

ANGEWANDTE CHEMIE

84. Jahrgang 1972

Heft 24

Seite 1157–1192

Thermo-reversible Photo-Isomerisierungen^[**]

Von Gerhard Quinkert^[*]

Herrn Professor Vladimir Prelog gewidmet

Diese Abhandlung besteht aus einem programmatischen und einem pragmatischen Teil. Programmatisch sind die Feststellung, die Photochemie sei bei möglichst großzügiger Auslegung ihrer Reichweite ein Entwicklungsgebiet mit Kurs auf die Klärung photo-biologischer Phänomene und der Appell zur breiten Entfaltung der bislang vernachlässigten Dimension elektronen-angeregter Zustände. Pragmatisch ist die detaillierte Schilderung der Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone als Beispiel eines thermo-reversiblen Photo-Isomerisierungssystems. Der konsequente Gebrauch von Verfahren zur Information über die formale Kinetik lichtinduzierter Reaktionen sowie zur tieftemperaturspektroskopischen Identifizierung kurzlebiger Transienten kommt dem Anliegen beider Teile zugute.

1. Entwicklungsgebiet Photochemie

Sämtliche Prozesse, welche die Aktivierung zu und die Desaktivierung von elektronen-angeregten Molekülen betreffen, werden semantisch-liberal als photochemische Studienobjekte angesehen. Dem auf den ersten Blick verständlichen Wunsch des Puristen, übergeordnet von Photoprozessen zu sprechen und diese in photo-physikalische und photo-chemische Abläufe zu unterteilen, steht die bedenkliche Konsequenz einer disziplinären Kompetenz-Aufsplitterung entgegen; bedenklich für die Entwicklung eines Wissenschaftszweiges, der sich im Bereich molekularer Dimensionen mit der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beschäftigt und dessen provokative Probleme vor allem bei den hoch-

komplexen Systemen^[*] der Biologie liegen. Die Photochemie ist bei einer möglichst großzügigen Auslegung ihrer Reichweite ein Entwicklungsgebiet mit Kurs auf die Klärung evolutions-selektierter, photo-biologischer Phänomene^[**].

Anpassung an und Weiterentwicklung durch die jeweiligen terrestrischen Lichtverhältnisse kennzeichnen die verschiedenen Phasen der Evolution, die ohne Rücksicht auf separatistische Wirkungen mit den Etiketten chemisch, biochemisch und biologisch versehen worden sind^[†], um die zunehmende Komplexität auszudrücken. Photosynthese, Photomorphogenese und Phototropismus sind die hauptsächlichen Erscheinungen, mit denen pflanzliche Organismen, der Sehvorgang ist das dominierende Phänomen, mit dem tierische Organismen sich dem Umweltfaktor Licht angepaßt haben. Außer bei den Sehpigmen-

[*] Prof. Dr. G. Quinkert
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

[**] S. Essay über lichtinduzierte Reaktionen; nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung am 14. September 1971 in Karlsruhe. Als 4. Essay gilt [35].

[*] Aus dem meist undeutlichen Stimmengewirr, das Unbehagen über die derzeitige Struktur und Rolle der Chemie vermuten läßt, klingt eine klare Forderung nach Neustrukturierung der Chemie und Hinwendung auf komplexe Probleme besonders hervor; siehe [1–3].

[**] Als Wegweiser in photo-biologische Probleme dienen z. B. die Monographien von [4–6].

ten^[8] sind die Photoprozesse der lichtabsorbierenden Rezeptoren weitgehend unbekannt. Woran liegt das?

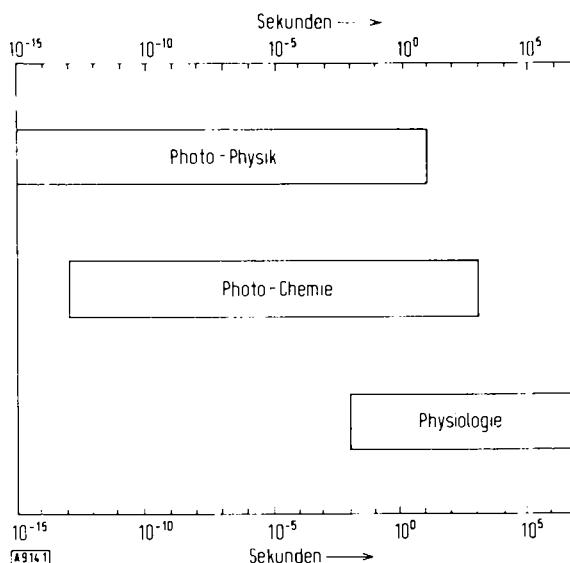


Abb. 1. Zeitliche Spannweite und schablonisierte Zusammensetzung des interdisziplinären Komplexes Photo-Biologie; vgl. [9].

