

Fluoreszenz-Untersuchungen an styrylsubstituierten Benzolen

Herbert Meier*^a, Rudolf Zertani^a, Klaus Noller^a, Dieter Oelkrug^b
und Gert Krabichler^b

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz^a,
J.-J. Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz, und

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^b,
Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 29. November 1985

Die Fluoreszenz-Abklingzeiten der stilbenartigen Verbindungen **1–4** zeigen, daß die mittleren Lebensdauern dieser Moleküle im elektronisch angeregten Singulettzustand um rund zwei Zehnerpotenzen höher sind als bei *trans*-Stilben selbst. Anhand von UV-Absorptions- und Anregungsspektren wird das auf einen neu gefundenen S_1 -Zustand zurückgeführt, der einem verbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ auf der langwelligen Seite der intensiven Absorption entspricht.

Investigations on the Fluorescence of Styryl-substituted Benzenes

Fluorescence decay measurements of the stilbene-like compounds **1–4** demonstrate that the average lifetimes of these molecules in the electronically excited singlet state are about 10^2 times higher than for *trans*-stilbene itself. According to UV absorption and excitation spectra this is due to a new S_1 state, which corresponds to a forbidden $S_0 \rightarrow S_1$ transition on the long-wavelength edge of the intense absorption.

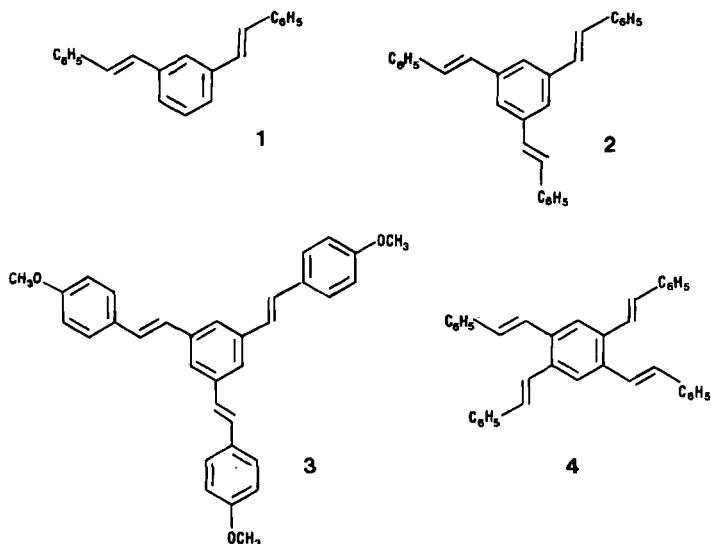
Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die Feststellung, daß bei bestimmten mehrfach styrylsubstituierten Benzolen mit *all-trans*-Konfiguration Photodimerisierungen bis zu Konzentrationen unter 10^{-3} mol/l möglich sind^{1,2)}. Bei dem Grundkörper dieser Reihe, dem Stilben-Molekül, reicht die Lebensdauer τ im ersten angeregten Singulettzustand S_1 nicht aus, um bei so kleinen Konzentrationen durch Diffusion zu einem *trans*-Stilben-Molekül im Grundzustand S_0 zu kommen; Konzentrationslöschung der Fluoreszenz und Photodimerisierung kommen vorher zum Erliegen^{3,4)}. In Tab. 1 sind für verschiedene Konzentrationen der mittlere Molekülabstand $\bar{A}x$ und die nach der Smoluchowski-Gleichung⁵⁾ dafür notwendige Diffusionszeit $\bar{\Delta}t = \bar{A}x^2/2D$ angegeben.

