P. Lechtken, G. Rauscher und G. Hesse, noch unveröffentlicht.

Die Abweichung in Abb. 3 liegt jedoch mit  $< 3\%$  innerhalb des Meßfehlers. Aus der Steigung der Arrhenius-Geraden erhält man die Aktivierungsenergie  $E_A = 27.8$  kcal/mol für 1 und 20.1 kcal/mol für 2 in Übereinstimmung mit den Meßwerten in Tab. 1. Da auch die Flächen unter mit verschiedener Heizrate gemessenen Kurven eine Abweichung von  $< 5\%$  aufweisen, muß geschlossen werden, daß zumindest im betrachteten Temperaturintervall die Anregungsausbeute nicht von der Temperatur abhängt. Dies bedeutet, daß der Übergang  $S^{vib} \rightarrow P^*$  gemäß Gl. (1) erst nach Erreichen des Energiemaximums stattfindet.

### Kurze Fehlerbetrachtung

In die Berechnung der Aktivierungsparameter gehen die Intensität, die Temperatur und die Aufheizgeschwindigkeit ein. Die Fehler der Intensitätsmessung und der graphisch bestimmten Heizgeschwindigkeit liegen bei  $\pm 2\%$ . Die Temperaturmessung erfolgte auf 0.1 K genau. Die Verwendung von 1-cm-Küvetten, die notwendigerweise nach einer Seite hin offen sein müssen, birgt jedoch eine Fehlerquelle in sich, zumal die Chemilumineszenzintensität bevorzugt an der (etwas kälteren) offenen Außenseite der Küvette gemessen wird. Trotz der guten Reproduzierbarkeit ( $\pm 0.3$  kcal/mol) dürften die Meßwerte geringfügig zu hoch liegen. Dies wurde durch Angabe der Fehlerbreite als  $\pm 0.5$  kcal/mol kompensiert.

Herrn Dr. E. Koch und Herrn Dr. G. Höhne danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch eine Sachbeihilfe.

### Experimenteller Teil

**Tetramethyl-1,2-dioxetan (1):** Hergestellt aus 2-Brom-2,3-dimethyl-3-hydroperoxybutan nach l. c.<sup>4)</sup> und als  $10^{-3}$  M Lösung in absol. Decalin bei  $-20^\circ\text{C}$  aufbewahrt.

#### 3,4-Dibutoxy-1,2-dioxetan (2)

a) **1,2-Dibutoxy-1,2-dichloräthan:** Nach Baganz und Domaschke<sup>27)</sup> aus 120 g trockenem polymerem Glyoxal, 295 g n-Butanol (absol.) und 300 ml Thionylchlorid. Ausb. 250 g (61%).

b) **1,2-Dibutoxyäthylen:** Die Enthaloxygenierung des Vorprodukts gelang nach Baganz et al.<sup>28)</sup> mit Magnesium in THF. Die Verwendung von Natrium brachte in unserem Fall jedoch höhere Ausbeuten<sup>26)</sup>. So erhält man aus 121.6 g (0.50 mol) 1,2-Dibutoxy-1,2-dichloräthan und 23 g (1.0 mol) Natrium in 100 ml absol. THF 76 g Dibutoxyäthylen (61%). Sdp.  $38 - 39^\circ\text{C}/0.02$  Torr, nach gaschromatographischer Analyse ein 1:1-Gemisch der cis- und trans-Verbindung.

c) **Dioxetan 2:** 1.72 g (10 mmol) 1,2-Dibutoxyäthylen in 10 ml Aceton werden nach Zugabe von 10 mg Bengalrosa in einem leichten Sauerstoffstrom bei  $-40$  bis  $-50^\circ\text{C}$  bestrahlt. Dazu tauchen Bestrahlungsgefäß und die mit einem Kühlmantel versehene Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau) in eine 10proz. Lösung von Benzil in Methanol/Aceton ein, die mit Trockeneis gekühlt wird. Man bestrahlt, bis gaschromatographisch (2 m, 3% SE 30 auf Chromosorb, FID) kein Olefin mehr nachzuweisen ist. (Dafür erhält man nun das Signal des Ameisensäure-butylesters, der durch thermische Zersetzung aus dem Dioxetan entsteht.) Man verdünnt mit 15 ml Pentan ( $\text{CCl}_4$ ) und wäscht mehrfach mit einer auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von Wasser/Methanol (1:1), die 0.01% EDTA enthält, und die mit Natronlauge auf pH 8–9 eingestellt wurde. Man

<sup>27)</sup> H. Baganz und L. Domaschke, Chem. Ber. 91, 2405 (1958).