Da ist zunächst die enorme Spannweite im Zeitablauf von Ereignissen, die im Sinne einer immer noch gängigen Schablone (siehe Abb. 1) verschiedenen Bereichen angehören sollen. Die photo-physikalische Region umfaßt auf jeden Fall die Serie von Prozessen, die mit Lichterscheinungen verknüpft sind; die Absorption findet bei organischen Molekülen üblicher Größe in ca. 10^{-15} Sekunden statt, die Abklingdauer der Phosphoreszenz-Emission wächst gelegentlich bis auf einige Sekunden an. Das Areal der strahlungslosen Desaktivierung erstreckt sich von nahezu 10^{-12} Sekunden für Schwingungsrelaxationen bis zu einigen Sekunden für langsame Interkombinationen; es wird üblicherweise als physikalische Domäne betrachtet, gehört jedoch ebenso zweckmäßig in das Interessen-gebiet der chemischen Dynamik^[1].

Sofern Photoprodukte aus elektronen- und schwingungs-energetischen Anregungszuständen gebildet werden, besitzen diese eine mittlere Lebensdauer von etwa 10^{-13} Sekunden. Bei lichtinduzierten Reaktionen treten häufig unter normalen Bedingungen kinetisch instabile Transienten mit einer beträchtlich variablen Halbwertszeit vom Nanosekunden- bis weit in den Minutenbereich auf. Die Zeitspanne der durch Lichteinwirkung hervorgerufenen physiologischen Vorgänge umfaßt ebenfalls mehrere Zehnerpotenzen. Während z. B. die Biene bis zu 200 Oszillationen pro Sekunde noch mit dem Auge erfassen kann^[12], mißt man Blütenbildungen 10^6 bis 10^7 Sekunden nach der photoperiodischen Induktion^[13]. Die Lösung photo-biologischer Probleme setzt also die experimentelle Hand-

[*] Wenn Konformationsänderungen von Molekülen im Grundzustand der Elektronen-Energie, wie z. B. durch Rotation um Bindungen und Inversion an Zentren (einschließlich der hierbei auftretenden Änderung von Bindungslängen) zustande kommen, Angelegenheiten der chemischen Dynamik sind, trifft dies auch für Konformationsänderungen elektronen-angeregter Moleküle während strahlungloser Desaktivierung zu; zur Geometric elektronen-angeregter Moleküle siehe [10, 11].

habung von Vorgängen voraus, die sich auf mehr als 20 Zehnerpotenzen der Zeitskala erstrecken können! Für die Enträtselung interdisziplinärer Komplexe gilt – sinngemäß übertragen – das „Prinzip des Konvois“. Man kann sich des Eindrucks kaum erwehren, daß die Chemiker bislang nicht den Beitrag geleistet haben, der für die Klärung photo-biologischer Phänomene notwendig ist. Dieses Versäumnis wird verständlich, wenn man sich vor Augen führt (siehe Abb. 2), daß der struktur-orientierte Teil in der chemischen Ausbildung von Naturwissenschaftlern nach wie vor fast ausschließlich auf anorganische und organische Verbindungen im Grundzustand der Elektronen-Energie ausgerichtet ist. Fragen nach der Struktur und der chemischen Dynamik der Verbindungen in ihren

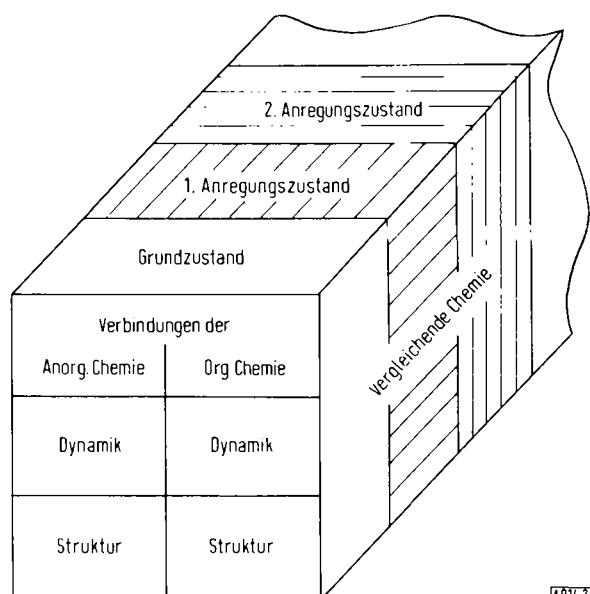


Abb. 2. Struktur-orientierte Klassifizierung der Chemie unter Berücksichtigung elektronen-energetischer Anregungszustände.