Tab. 1. Mittlerer Molekülabstand $\bar{A}x$ und mittlere Zeitdauer $\bar{\Delta}t$ für die Stoßkomplex-Bildung in Abhängigkeit von der Konzentration (Diffusionskoeffizient $D = 10^{-5}$ cm²/s)

c [mol/l]	1	0.1	0.01	0.001	0.0005	0.0001
$\bar{A}x$ [Å]	11.8	25.5	55.0	118.4	149.2	255.2
$\bar{\Delta}t$ [ns]	0.7	3.3	15.1	70.1	111.3	325.5

$\tau = \bar{\Delta t}$ stellt keine absolute Grenze für die Photoreaktivität dar, da ein gewisser Anteil der angeregten Moleküle eine kleinere Diffusionsstrecke als $\bar{\Delta x}$ zurückzulegen hat; man kann jedoch davon ausgehen, daß bei $\tau < \bar{\Delta t}$ die Wahrscheinlichkeit der Reaktion rasch abnimmt.

Mit Hilfe von Fluoreszenzabklingkurven haben wir nun an einer Single-Photon-Counting-Apparatur die mittleren Lebensdauern $\bar{\tau}$ der Verbindungen 1–4 bestimmt.



Tab. 2. Fluoreszenzmessungen von (E,E)-1,3-Distyrylbenzol (1), (E,E,E)-1,3,5-Tristyrylbenzol (2), (E,E,E)-1,3,5-Tris[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (3) und 1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol (4) in 10^{-5} M Lösung

Verbindung	Zahl und statistische Verteilung der Rotameren	Meßbedingungen				Abklingkurve		
		Solvans	Temperatur [K]	Anregung λ [nm]	Emission λ [nm]	mittlere Fluoreszenz-Lebensdauer [präexponentieller Faktor]	$\bar{\tau}$ [ns]	A
1	3 (1:1:2)	Toluol	293	313	380	5.2	0.069	0.359
		n-Hexan	293	313	380	11.7	0.022	0.257
2	2 (2:6)	Toluol	293	297	412	5.0	0.122	0.610
		n-Hexan	293	297	384	8.4	0.032	0.269
3	2 (2:6)	Toluol	293	325	410	9.4	0.075	0.705
		n-Hexan	50	336	413	13.6	0.048	0.653
4	7 (1:1:2:2:2:4:4)	Toluol	293	330	440	8.3	0.116	0.963
		Toluol	293	330	440	16.4	0.121	1.984
		Toluol	293	330	440	43.6	0.045	1.962
		Toluol	293	330	440	10.2	0.185	1.887
		Toluol	293	330	440	27.4	0.029	0.795
		Toluol	293	330	440	7.8	0.121	0.944

Dabei ist zu beachten, daß 1–4 jeweils in unterschiedlichen Rotameren (vgl. Tab. 2) vorliegen können, deren elektronisch angeregte Singulettzustände möglicherweise in den Fluoreszenzlebensdauern etwas differieren. Bei signifikanten Unterschieden sollte die Abklingkurve nicht mehr monoexponentiell sein. Abb. 1 zeigt

zwei typische Beispiele für biexponentielle Abklingkurven, die bei 293 K aufgenommen wurden. Im Fall 3 (Abb. 1b) hat man tatsächlich auch mit zwei Rotameren zu rechnen, im Fall 1 (Abb. 1a) dagegen sogar mit drei Konformationen. Unterscheiden sich zwei Rotamere kaum in ihrem Fluoreszenzverhalten, oder ist die Population eines Rotameren aus sterischen Gründen gering, dann wird man zur Simulation der Abklingkurve weniger Exponentialfunktionen benötigen als der Rotamerenzahl entspricht. Ein extremes Beispiel in dieser Hinsicht ist 1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol (4), für das sieben Rotamere in Betracht kommen.