<sup>28)</sup> H. Baganz, K. Praefcke und J. Rost, Chem. Ber. 96, 2657 (1963).



erhält so eine blaßgelbe Lösung des Dioxetans in Pentan ( $\text{CCl}_4$ ). Ausb. (jodometrisch bestimmt) 65%. Stabil beim Aufbewahren unter Trockeneis. Durch Abziehen i. Ölvak. bei  $-20^\circ\text{C}$  kann Pentan durch andere Lösungsmittel ersetzt werden.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS intern, Jeol C 60 H):  $\tau = 4.05$  (s, cis); 4.35 (s, trans); 6.2–6.4 (m); 9.05 (t).

*Dispiro(bicyclo[3.3.1]nonan-9,3'-[1,2]dioxetan-4',9''-bicyclo[3.3.1]nonan)* (3)<sup>29)</sup>: 244 mg (1.0 mmol) 9,9'-Bi(bicyclo[3.3.1]nonyliden)<sup>29)</sup> werden in 30 ml trockenem Methylenchlorid zusammen mit 10 mg Methylenblau bei  $5^\circ\text{C}$  photooxidiert (2 Tauchlampen TQ 150, Original Hanau, die in eine 1 proz.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung tauchen). Man kontrolliert den Umsatz gaschromatographisch (2 m, 3% SE 30 auf Chromosorb) und bricht ab, wenn alles Bi(bicyclononyliden) verbraucht ist. Die Reaktionslösung wird durch 300 mg Aktivkohle entfärbt, im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp.  $138^\circ\text{C}$  auf dem vorgeheizten Block (Lit.<sup>29)</sup>:  $138^\circ\text{C}$ ), Ausb. 230 mg (83%). — MS:  $m/e = 276, 242, 138$ .

*Dispiro(adamantan-2,3'-[1,2]dioxetan-4',2''-adamantan)* (4)<sup>4,30)</sup>: Aus 1.34 g (5.0 mmol) Biadamantyliden<sup>31)</sup> wurden nach vorstehender Vorschrift 1.2 g (80%) Dioxetan 4 erhalten, Schmp.  $164^\circ\text{C}$  (auf dem vorgeheizten Block).

**Chemilumineszenzmessung:** Das verwendete Hitachi-Perkin-Elmer Spektrofluorimeter MPF-3L war mit einem thermostatisierbaren Küvettenhalter ausgestattet (bis  $110^\circ\text{C}$ ). Für höhere Temperaturen wurde ein Küvettenhalter konstruiert, der aus einem Aluminiumblock mit elektrischer Heizung und Asbestisolation bestand. Zur Regelung wurde ein Thermostat Lauda 4 RD mit Programmgeber verwendet. Die Temperatur wurde in der Meß-Küvette bzw. in der Nachbarküvette gemessen. Die Heizrate wurde graphisch ermittelt, die Abweichung von der Linearität war  $<0.3^\circ\text{C}$ .

**Auswertung:** Zur Aufzeichnung der Chemilumineszenzkurven wurde mit einer Bandbreite von 40 nm am Emissionsmaximum der Carbonylbruchstücke ( $\approx 400$  nm) gemessen. Man erhält so direkt den Verlauf der Intensität mit der Temperatur bzw. Zeit. Alle Kurven wurden auf eine Temperaturskala übertragen und die Flächen durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt. Aus jedem Diagramm wurden 6–10  $k$ -Werte bei verschiedenen Temperaturen (Temperaturintervall  $\Delta T \approx 60$  K) entnommen und daraus wie üblich die Aktivierungsparameter bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten war besser als  $\pm 10\%$ .

<sup>29)</sup> Das Dioxetan 3 wurde inzwischen in anderem Zusammenhang auch von H. Keul erhalten: Chem. Ber. **108**, 1198, 1207 (1975).

<sup>30)</sup> J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam, Tetrahedron Lett. **1972**, 169.

<sup>31)</sup> P. D. Bartlett und M. S. Ho, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 627 (1974).