diversen Anregungszuständen der Elektronen-Energie werden in diesem Zusammenhang kaum aufgeworfen. Der Grund hierfür ist einzusehen: Elektronen-angeregte Verbindungen sind derart kurzlebig, daß sie in der Vergangenheit nicht hinreichend bewußt als eigenständige Spezies mit individuellen Struktur- und Reaktivitätseigenschaften betrachtet worden sind. Ihr Studium war eine Spezialität der Spektroskopiker, die nicht die konventionelle Terminologie der Chemie verwendeten. Heute erscheint die Forderung nach Entwicklung und Pflege einer „vergleichenden Chemie“^[14] (siehe Abb. 2) nicht nur geboten, sondern wegen der schwindenden Sprachverschiedenheiten auch weithin erfüllbar.

Mit zunehmender Popularität zumindest der qualitativen Grundzüge der Mullikenschen Molekülorbital-Methode^[15], die wesentlich auf die Erfolge der Hückel-schen Regel^[16] sowie der Woodward-Hoffmann-Regeln^[17] zurückzuführen ist, wächst die allgemeine Fertigkeit im verständnisvollen Gebrauch gruppentheoretischer Termini. Dadurch ist die Barriere beseitigt worden, die einer breiten Entfaltung der vernachlässigten Dimension elek-

tronen-angeregter Zustände bisher im Wege stand. Hinzu kommt die dramatische Entwicklung experimenteller Methoden zum Studium kürzlich noch als unmeßbar schnell geltender Reaktionen^[18, 19] und somit zum sicheren Nachweis kurzlebiger Transienten. Mit Hilfe der Informationsquellen Blitzlicht-Spektroskopie^[20, 21], Elektronen-Emissionsspektroskopie^[22-25], ESR-Spektroskopie^[26] und NMR-Emissionsspektroskopie (CIDNP)^[27] lassen sich ehedem zwangsläufige Spekulationen der Photochemie in experimentell beantwortbare Fragen umwandeln.

2. Das Modell thermo-reversibler Photo-Isomerisierungen

Die außerordentlich zahlreichen photo-biologischen Probleme sind hinsichtlich der Struktur nicht auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Sie beginnen natürlich sämtlich mit der Lichtabsorption durch ein chromophores System. Die Photoprozesse der elektronen-angeregten Pigmente sind, wie bereits erwähnt, fast in keinem Fall hinreichend bekannt.

In dieser Phase mag es sich als nützlich erweisen, Modelle zu konzipieren, unter die man Struktursysteme übereinstimmenden Reaktionsverhaltens zusammenfaßt. Ihr Studium fördert nicht nur die Kenntnis von Struktur/Photoaktivitäts-Beziehungen, sondern erlaubt es zugleich, fortwährend erfolgversprechende Untersuchungsmethoden zu testen. Ein geeignetes Modell sehen wir in thermo-reversiblen Photo-Isomerisierungssystemen^[*].

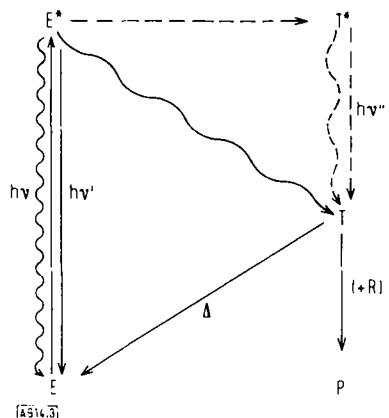


Abb. 3. Schema eines thermo-reversiblen Photo-Isomerisierungssystems mit (durch R) abfangbarem Transienten (die gestrichelten Linien berücksichtigen der Vollständigkeit wegen den adiabatischen Isomerisierungsverlauf).