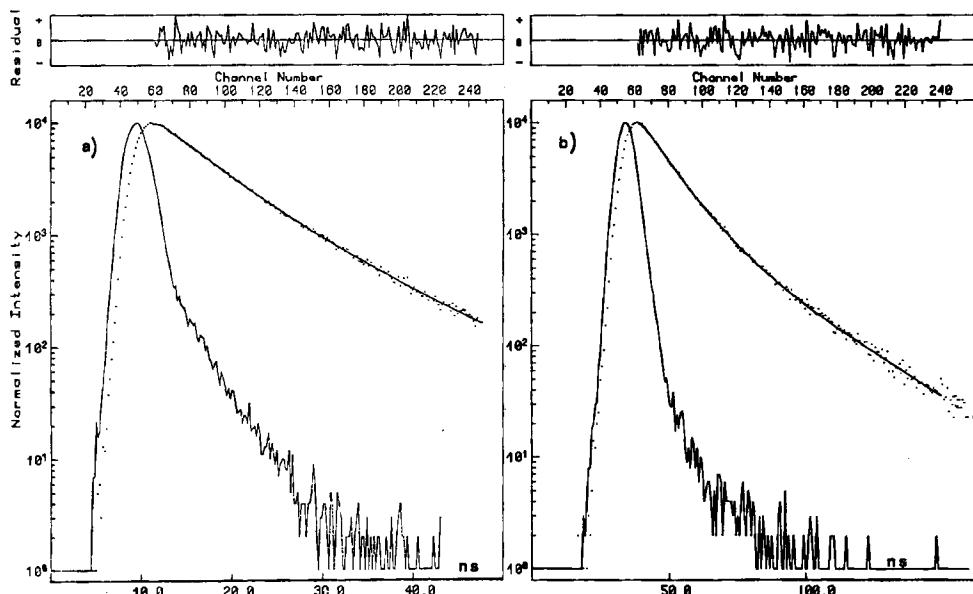


Abb. 1. Fluoreszenzabklingkurven: auf 10^4 Photonen normalisierte Intensität als Funktion der Abklingzeit.

- a) (E,E)-1,3-Bis(2-phenylethenyl)benzol (1) in Toluol bei 293 K (Anregung bei $\lambda = 313$ nm, Fluoreszenzmessung bei $\lambda = 380$ nm, 0.192 ns/Kanal, Fit von Kanal 60 bis 245, $\chi^2 = 1.011$)
 b) (E,E,E)-1,3,5-Tris[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (3) in *n*-Hexan bei 293 K (Anregung bei $\lambda = 325$ nm, Fluoreszenzmessung $\lambda = 410$ nm; 0.62 ns/Kanal, Fit von Kanal 62 bis 240, $\chi^2 = 1.017$)

Dieses Modell setzt voraus, daß die Fluoreszenz der einzelnen Rotameren unabhängig voneinander erfolgt. Würde sich im S_1 -Zustand eine neue Gleichgewichtslage zwischen den Rotameren einstellen, so sollte man in den Abklingfunktionen auch Glieder mit negativen präexponentiellen Faktoren A erwarten. Tab. 2 zeigt, daß negative A -Werte hier nicht gefunden werden.

Zur Desaktivierung der elektronisch angeregten Singulettzustände S_1 kommen eine Reihe von Prozessen in Betracht: Fluoreszenz (F), internal conversion (IC) zum Grundzustand, intersystem crossing (ISC) zum Triplett niveau, *cis-trans*-Iso-

merisierung (I) und der Quenchprozeß (Q) durch Stoß (Excimeren-Bildung) mit einem Grundzustandsmolekül des Substrats:

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_F[M^*] + k_{IC}[M^*] + k_{ISC}[M^*] + k_Q[M^*][M]$$

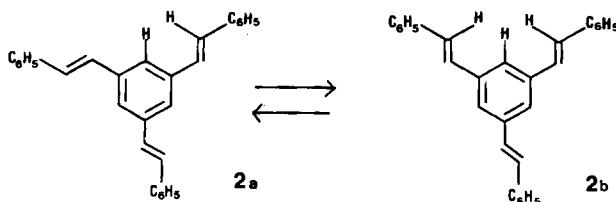
Die Fluoreszenzabklingkurven wurden in $\approx 10^{-5}$ M Lösung gemessen, wo $k_Q = 0$ gesetzt werden kann. Somit erhält man:

$$[M^*] = [M^*]_0 \cdot e^{-\frac{t}{\bar{\tau}}} \quad \text{mit} \quad \bar{\tau} = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}}$$

