

# Untersuchung der *cis-trans*-Isomerie des WITTIGschen Kohlenwasserstoffs

## Investigation of the *cis-trans*-Isomerism of the WITTIG Hydrocarbon

ROLF SARTORIUS, REINHARD SCHMIDT, HARTWIG KELM und HANS-DIETER BRAUER

Fachbereich Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **31b**, 810-815 [1976]; eingegangen am 5. Januar 1976)

WITTIG Hydrocarbon, *cis-trans*-Isomerism, Fluorescence

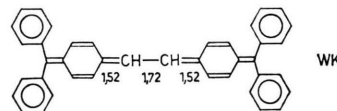
The *cis-trans*-isomerism of the WITTIG hydrocarbon was investigated in solid state and solution by means of fluorescence spectroscopy. The fluorescence behavior of both isomers in 2-methyltetrahydrofuran was determined as a function of concentration, temperature, and wavelength of exciting radiation. Furthermore, irradiation experiments were undertaken with light of various wavelengths.

The results obtained are in agreement with the assumption that the WITTIG hydrocarbon behaves with regard to the *cis-trans*-isomerism like a 1,3-butadien derivative, *i.e.* a thermal but no photochemical *cis-trans*-isomerisation can be detected. The enthalpy difference between the two isomers was estimated to  $\Delta H = 250 \pm 50$  cal/mole. It could be shown that the fluorescence of the *cis*-isomer is quenched by the *trans*-isomer. This quenching occurs probably according to the resonance energy transfer mechanism.

### Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> war von uns gefunden worden, daß im ESR-Spektrum von festem WITTIGschen Kohlenwasserstoff (WK) zwei Sätze von Tripletsignalen auftreten. Nach mehrstündigem Erhitzen (z.B. auf 100 °C) verschwindet der eine Satz von Signalen irreversibel; nach Umkristallisation sind beide wieder im ursprünglichen Intensitätsverhältnis vorhanden.

Diese Beobachtungen haben wir damit erklärt, daß im Festkörper *cis*- und *trans*-Isomere vorliegen und daß bei der Erwärmung auf 100 °C *cis* → *trans*-Isomerisierung eintritt. Das Auftreten von *cis-trans*-Isomerie geht aus der klassischen Bindungsformel des WK nicht hervor, steht aber im Einklang mit quantenmechanischen Rechnungen<sup>1</sup>. Nach der klassischen Bindungsformel sollte an der zentralen Bindung, die ja danach eine Einfachbindung ist, keine *cis-trans*-Isomerie möglich sein. Höchstens wäre eine „*s-cis*“-„*s-trans*“-Isomerie ähnlich wie beim 1,3-Butadien zu erwarten<sup>2</sup>. Die Abschätzung der Bindungsordnungen für die ebene Konfiguration



nach dem HMO-Verfahren haben jedoch ergeben, daß der zentralen Bindung vom WK im Gegensatz zu der des 1,3-Butadiens eine höhere Bindungsordnung zuzumessen ist als den beiden benachbarten Bindungen (siehe Strukturformel). Nach den Berechnungen ist im WK das  $\pi$ -System des Stilbens offenbar bereits so bevorzugt, daß die diesem System entsprechende Struktur, obwohl sie eine lange Bindung involviert, als mesomere Grenzstruktur eine erhebliche Bedeutung hat. Vergleicht man die Bindungsordnungen für die Elektronengrundzustände von 1,3-Butadien, WK und Stilben, so läßt sich ableiten, daß der WK bezüglich der thermischen *cis* → *trans*-Isomerisierung eher als ein Derivat des Stilbens als ein Derivat des 1,3-Butadiens aufzufassen ist.