Ein Edukt E wird über die elektronen-angeregte Verbindung E* in einen isomeren Transienten T umgewandelt, der unter normalen Bedingungen sehr kurzlebig (kinetisch sehr instabil) ist, da er zum ursprünglichen Edukt E zurück und/oder zum isolierbaren Produkt P weiter

[*] Ein Teil der photochromen Systeme gehört hierher. Sie sind als Systeme zur vorübergehenden Informationsspeicherung („memory models“) [28], als Systeme zur vorübergehenden Energiespeicherung [29], als Übungsobjekte für die Handhabung von Transienten [30] sowie für reproduktions-technische Zwecke [31] vorgeschlagen worden; siehe [32], dort weitere Literatur.

reagiert. P ist entweder isomer mit T und damit auch mit E oder (z. B. nach Reaktion von T mit R) auch nicht isomer mit T (siehe Abb. 3).

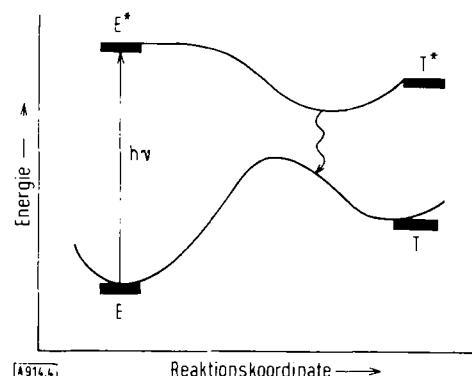


Abb. 4. Schema einer diabatischen Photo-Isomerisierung.

Im Gegensatz zu Thermo-Isomerisierungen, die normalerweise ausschließlich auf der untersten Energiehyperfläche – also adiabatisch – vor sich gehen (siehe Abb. 4), ist es bei Photo-Isomerisierungen möglich und in kondensierter Phase in der Regel sogar der Fall, daß die elektronen-angeregte Verbindung von einer höheren zur untersten Energiehyperfläche überwechselt, noch bevor der elektronen-angeregte Transient T* erreicht worden ist; mit anderen Worten, daß die Photo-Isomerisierung diabatisch von E über E* nach T erfolgt^{[33][*]}.

Von der Höhe der Schwelle auf der untersten Energiehyperfläche wird es abhängen, ob sich unter normalen Bedingungen und bei Unterbinden der Bildung von P das Isomer T anreichert oder ob das unversehrte Edukt E zurückgebildet wird. Im letzteren Fall ist scheinbar keine chemische Reaktion eingetreten, und man wird die Temperatur herabsetzen, um zu versuchen, den Transienten T zu konservieren.

Ganz davon abgesehen, daß man auf diese Weise reaktiver Verbindungen habhaft werden kann, die sonst nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, ist der Aufwand um die Manifestation latenter, thermo-reversibler Photo-Isomerisierungen noch aus einem anderen Grund gerechtfertigt. Die bei der Lichtabsorption von der Verbindung E aufgenommene Energie bewirkt zunächst die Synthese des andersartigen chemischen Individuums E* (siehe Abb. 3) und verteilt sich von dort aus auf strahlungslose und/oder mit Lichtemission verknüpfte Desaktivierungen, die entweder zurück zum Edukt E oder hin zum Produkt P führen.

Die Quantenausbeute der photochemischen Produktion von P sowie die Quantenausbeute der mit Lichtemission verknüpften Rückbildung von E sind experimentell bestimmbar; der Fehlbetrag zur ursprünglich aufgenommenen Energiemenge wird der E zurückbildenden strahlungslosen Desaktivierung zugeschrieben. Diese als Dif-

[*] Adiabatische Typen, bei denen die chemische Reaktion nach der Desaktivierung des elektronen-angeregten Edukts und solche, bei denen die chemische Reaktion vor der Desaktivierung des elektronen-angeregten Produkts stattfindet, werden in [33, 34] bzw. in [23, 33, 34] diskutiert.

ferenz ermittelte strahlungslose Desaktivierung weist in der Route von E^* nach E den einen und im Weg von E^* über T nach E den anderen Zweig auf^[*].