In den hier untersuchten Fällen ist dieser Ansatz für alle beteiligten Rotameren durchzuführen und aufzusummen. Für die Abklingfunktion der Fluoreszenz ergibt sich somit ein Ausdruck

$$A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\bar{\tau}_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\bar{\tau}_2}} + \dots$$

Die präexponentiellen Faktoren A haben keine unmittelbare Bedeutung; bei zwei fluoreszierenden Rotameren könnte jedoch A_1/A_2 oder noch besser der Quotient $A_1\bar{\tau}_1/A_2\bar{\tau}_2$ auf die Rotamerenverteilung schließen lassen. Der direkte Bezug zur Grundzustandspopulation ist jedoch nur unter sehr engen Voraussetzungen gegeben bei jeweils gleichen Übergangswahrscheinlichkeiten für Absorption und Fluoreszenz, bezogen auf die Zeiteinheit bzw. die mittlere Lebensdauer. Im konkreten Fall der styrylsubstituierten Benzole **1–4** sind die A -Werte der längerlebigen Rotameren im allgemeinen kleiner als die der Rotameren mit kürzerer mittlerer Lebensdauer. Die unterschiedliche sterische Hinderung sollte nicht nur Abweichungen von der statistischen Rotamerenpopulation (Tab. 2) bewirken, sondern sie sollte die Quantenausbeute der zur Fluoreszenz konkurrierenden *cis-trans*-Isomerisierung stark beeinflussen; in 1,3,5-Tristyrylbenzol wird das z. B. an **2b** deutlich. Die längere Lebensdauer kann dem ungünstigeren Rotameren **2b** zugeschrieben werden, das im Vergleich zu **2a** eine kleinere Konstante k_1 besitzt. Tab. 2 zeigt jedoch den großen Einfluß, den das Lösungsmittel und die Temperatur auf dieses System haben. Bei Raumtemperatur in *n*-Hexan sind die mittleren Fluoreszenz-Lebensdauern $\bar{\tau}$ so ähnlich, daß man mit einem monoexponentiellen Fit auskommt. (Eine biexponentielle Näherung liefert die $\bar{\tau}$ -Werte 6.3 und 8.9 ns.)



Die für 1–4 bei Raumtemperatur erhaltenen mittleren Lebensdauern liegen im Bereich von 5–28 ns, wobei in Toluol stets etwas größere Werte gefunden werden als in *n*-Hexan. *trans*-Stilben hat, gemessen nach drei verschiedenen Methoden, eine streng monoexponentiell abklingende Fluoreszenz; die mittlere Lebensdauer beträgt bei Raumtemperatur 80–130 ps^{6,7)}. Die Verbindungen 1–4 haben also eine um rund zwei Zehnerpotenzen längere Lebensdauer. Setzt man jedoch für $\bar{\Delta}t$ in Tab. 1 die $\bar{\tau}$ -Werte von Tab. 2 ein, dann sollte die Photodimerisierung bei Konzentrationen um 10^{-2} mol/l trotzdem zum Erliegen kommen. Zusätzlich zur gefundenen Erhöhung der Lebensdauer der S_1 -Zustände von 1–4 muß man also annehmen, daß die Photodimerisierung auch noch unterhalb von 10^{-2} M effizient aufrechterhalten wird von Molekülpaaaren S_0/S_1 mit $\tau(S_1) > \bar{\tau}(S_1)$ und von Molekülpaaaren S_0/S_1 , deren Abstand $\Delta x \leq \bar{\Delta}x$ ist. Zur Erklärung der gegenüber *trans*-Stilben um das ca. 100fache verlängerten Lebensdauer von 1–4 sind in Abb. 2 die UV-, Anregungs- und Fluoreszenzspektren von 1 und 2 wiedergegeben. Während die Temperatur einen relativ großen Einfluß auf die Fluoreszenz- und An-