Betrachtet man dagegen die Bindungsordnungen für die zentrale Bindung der drei genannten Systeme für die erste elektronenangeregte Konfiguration, so ergibt sich ein völlig anderes Bild. Im Fall des Stilbens erniedrigt sich die Bindungsordnung der zentralen Bindung beim Übergang vom Grundzu-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-D. BRAUER, Institut für physikalische Chemie der Universität, Robert-Mayer-Straße 11, D-6000 Frankfurt a. Main.

stand in den ersten angeregten Elektronenzustand erheblich. Demgegenüber nimmt beim WK die Bindungsordnung noch zu. Für die Bindungsordnung der zentralen Bindung für die erste angeregte Konfiguration wurde ein Wert von 1,78 ermittelt<sup>1</sup>. In dieser Hinsicht ist der WK also eher mit dem 1.3-Butadien vergleichbar, bei dem die zentrale Bindung in den niedrigsten Anregungszuständen ebenfalls einen höheren Doppelbindungscharakter als im Elektronengrundzustand aufweist.

Da beim 1.3-Butadien keine photochemische Isomerisierung eintritt<sup>3</sup>, was sich mit dem hohen Doppelbindungscharakter der zentralen Bindung im elektronenangeregten Zustand erklären läßt, ist zu erwarten, daß im Fall des WK die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung im Vergleich zur thermischen erschwert sein sollte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zur Klärung dieser Fragen beizutragen. Die Arbeit beinhaltet Untersuchungen der *cis-trans*-Isomerie des WK in Lösung und in fester Phase.

## Ergebnisse

### 1. Absorptionmessungen

Die Existenz von *cis*- und *trans*-Isomeren sowie das Auftreten thermischer bzw. photochemischer Umwandlung der *cis-trans*-Isomeren in beiden Richtungen läßt sich im Fall des Stilbens und seiner Derivate in einfacher Weise durch Absorptionmessungen nachweisen<sup>4,5</sup>.

Um zu klären, ob sich der WK bezüglich der *cis-trans*-Isomerie wie ein Stilbenderivat verhält, haben wir am WK Absorptionmessungen unter dem Einfluß von Licht verschiedener Wellenlängen und in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

Das Absorptionsspektrum des WK in 2-Methyltetrahydrofuran ist in Abb. 1 (Kurve A) wiedergegeben. Es weist eine sehr intensive Bande bei  $\lambda_{\max} = 592$  nm ( $\epsilon = 94000$ ) auf und eine intensitätsschwächere Bande bei  $\lambda_{\max} = 320$  nm ( $\epsilon = 50000$ ). Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313, 366, 405, 436, 546 und 578 nm im Temperaturbereich zwischen 353 und 103 °K ergab keine Veränderung, die auf das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren hindeutet. Auf Grund dieses Ergebnisses kann die Existenz solcher Isomeren jedoch nicht zwingend ausgeschlossen werden.

Die Tatsache, daß bei diesen Bedingungen keine deutlichen spektralen Veränderungen festzustellen

sind, läßt sich am einfachsten mit der Annahme erklären, daß beim WK keine photochemische Umwandlung der *cis-trans*-Isomeren stattfindet. Daß aber auch bei alleiniger Änderung der Temperatur keine Veränderung im Absorptionsspektrum zu beobachten ist, könnte, vorausgesetzt, daß sich das thermische Gleichgewicht zwischen den beiden Formen infolge geringer Aktivierungsenergien unter den gegebenen Bedingungen einstellen kann, seine Ursache in einer geringen Enthalpiedifferenz  $\Delta H$  zwischen den *cis-trans*-Isomeren haben. Denn obwohl sich die Extinktionskoeffizienten von *cis*- und *trans*-Isomeren in der Regel sehr stark unterscheiden, sind bei nur schwacher Verschiebung des Isomerenverhältnisses bei Temperaturwechsel im resultierenden Überlagerungsspektrum keine nennenswerten Änderungen zu erwarten.