3. Strukturelle und kinetische Analyse bei realen Modelfällen

Die Erfassung eines thermo-reversiblen Photo-Isomerisierungssystems verlangt eine struktur-orientierte Produkt- und Transienten-Analyse sowie eine kinetische Reaktions-Analyse. Die Untersuchung des Produkts P bedarf, da in üblicher Weise vornehmbar, keines besonderen Kommentars. Für die Analyse des reaktiven Transienten T sind spezielle Tieftemperatur-Techniken^[14, 39] entwickelt worden, auf deren Details hier zugunsten der damit erzielten

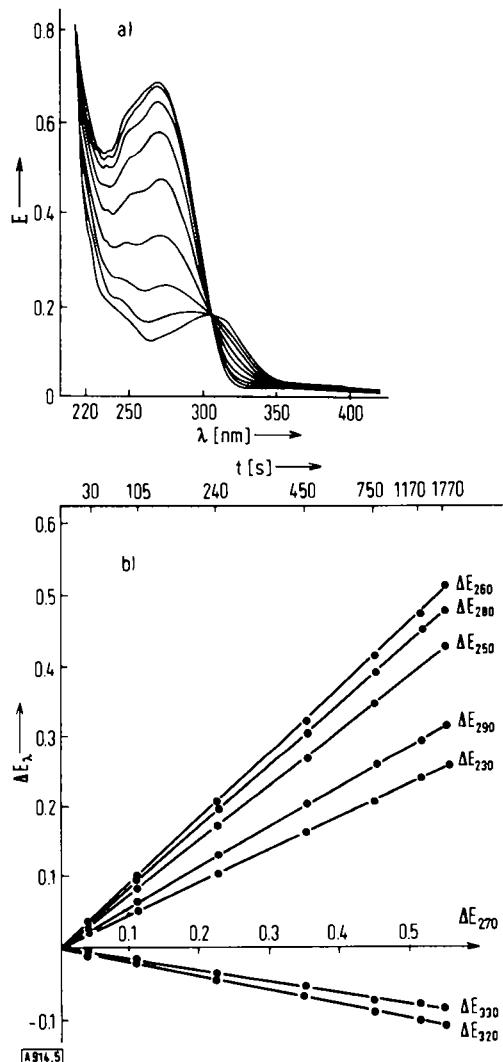


Abb. 5. Die zu verschiedenen Zeiten während einer photo-chemischen Reaktion gemessenen Absorptionsspektren (Kurvenschar a) und das zugehörige lineare ED-Diagramm (b).

[*] Auf das Anliegen, bei strahlungslosen Desaktivierungen zu differenzieren, haben wir bereits früher hingewiesen [35]. Lamola, Hammond und Mallory [36] sowie Phillips, Lemaire, Burton und Noyes [37] sehen ebenfalls Isomerisierungen als einen möglicherweise verbreiteten Mechanismus eines strahlungslosen Übergangs an (siehe auch [38]). Der Vorschlag, zwischen „physikalischer“ und „chemischer“ Desaktivierung zu unterscheiden, mag vorübergehend zu Experimenten anregen, erweckt jedoch leicht den fragwürdigen Eindruck zweier wesensverschiedener Desaktivierungsphänomene.

Ergebnisse verzichtet werden soll. Die Analyse des Reaktionsablaufs hingegen muß kurz erläutert werden.

Lichtinduzierte Reaktionen sind generell von einer solchen Komplexität, daß der Begriff der Reaktionsordnung hier seinen Sinn verliert. Eine äußerst nützliche, wenngleich formal-kinetische Differenzierung von Photoreaktionen gelingt laut Mauser^[40] nach folgendem Muster: Trägt man bei einer elektronen-spektroskopisch verfolgbaren