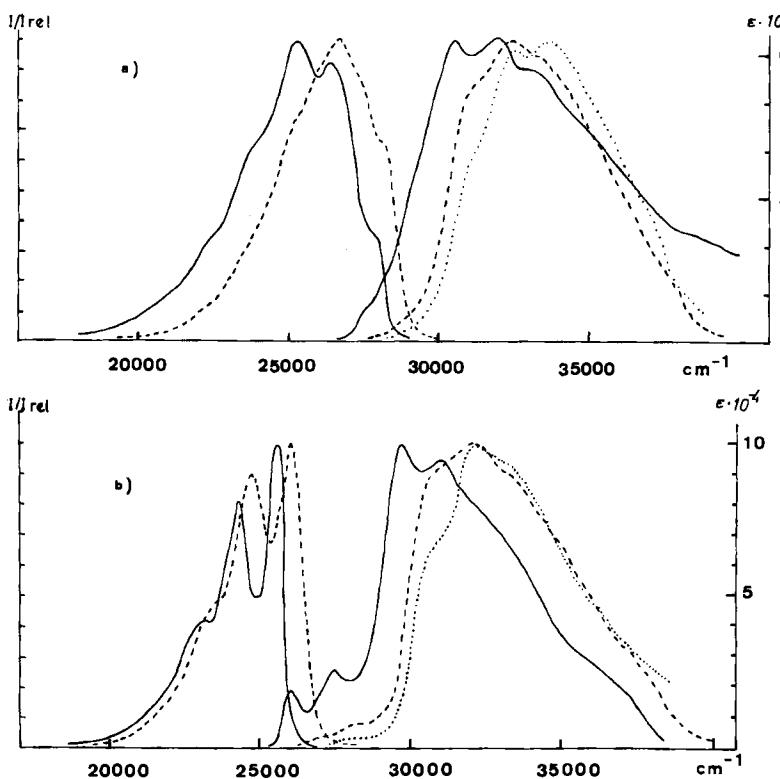


Abb. 2. Absorptions-, Anregungs- und Fluoreszenz-Spektren
a) von 1. Absorption in *n*-Hexan bei 293 K (····), Anregungs- und Fluoreszenzspektrum in *n*-Hexan bei 293 K (-----) und 77 K (—), b) von 2. Absorption in *n*-Hexan bei 293 K (····), Anregungs- und Fluoreszenzspektrum in *n*-Hexan bei 293 K (-----) und 50 K (—)

regungsspektren hat, ist die Wahl der Wellenlänge von geringer Bedeutung. Die Anregungsspektren wurden bei verschiedenen Emissionswellenzahlen (23000, 24000, 25000 cm^{-1}) und die Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenzahlen (27500, 29000, 31000 cm^{-1}) aufgenommen. Die Veränderungen der Bänder sind in all diesen Fällen gering. Es fällt jedoch auf, daß Anregungs- und Absorptionsspektren nicht zusammenfallen (Abb. 2). Ganz typisch und außerhalb jedes Meßfehlers ist in den Anregungsspektren die Anhebung der Schulter im langwelligen Bereich der intensiven Bande. Die verschiedenen Rotameren stimmen also weitgehend in ihren Absorptions- und Fluoreszenzbanden überein; sie unterscheiden sich jedoch offensichtlich stärker in den Fluoreszenzquantenausbeuten. Als Ursache kommt, wie bereits oben erwähnt, eine unterschiedliche Quantenausbeute für die konkurrierende Photodimerisierung in Betracht.