### 2. Fluoreszenzmessungen

Sowohl im Festkörper (s. später) als auch in Lösungen des WK lassen sich zwei Fluoreszenzbanden nachweisen. In 2-Methyltetrahydrofuran liegen die Banden bei 658 nm und bei 890 nm (s. Abb. 1; Kurven B und C). Die Annahme liegt nahe, daß diese Banden durch zwei verschiedene Spezies hervorgerufen werden. Wir ordnen die langwellige Bande\* der *trans*-Form die kurzwellige Bande der *cis*-Form des WK zu. Die Stokesche Verschiebung zwischen dem Maximum der langwelligen Bande bei 890 nm und dem Maximum der Absorptionsbande bei 592 nm ist dann für den WK mit 5,7 kK etwa gleich groß wie beim homologen TSCHITSCHIBABINSCHEN Kohlenwasserstoff<sup>6</sup> mit 6,1 kK, bei dem wir erwartungsgemäß nur eine Fluoreszenzbande gefunden haben ( $\lambda_{\max} = 572$  nm;  $\lambda_{\text{emax}} = 880$  nm).

#### 2.1. Fluoreszenzmessungen in Lösung

Das Intensitätsverhältnis der beiden Fluoreszenzbanden hängt von der Konzentration des WK, der Temperatur und der Wellenlänge des Anregungslichtes ab.

*2.1.1. Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität bei 20 °C:* In verdünnten Lösungen ( $[\text{WK}] \approx 10^{-5}$  M) erscheint bei Anregung mit Licht

\* Die Möglichkeit, daß es sich bei der langwelligen Bande um eine Phosphoreszenzbande des WK handelt, kann ausgeschlossen werden, da der niedrigste Triplettzustand des WK nur etwa 7 kcal/Mol über dem Singulettgrundzustand liegt<sup>1</sup>.

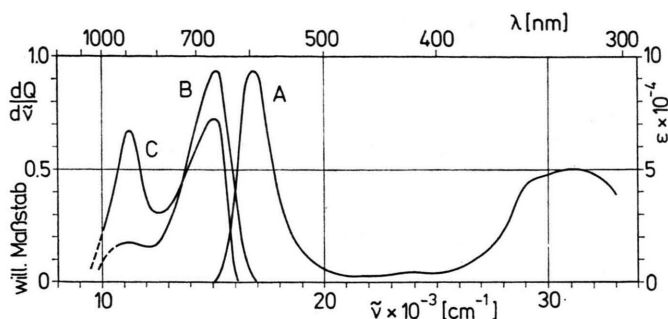


Abb. 1. Absorptionsspektrum A und Fluoreszenzspektren B und C des WK in 2-Methyltetrahydrofuran. Für A:  $[WK] = 2,0 \times 10^{-5} M$ ; für B:  $[WK] = 2,5 \times 10^{-5} M$ ; für C:  $[WK] = 1,8 \times 10^{-4} M$ .  $T = 20^\circ C$ ;  $\lambda_{exc} = 436 nm$ .

der Wellenlänge  $\lambda_{exc} \leq 405 nm$  nur die kurzwellige Fluoreszenzbande. Offensichtlich ist die Extinktion der *trans*-Form im kurzwelligen Spektralbereich so niedrig, daß hier praktisch nur die *cis*-Form angeregt wird. Bei Anregung mit Licht der Wellenlängen 436, 546 oder 578 nm erscheinen dagegen beide Fluoreszenzbanden (s. Abb. 1; Kurven B und C). In Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß im Fall von *cis-trans*-Isomeren die *trans*-Form im längerwelligen Spektralbereich stärker absorbiert als die *cis*-Form, wird gefunden, daß das Intensitätsverhältnis der langwelligen Bande zur kurzwelligen Bande  $I_L/I_K$  mit zunehmender Anregungswellenlänge sich zu Gunsten der langwelligen Bande verschiebt. Bereits bei  $\lambda_{exc} = 546 nm$  ist die Intensität der langwelligen Bande größer als die der kurzwelligen.