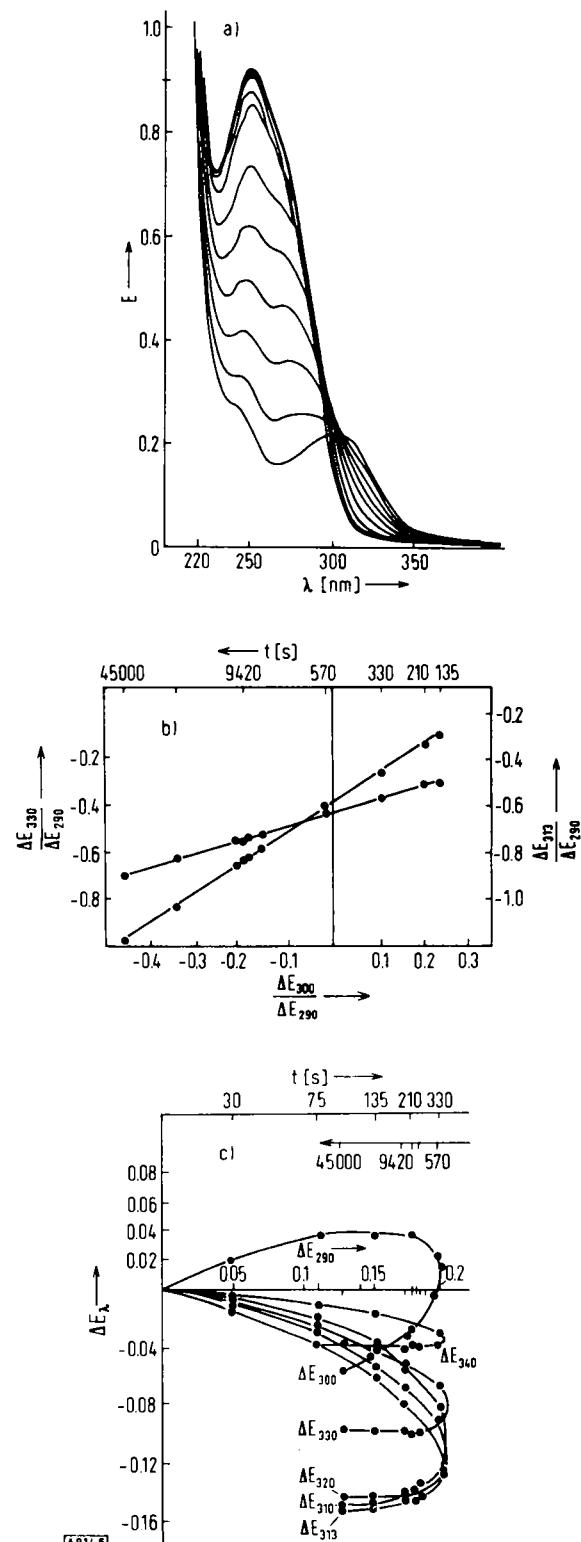


Abb. 6. Die zu verschiedenen Zeiten während einer photo-chemischen Reaktion gemessenen Absorptionsspektren (Kurvenschar a), das zugehörige nichtlineare ED-Diagramm (c) sowie das entsprechende lineare EDQ-Diagramm (b).

lichtinduzierten Umsetzung die nach verschiedenen Reaktionszeiten für bestimmte Wellenlängen ermittelten Extinktionsdifferenzen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem gegeneinander ab, so gelangt man zu den Extinktionsdifferenzen-Diagrammen (ED-Diagrammen). Diese enthalten entweder eine den Koordinatenursprung schneidende Geradenschar und heißen lineare ED-Diagramme (siehe Abb. 5), oder aber es geht eine Kurvenschar vom Nullpunkt aus; dann hat man es mit nicht-linearen ED-Diagrammen (siehe Abb. 6) zu tun.

Lineare ED-Diagramme gehören zu spektroskopisch einheitlichen Photoreaktionen. Diese liegen z. B. vor, wenn die Prämisse des quasistationären Zustands^[41] erfüllt ist, d. h. wenn außer Edukt und Produkt kein weiterer Reaktionsteilnehmer in seiner zeitlichen Konzentrationsänderung spektroskopisch erfassbar ist; wenn eine Umsetzung durch ihre Umkehrung überlagert wird oder wenn mehrere Parallelreaktionen gleicher Ordnung ablaufen.

Erhält man nichtlineare ED-Diagramme, so hat man es mit spektroskopisch nicht einheitlichen Photoreaktionen zu tun. Letztere unterscheiden sich folgerichtig durch die Anzahl spektroskopisch wahrnehmbarer Teilreaktionen voneinander. Mit Hilfe der Extinktionsdifferenzenquotienten-Diagramme (EDQ-Diagramme) gelingt bequem eine weitere Unterteilung^[40]. Dazu trägt man die nach verschiedenen Reaktionszeiten erhältlichen Quotienten $\Delta E_1/\Delta E_2$ und $\Delta E_3/\Delta E_2$ in einem rechtwinkligen Koordinatensystem gegeneinander ab. Resultiert eine Gerade, gelangt man zu einem linearen EDQ-Diagramm (siehe Abb. 6), das anzeigt, daß zwei spektroskopisch wahrnehmbare Teilreaktionen mit im Spiel sind. Resultiert eine Kurve, erhält man also ein nichtlineares EDQ-Diagramm, dann liegen mehr als zwei spektroskopisch erfassbare Teilreaktionen vor.

Die bereits zuvor erwähnte Blitzlicht-Spektroskopie^[20, 21], die sich anschickt, mit Hilfe von Laserlicht ins Pikosekunden-Gebiet und damit weit in den Bereich molekularer Dynamik vorzustoßen^[42, 43], dient zum Auffinden und Identifizieren elektronen-angeregter Spezies sowie von Transienten im Grundzustand ihrer Elektronen-Energie und ferner zur kinetischen Untersuchung ihrer Abklingprozesse^[1].