Im langwelligen Ausläufer der Absorptions- und Anregungsspektren (Abb. 2) erkennt man die schwach strukturierte Bande eines verbotenen Übergangs. Besonders deutlich wird das in der 50 K-Aufnahme des Anregungsspektrums von **2**. Da die Einstrahlung in diesem Bereich wieder zur selben Fluoreszenzbande führt, kann man davon ausgehen, daß dort der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang liegt. Denkt man sich die Intensität der Fluoreszenzbande auf diese Absorption normiert, so ist die Spiegelbildlichkeit von Absorption und Fluoreszenz gut erfüllt. Das Tiefstemperatur-Anregungsspektrum von **2** bringt also einen verbotenen Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ an den Tag, der für die Fluoreszenz und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für

Tab. 3. Lage der Bänder in den Anregungs- und Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen und Lösungsmitteln (Wellenzahlen \bar{v} in cm^{-1} , M = Maximum, S = Schulter)

Verbindung (Lösungsmittel)	Anregungsspektren			Fluoreszenzspektren		
	293 K	77 K	50 K	293 K	77 K	50 K
1 (Toluol)	30600 (M)	28200 (S)		26000 (M)	24700 (S)	
		30000 (S)		26800 (S)	26200 (M)	
		31400 (M)			27500 (S)	
		32400 (S)				
1 (n-Hexan)	31100 (S)		27500 (S)	26400 (M)		23800 (S)
	32400 (M)		28200 (S)	27500 (S)		25200 (M)
	33200 (S)		30400 (M)	28200 (S)		26200 (M)
			31800 (M)			27800 (S)
			33000 (S)			
2 (Toluol)	26300 (S)	26100 (M)		22800 (S)	21200 (S)	
	27600 (M)	26400 (M)		24400 (M)	22750 (M)	
	30000 (M)	29400 (S)		25600 (M)	24000 (M)	
	31100 (S)	31000 (M)			25460 (M)	
2 (n-Hexan)	26600 (S)		26000 (M)	23300 (S)		22900 (S)
	27000 (S)		27400 (M)	24600 (M)	24200 (M)	24200 (M)
	30400 (S)		29700 (M)	26000 (M)	25800 (M)	25500 (M)
	31800 (M)		31000 (M)			
	33000 (S)					
4 (Toluol)	27000 (S)	26700 (S)		21200 (M)	21600 (M)	
	29700 (M)	27400 (S)		22200 (M)	22600 (M)	
		28600 (M)				
3 (Toluol)	25800 (S)		25800 (M)	22600 (S)		22600 (S)
	29200 (S)		27200 (S)	23900 (M)		23800 (M)
	30000 (M)		28200 (M)	25200 (M)		25400 (M)
	34000 (S)		29800 (S)			
			34800 (S)			

die Photodimerisierung verantwortlich ist. Der kleinen Intensität dieser Bande entspricht die lange mittlere Lebensdauer der elektronisch angeregten Singulettzustände S_1 . Bei 1 und vielen anderen stilbenartigen Molekülen wird diese Bande schwer oder gar nicht entdeckt, weil sie von dem benachbarten, extrem intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verdeckt wird. In *trans*-Stilben selbst liegen die Anregungszustände S_n mit gleicher Symmetrie (A) wie der Grundzustand S_0 deutlich über dem S_1 -Zustand, der zur Symmetrierasse B gehört⁸⁾. Im Gegensatz zu dem in Absorption und Emission erlaubten Übergang $S_0 \rightleftharpoons S_1$ (A \rightleftharpoons B) sind die A \rightleftharpoons A-Übergänge symmetrieverboten. Die relative Lage der energetisch höheren A-Zustände ist für die *trans-cis*-Isomerisierung dennoch wichtig, da ihre Kopplung mit den B-Zuständen die Form der Energiehyperfläche entlang der Reaktionskoordinate entscheidend mitbestimmt. Bei Verlängerung der konjugierten Kette (1,ω-Diphenylpolyene) verschieben sich die angeregten A-Terme stärker bathochrom als die B-Terme. Auf diese Weise kann der S_1 -Zustand schließlich zur Symmetrierasse A gehören und eine lange natürliche Fluoreszenzlebensdauer besitzen. Als Beweis sei 1,6-Diphenyl-(*E,E,E*)-1,3,5-hexatrien mit $\tau \approx 30$ ns angeführt⁹⁾. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse offensichtlich bei den Polystyrylbenzolen.