Mit steigender Konzentration nimmt das der Fluoreszenzquantenausbeute proportionale Verhältnis der Fluoreszenzintensität zur absorbierten Lichtmenge  $I_{F1}/I_{abs}$  der kurzwelligen Bande ab, das der langwelligen Bande zunächst noch zu, um erst ab Konzentrationen von  $[WK] \geq 1 \times 10^{-4} M$  je nach Anregungswellenlänge abzunehmen. Dieser Befund spricht dafür, daß die Fluoreszenz der *cis*-Form durch die *trans*-Form, nicht aber die Fluoreszenz der *trans*-Form durch die *cis*-Form gelöscht werden kann. Diese Vorstellung wird gestützt durch Fluoreszenzmessungen mit Licht der Wellenlänge von 366 oder 405 nm. Wie bereits erwähnt, erscheint bei Anregung mit Licht dieser Wellenlänge in verdünnten Lösungen nur die kurzwellige Fluoreszenzbande. Bei Konzentrationen oberhalb von  $5 \times 10^{-5} M$  tritt jedoch auf Kosten der kurzwelligen Bande auch die langwellige Fluoreszenzbande auf. Das Intensitätsverhältnis von kurz- zu langwelliger Bande verschiebt sich hierbei mit steigender Konzentration

immer mehr zugunsten der langwelligen Bande. Die beobachtete Konzentrationslöschung der kurzwelligen Fluoreszenzbande läßt sich durch eine Energieübertragung von der *cis*- auf die *trans*-Form mit nachfolgender sensibilisierter Fluoreszenz der *trans*-Form interpretieren.

#### 2.1.2. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz:

Das Fluoreszenzverhalten des WK beim Übergang zu tieferen Temperaturen ist besonders komplex. Hierbei sind eine Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, deren Einfluß sich nicht genau abschätzen läßt, und zwar:

- die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute der *cis*- und der *trans*-Form,
- die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationslöschung und
- die thermische *cis*→*trans*-Umwandlung.

In verdünnten Lösungen mit Konzentrationen  $\leq 1 \times 10^{-4} M$ , in denen die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz der *cis*-Form noch eine vergleichsweise geringe Rolle spielt, nimmt bei Anregung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda_{exc} = 436 nm$  oder  $\lambda_{exc} = 546 nm$  die Intensität beider Banden mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu, wobei die Intensitätszunahme der langwelligen Bande diejenige der kurzwelligen Bande überwiegt (s. Tab. I; Fall A). Bei ca. 150 °K, noch oberhalb des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels\*, ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten der langwelligen zur kurzwelligen Bande  $I_L/I_K$  bei einer  $1 \times 10^{-5}$  molaren Lösung um den Faktor 1,6 bei einer  $9 \times 10^{-5}$  molaren Lösung um etwa den Faktor 1,4 (s. Tab. I) größer als bei 293 °K. Unterstellt man, daß der

\* 2-Methyltetrahydrofuran erstarrt bei ca. 140 °K zu einem Glas.

Temperaturverlauf der Fluoreszenzquantenausbeuten für die *cis*- und die *trans*-Form im angegebenen Temperaturbereich in etwa parallel verläuft, dann wäre dieses Ergebnis als Hinweis auf eine thermische *cis*→*trans*-Isomerisierung anzusehen. Wertet man den Temperaturverlauf der Intensität der Fluoreszenzbanden als temperaturbedingte Verschiebung des thermischen Gleichgewichtes aus, so ergibt sich für die Enthalpiedifferenz zwischen den beiden Formen ein Wert von  $\Delta H = 250 \pm 50$  cal/Mol. Falls diese Deutung zutrifft, läßt sich weiterhin ableiten, daß für die Umwandlung der *cis*-*trans*-Formen in beiden Richtungen nur eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich ist; denn nach den Messungen stellt sich das thermische Gleichgewicht zwischen den beiden Formen auch noch bei 150 °K innerhalb der Meßdauer (ca. 15 Minuten) ein. Hieraus läßt sich bei Annahme einer normalen Aktionskonstante von  $10^{11}$  für die Aktivierungsenergie ein Wert von  $< 10$  kcal/Mol abschätzen.