4. Thermo-reversible lichtinduzierte cyclo/secō-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Dienylketenen

4.1. Einleitung

Wenn in der Vergangenheit Cyclohexadienone, nicht näher spezifiziert, ihrer Photoreaktivität wegen zitiert wurden, handelte es sich meist um Vertreter des gekreuzt-konjugierten Konstitutionstyps (G) (siehe Abb. 7). Die Unschärfe in der Berichterstattung röhrt von der ausgedehnten Geschichte dieser Verbindungsklasse her und ist auf die Rolle zurückzuführen, die Cyclohexa-2,5-dienone für die

[*] Bei der anschließenden Erörterung der Chemie elektronen-angeregter Cyclohexa-2,4-dienone bleiben blitzlicht-spektroskopische Untersuchungen, die soeben begonnen wurden, unberücksichtigt.

Renaissance der sogenannten „Organischen Photochemie“ gespielt haben.



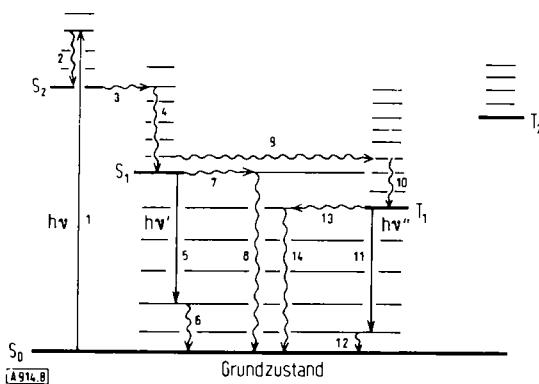
Abb. 7. Die konstitutions-isomeren Cyclohexadienone: das gekreuzt-konjugierte (G) Cyclohexa-2,5-dienon und das linear-konjugierte (L) Cyclohexa-2,4-dienon.

Berichte über die Einwirkung des Lichts auf Santonin gehen bis 1830 zurück^[44]. Die erst gegen Ende der fünfziger Jahre unseres Jahrhunderts abgeschlossenen Untersuchungen über die Photoprodukte dieses Sesquiterpens^[45-47] erbrachten nicht nur deren Struktur, sondern förderten darüber hinaus ganz erheblich das Selbstbewußtsein der Chemiker, durch genügend zahlreiche Edukt/Produkt-Verknüpfungen auch die Regelmäßigkeiten lichtinduzierter Reaktionen aufzufinden, wie es in ähnlicher Weise zuvor für die Untersuchung von Umsetzungen geschehen war, die der Mitwirkung von Licht nicht bedürfen.

Der in den verflossenen 15 Jahren erreichte Fortschritt wird im zunehmenden Gebrauch von Photoreaktionen für gezielte Strukturumwandlungen^[1] sichtbar. Die am Anfang dieser Zeitspanne noch gänzlich unerschlossene Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone (L) (siehe Abb. 7) steht heute an Mannigfaltigkeit der Erscheinungen sowie an Durchsichtigkeit ihrer Interpretationen nicht hinter der Photochemie gekreuzt-konjugierter Cyclohexadienone zurück.

4.2. Aktivierung durch Lichtabsorption, Desaktivierung durch miteinander rivalisierende Löschprozesse

Die erste und für das Verständnis einer lichtinduzierten Reaktion ganz allgemein wesentliche Frage gilt der Natur des elektronen-angeregten Edukts. Der Diskussion wegen



soll angenommen werden, daß eingestrahlte Licht sei von einer solchen Wellenlänge, daß das absorbierende Molekül – innerhalb von ca. 10^{-15} Sekunden – vom Grundzustand aus in den zweiten angeregten Singulett-Zustand übergeht (siehe Abb. 8). Da hier nur die spin-erlaubte, relativ intensitätsstarke Absorption (1) berücksichtigt wird, kommt dem Grundzustand des Moleküls natürlich ebenfalls Singulett-Charakter zu (Normalfall für Verbindungen der Organischen Chemie).