Ein Überblick über die Lage der Banden in den Anregungs- und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur ist in Tab. 3 gegeben.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DU-6 und Zeiss DMR 10. — IR-Spektren: In KBr, Perkin-Elmer-Spektrometer 221 und 281 B und Beckman Acculab 4. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: In CDCl_3 , Geräte WH 90, WP 80, WM 400 und AM 400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Varian MAT 711 A. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

Anregungs- und Fluoreszenzspektren: Modifiziertes Spektralfluorimeter mit zwei Doppelmonochromatoren MM 12 der Firma Zeiss, Strahlungsquelle 450-W-Xenon-Hochdrucklampe XBO, Empfänger Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode) mit stabilisierter Hochspannung (1700 V) in Verbindung mit einem Heithley-Picoampèremeter 417 und einem Kompensationsschreiber.

Die *Fluoreszenzabklingkurven* wurden nach der zeitkorrelierten Single-Photon-Counting-Methode aufgenommen. Als gepulste Lichtquelle (Pulsbreite 2–3 ns) diente eine Wasserstoff gefüllte PRA-Nanosekunden-Lampe in Verbindung mit einem Jobin-Yvon-Monochromator ($f = 10$ cm). Die Detektion erfolgte über eine Spex Monochromator (Typ 1302) und einen Peltier-gekühlten RCA C 31034 Photomultiplier. Zur zeitkorrelierten Messung wurden elektronische Baugruppen der Fa. Ortec verwendet.

Die Anpassung der Meßkurven mit einer Summe von Exponentialfunktionen erfolgte mit einem Least-Square-Fit-Versfahren mit iterativer Reconvolution, die nach dem sog. Marquardt-Algorithmus durchgeführt wurde¹⁰⁾.

Die Meßproben wurden mit der „Gefrier-Pump-Tau-Technik“ vom gelösten Sauerstoff befreit und in (abgeschmolzenen) Quarzröhren untersucht.

Synthese von 1–4: Die Verbindungen 1–4 wurden nach der Siegrist-Reaktion¹¹⁾ hergestellt und gereinigt. Für die Ausbeute wirkt es sich günstig aus, wenn man das Azomethin nicht von vornherein zugibt, sondern gelöst in wasserfreiem DMF zu der 80–90°C heißen Lösung tropft.

Tab. 4. ^1H -NMR-Daten der styrylsubstituierten Benzole 1–4 (δ -Werte, in CDCl_3 , TMS int. Standard)

Verbindung	Zentraler Benzolring	Olefinische Doppelbindung	Äußere Benzolringe	OCH_3
1	7.64 (2-H, s) 7.42 (4,6-H, d) 7.35 (5-H, t)	7.13/7.16 (AB, $J = 16.5$ Hz)	7.54 (H_o , d) 7.37 (H_m , t) 7.26 (H_p , t)	–
2	7.56 (2,4,6-H, s)	7.15/7.20 (AB, $J = 16.8$ Hz)	7.55 (H_o , d) 7.38 (H_m , t) 7.27 (H_p , t)	–
3	7.47 (2,4,6-H, s)	7.04/7.08 (AB, $J = 16.3$ Hz)	6.91/7.48 (AA'BB')	3.83 (s)
4	7.80 (3,6-H, s)	7.09/7.47 (AB, $J = 16.0$ Hz)	7.55 (H_o , d) 7.37 (H_m , t) 7.28 (H_p , t)	–

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten der styrylsubstituierten Benzole 1–4 (δ -Werte, in CDCl_3 , TMS int. Standard)

Verbindung	Zentraler Benzolring	Olefinische Doppelbindung	Äußere Benzolringe	OCH_3
1	137.7 C-1,3 124.7 C-2 125.7 C-4,6 129.0 C-5	128.5 129.0	137.2 C _{is} , 128.7 C _{in} 126.5 C _o , 127.7 C _p	–
2	138.0 C-1,3,5 123.9 C-2,4,6	128.3 129.2	137.2 C _{is} , 128.7 C _{in} 126.6 C _o , 127.7 C _p	–
3	138.2 C-1,3,5 123.2 C-2,4,6	126.5 128.5	130.1 C _{is} , 114.2 C _{in} 127.5 C _o , 159.4 C _p	55.3
4	135.5 C-1,2,4,5 124.9 C-3,6	131.5 126.3	137.5 C _{is} , 128.7 C _{in} 126.7 C _o , 127.8 C _p	–

(E,E)-1,3-Distyrylbenzol / (E,E)-1,3-Bis(2-phenylethenyl)benzol (1): Reinausb. 27%, Schmp. 169°C (Lit.¹²⁾ 167–171°C).