Auch in konzentrierten Lösungen beobachtet man beim Übergang zu tiefen Temperaturen unabhängig von der Anregungswellenlänge eine kontinuierliche Intensitätszunahme beider Banden. In diesen Fällen nimmt jedoch die Intensität der kurzwelligen Bande stärker als die der langwelligen Bande zu (s. Tab. I; Fall B). Die Intensitätszunahme der kurzwelligen Bande mit sinkender Temperatur verstärkt sich dabei mit steigender Konzentration ( $[WK] \geq 5 \times 10^{-4}$  M). Hieraus folgt, daß die Konzentrationslöschung der Fluoreszenz der *cis*-Form einen positiven Temperaturkoeffizienten aufweist.

Unterhalb des Erstarrungspunktes der Lösung verschiebt sich das Intensitätsverhältnis  $I_L/I_K$  unabhängig von der Konzentration und der Anregungswellenlänge mit abnehmender Temperatur in jedem Fall zu Gunsten der langwelligen Bande. Bezüglich der Anregungswellenlänge besteht dabei insofern ein Unterschied als bei Anregung mit Licht der Wellenlängen  $\lambda_{exc} \leq 436$  nm die Intensitäten beider Banden bei ca. 140 °K ein Maximum durchlaufen, während bei Anregung mit  $\lambda_{exc} = 546$  nm bzw.  $\lambda_{exc} = 578$  nm nur die kurzwellige Bande ein Maximum durchläuft. Bei Anregung mit Licht z.B. der Wellenlänge  $\lambda_{exc} = 546$  nm nimmt die Intensität der langwelligen Bande auch über den Erstarrungspunkt der Lösung hinaus kontinuierlich zu (s. Tab. I; Fall B). Für diesen Befund haben wir keine plausible Erklärung.

Tab. I. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten der *cis*- und *trans*-Form des Wittigschen Kohlenwasserstoffs in 2-Methyltetrahydrofuran.  
(A:  $[KW] = 9 \times 10^{-5}$  M;  $\lambda_{exc} = 436$  nm und  
B:  $[KW] = 7 \times 10^{-4}$  M;  $\lambda_{exc} = 546$  nm.)

A			B		
T [°K]	I <sub>K</sub> [willk. Einheiten]	I <sub>L</sub>	T [°K]	I <sub>K</sub> [willk. Einheiten]	I <sub>L</sub>
293	420	203	293	20	140
282	450	230	261	31	196
258	470	235	240	36	220
233	490	253	198	66	360
208	565	309	167	86	410
183	595	338	147	108	442
155	717	486	120	52	476
139	695	440	109	50	600
127	575	383	103	50	640
117	422	382			
109	240	325			
103	200	322			

2.1.3. Typ der Konzentrationslöschung der Fluoreszenz der *cis*-Form des WK: Die mit zunehmender Konzentration auftretende Verringerung der Fluoreszenzintensität der *cis*-Form beruht nur zum Teil auf Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch die *trans*-Form (s. dazu Abb. 1), da sich damit allein die starke Konzentrationslöschung der Fluoreszenz der *cis*-Form nicht erklären läßt. Neben der unvermeidlichen Reabsorption geschieht die Abnahme der Fluoreszenzintensität der *cis*-Form in erster Linie durch eine „wahre“ Löschung, die auf den unmittelbaren Energieübergang ohne Ausstrahlung eines Lichtquants zurückzuführen ist.