(E,E,E)-1,3,5-Tristyrylbenzol [*(E,E,E)-1,3,5-Tris(2-phenylethenyl)benzol*] (2): Reinausb. 14%, Schmp. 202°C (Lit.¹¹) 202–203°C.

(E,E,E)-1,3,5-Tris[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]benzol (3): Reinausb. 10%, Schmp. 161°C (Lit.¹¹) 161–161.5°C.

(E,E,E,E)-1,2,4,5-Tetrastyrylbenzol [*(E,E,E,E)-1,2,4,5-Tetrakis(2-phenylethenyl)benzol*] (4): Zur Umkristallisation löst man das Rohprodukt in siedendem Chloroform und tropft bis zur leichten Trübung Methanol zu. Reinausb. 2–3%, gelbgrüne Kristalle, Schmp. 262°C. – UV (Toluol): $\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.67$). – IR (KBr): 3020, 1590, 1490, 1445, 955, 740, 690 cm^{-1} . – MS: $m/z = 486$ (M^{+} , 100%), 395 ($\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7^{+}$, 78), 304 ($\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{14}^{+}$, 46), 91 (C_7H_7^{+} , 25).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ (486.6) Ber. C 93.78 H 6.21 Gef. C 93.66 H 6.08

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 1–4 sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt¹³.

CAS-Registry-Nummern

1: 1725-76-4 / 2: 34631-15-7 / 3: 100514-55-4 / 4: 100514-56-5

- ¹) H. Meier, J. Juriew und W. Winter, J. Photochem. **17**, 92 (1981); J. Juriew, T. Skorochodova, J. Merkuschew, W. Winter und H. Meier, Angew. Chem. **93**, 285 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 269 (1981); W. Winter, U. Langjahr, H. Meier, J. Merkuschew und J. Juriew, Chem. Ber. **117**, 2452 (1984).
- ²) R. Zertani und H. Meier, Chem. Ber. **119**, 1704 (1986), vorstehend.
- ³) H. Stegemeyer, Chimia **19**, 535 (1965).
- ⁴) H. Stegemeyer, Chimia **19**, 536 (1965).
- ⁵) W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, S. 25, Academic Press, New York 1951.
- ⁶) H. P. Good, U. P. Wild, E. Haas, E. Fischer, E.-P. Resewitz und E. Lippert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 126 (1982).
- ⁷) Vgl. auch B. I. Green, R. M. Hochstrasser und R. B. Weismann, Chem. Phys. Lett. **62**, 427 (1979).
- ⁸) Zum Nachweis von wenigstens sieben angeregten Singulettzuständen S_n vgl. G. Hohlneicher und B. Dick, J. Photochem. **27**, 215 (1984).
- ⁹) D. Oelkrug, unveröffentlicht.
- ¹⁰) P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mc. Graw Hill, New York 1969.
- ¹¹) A. E. Siegrist, Helv. Chim. Acta **50**, 906 (1967); A. E. Siegrist und H. R. Meyer, ebenda **52**, 1282 (1969); A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer und K. Weber, ebenda **52**, 2521 (1969).
- ¹²) W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen und R. J. F. Nivard, Tetrahedron **26**, 1069 (1970), und dort zitierte Literatur.
- ¹³) Die Verbindungen 1–3 wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert. Zur spektroskopischen Charakterisierung werden die an einem Hochfeld-Kernresonanz-Spektrometer gewonnenen Daten angegeben.

[273/85]