Diese Löschung findet dabei nicht nur in fluiden, sondern auch in glasartig erstarrten Lösungen statt. Dies läßt sich z.B. daraus ableiten, daß die langwellige Fluoreszenzbande, die bei Konzentrationen oberhalb  $10^{-4}$  M bei Anregung mit Licht der Wellenlänge von 366 nm nur auf Grund des Energieüberganges von der *cis*- auf die *trans*-Form auftritt, auch nach dem Abkühlen der Lösungen unterhalb des Erstarrungspunktes noch zu beobachten ist. Dieser Befund spricht dafür, daß es sich bei der Konzentrationslöschung um eine dynamische Löschung nach dem Typ III der Försterschen Einteilung<sup>7</sup> handelt. In Übereinstimmung damit ergibt die Auftragung des Verhältnisses der Fluoreszenzquantenausbeuten der ungelöschten Fluoreszenz (bezogen auf unendliche Verdünnung) zur gelöschten Fluoreszenz  $\Phi_0/\Phi$  über die dritte Potenz der Konzentration angenähert eine Gerade mit dem Ordinatenschnitt 1 (s. Abb. 2).

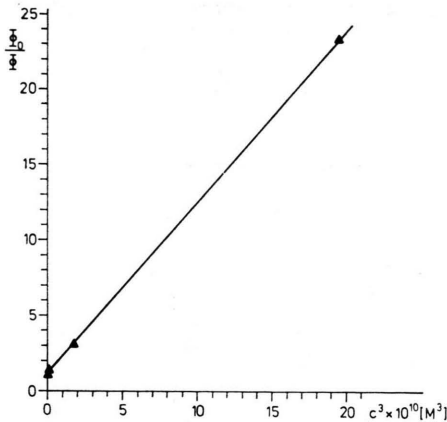


Abb. 2.  $\Phi_0/\Phi$ , das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten der ungelöschten Fluoreszenz zur gelöschten Fluoreszenz der *cis*-Form des WK in Abhängigkeit von der dritten Potenz der Konzentration.  $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$ .

2.1.4. Versuche zum Nachweis photochemischer *cis-trans*-Isomerisierung: Bestrahlungsversuche mit Licht der verschiedensten Wellenlängen bei den verschiedensten Temperaturen bewirkten keinerlei Veränderung im Fluoreszenzspektrum, d.h. es konnte keine photochemische Isomerisierung nachgewiesen werden.

Falls es zutrifft, daß keine photochemische Isomerisierung eintritt\*, liegen die Verhältnisse beim WK ähnlich wie beim Butadien<sup>3</sup>. Es ist denkbar, daß die Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Form und umgekehrt deshalb nicht erzwungen werden kann, weil die Rotation um die zentrale Bindung im angeregten Elektronenzustand wegen einer vergleichsweise hohen Bindungsordnung eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordert. Mit der Annahme nicht ineinander umwandelbarer stereoisomere Anregungszustände lassen sich die experimentellen Ergebnisse befriedigend erklären.

## 2.2. Fluoreszenz an festem WK

Im Fluoreszenzspektrum von festem, frisch hergestelltem WK erscheinen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 334 nm oder 436 nm ebenfalls die beiden Fluoreszenzbanden, und zwar bei 745 nm und 900 nm mit etwa gleicher Intensität.

Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen im Bereich von 313–578 nm führten weder bei 293 noch

bei 103 °K zu einer Veränderung des ursprünglichen Fluoreszenzspektrums.

Demgegenüber wird das Fluoreszenzspektrum von der Temperatur beeinflusst. Bereits bei Zimmertemperatur ist zu beobachten, daß die Intensität der kurzwelligen Bande langsam abnimmt. Bei Erhöhung der Temperatur erfolgt die Intensitätsabnahme schneller. Bei Untersuchung einer Probe, die nach Herstellung etwa 10 Wochen im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, ergab sich, daß die kurzwellige Bande verschwunden war. In der gleichen Probe konnte darüber hinaus im ESR-Spektrum von den ursprünglich zwei beobachteten Sätzen von Triplettensignalen nur noch ein Satz nachgewiesen werden.

Sowohl das Verschwinden der kurzwelligen Fluoreszenzbande als auch das Verschwinden desjenigen Satzes von Triplettensignalen mit den größeren Nullfeldaufspaltungsparametern D und E<sup>1</sup>, läßt sich dahingehend interpretieren, daß im Festkörper bereits bei Zimmertemperatur eine langsame *cis*→*trans*-Isomerisierung stattfindet.

## Schlußfolgerungen

Aus unseren experimentellen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Beim WK existieren zwei miteinander im Gleichgewicht stehende *cis-trans*-Isomere.
2. Für die thermische Umwandlung der *cis-trans*-Isomeren in beiden Richtungen ist in Lösung nur eine geringe Aktivierungsenergie ( $E_A < 10 \text{ kcal/Mol}$ ) erforderlich. Die zentrale Bindung im WK kann daher im Elektronengrundzustand nur einen vergleichsweise kleinen Doppelbindungscharakter besitzen.
3. Eine photochemische Isomerisierung zwischen den beiden Isomeren findet sehr wahrscheinlich nicht statt. Dies steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen<sup>1</sup>, wonach die zentrale Bindung im angeregten Zustand eine relativ hohe Bindungsordnung besitzen sollte. Bezüglich der *cis-trans*-Isomerie verhält sich der WK demnach eher wie ein 1.3-Butadien- als ein Stilbenderivat.
4. Die Fluoreszenz des *cis*-Isomeren kann durch das *trans*-Isomere gelöscht werden. Die Löschung erfolgt dabei nach dem Typ III der FÖRSTERschen Einteilung<sup>7</sup>.

\* Eine schnelle Einstellung des thermischen Gleichgewichts ist allerdings auch in glasartig erstarrten Lösungen bei tiefen Temperaturen nicht mit Sicherheit auszuschließen.



### Experimentelles

Der extrem sauerstoffempfindliche WK und der TSCHITSCHIBABINSCHER Kohlenwasserstoff wurden nach bekannten Literaturvorschriften<sup>8,9</sup> synthetisiert. Nach Umkristallisation aus entgastem Benzol waren sie analysenrein.

Das für die Messungen verwendete 2-Methyltetrahydrofuran von Merck wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das Entgasen der Lösungsmittel erfolgte nach dem bekannten Gefrier/Pump/Auftau-Verfahren bei einem Druck von  $10^{-4}$  Torr.

Für die Absorptionsmessungen diente ein Varian Spektralphotometer, Modell Cary 14. Zur Messung

der Fluoreszenzemission des WK in Lösung und in festem Zustand wurde die von SCHLÄFER und Mitarbeitern<sup>10,11</sup> entwickelte Apparatur benutzt. Angeregt und bestrahlt wurde mit Licht einer Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 200; lichtstromstabilisiertes Netzgerät), aus dem mit einem 25 cm Bausch & Lomb-Gittermonochromator sowie mit Interferenzfiltern die entsprechenden Wellenlängen herausgefiltert wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> H.-D. BRAUER und E.-A. REINSCH, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 125 [1972].

<sup>2</sup> H. A. STAAB, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>3</sup> N. J. TURRO, „Molecular Photochemistry“, W. A. Benjamin, Inc., New York 1967.

<sup>4</sup> E. FISCHER, Fortschr. chem. Forsch. **7**, 605 [1966].

<sup>5</sup> S. DÄHNE, Z. f. wiss. Photographie **62**, 183 [1968].

<sup>6</sup> B. TSCHITSCHIBABIN, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 1810 [1907].

<sup>7</sup> TH. FÖRSTER, „Fluoreszenz organischer Verbindungen“, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

<sup>8</sup> G. WITTIG und F. FARTMANN, Liebigs Ann. Chem. **554**, 213 [1943].

<sup>9</sup> G. WITTIG und W. WIEMER, Liebigs Ann. Chem. **483**, 144 [1930].

<sup>10</sup> H. L. SCHLÄFER, H. GAUSMANN und H. WITZKE, Z. physik. Chem. N. F. Frankfurt **56**, 55 [1967].

<sup>11</sup> W. GEIS, Dissertation, Frankfurt am Main 1971.