Da sich erstens im genannten Zeitintervall die Kernkoordinaten eines Moleküls natürlich nicht ändern (Franck-Condon-Prinzip) und da zweitens die verschiedenen Zustände der Elektronen-Energie in der Regel unterschiedliche Gleichgewichtskonformationen besitzen^[10, 11], ist es plausibel, daß im allgemeinen Fall ein erhöhtes Schwingungsniveau des entsprechenden Anregungszustands der Elektronen-Energie erreicht wird. Von hier aus kann bereits eine chemische Reaktion erfolgen, vorausgesetzt sie ist schnell genug. Andernfalls oder außerdem tritt eine Boltzmann-Energieverteilung zunächst auf die Schwingungsniveaus (und die hier nicht berücksichtigten Rotationsniveaus) des ersten angeregten Singulett-Zustands ein. Dies geschieht durch Schwingungsrelaxation (Abb. 8, 2 und 4) sowie durch einen isoenergetischen Übergang zwischen zwei Zuständen der Elektronen-Energie gleichen Multiplizitätscharakters (3), der als innere Umwandlung bezeichnet wird^[*].

Vom Schwingungsniveau Null des untersten angeregten Singulett-Zustands aus kann der Grundzustand und/oder der Triplett-Zustand erreicht werden. Durch eine Kombination von Fluoreszenz-Emission (5) und Schwingungsrelaxation (6) oder von innerer Umwandlung (7) und Schwingungsrelaxation (8) wird der Ausgangszustand wieder hergestellt. Durch eine Folge von Schwingungsrelaxation (10) und Interkombination (9) – einem isoenergetischen Übergang zwischen zwei Zuständen der Elektronen-Energie unterschiedlichen Multiplizitätscharakters – wird der Triplett-Zustand erreicht. Hat das durch Lichtabsorption energie-angereicherte Molekül es versäumt, von der Singulett-Leiter aus den Weg einer chemischen Reaktion einzuschlagen, so hat es oftmals von der Triplett-Stufenfolge aus noch eine weitere Chance. Benutzt es hier nicht die zum Grundzustand zurückführenden Wege der Phosphoreszenz-Emission (11) und Schwingungsrelaxation (12) oder einer strahlungslosen Desaktivierung – in diesem Fall als Folge aus Interkombination (13) und Schwingungsrelaxation (14) aufzufassen – so kann der Triplett-Zustand durch eine chemische Reaktion gelöscht werden.

In Anlehnung an das Schema eines erweiterten Jablonski-Diagramms (siehe Abb. 8)^{[[**]]} stellt sich somit für jede

[*] Die Natur des resultierenden Photoprodukts sowie die Quantenausbeute, mit der es entsteht, können davon abhängen, von welcher Stufe der elektronen-energetischen oder der schwingungs-energetischen Niveau-Folgen mit Singulett- oder mit Triplett-Charakter die Reaktion aus stattfindet [34, 49].

[**] Details über die verschiedenen Routen zu oder von elektronen-angeregten Molekülen [50] enthält das Diagramm nicht; insbesondere fehlen „chemische Löschprozesse“, die nicht zurück zum Edukt führen, völlig: ebenso sind biphotonische Prozesse [51] sowie die unmittelbare Mitwirkung weiterer Moleküle (gleicher oder verschiedener Art) bei spektralen Übergängen [52], bei der Bildung elektronen-angeregter Komplexe [51, 53, 54] und bei der Übertragung von Elektronenenergie [55] nicht berücksichtigt worden.

photochemisch reagierende Verbindung die fundamentale Frage, ob die entscheidende Strukturänderung von einem angeregten Singulett- oder vom zugehörigen Triplett-Zustand aus stattfindet. In beiden Anregungszuständen befindliche Moleküle weisen voneinander sowie von denjenigen des Grundzustands unterschiedliche Eigenschaften der Struktur und der Reaktivität auf. Die Kenntnis des Multiplizitätscharakters ist daher eine notwendige, wenngleich keineswegs ausreichende Information.

4.3. π^*, π - und π^*, n -Anregungszustände linear-konjugierter Cyclohexadienone

Mit Hilfe des formalen, partiellen MO-Schemas (siehe Abb. 9) gelangt man zu einem tieferen Verständnis der Eigenschaften eines elektronen-angeregten linear-konjugierten Cyclohexa-2,4-dienons.

Abbildung 9 enthält die π_3 - und π_4 -MOs des konjugierten Sechs-Zentren-Systems, die im Grundzustand mit Elektronen besetzt oder von Elektronen unbesetzt sind, sowie das hierzu orthogonale p-Orbital am Sauerstoffatom der Carbonylgruppierung mit den sogenannten nichtbindenden, in Wirklichkeit nicht unerheblich delokalisierten n-Elektronen^[*].

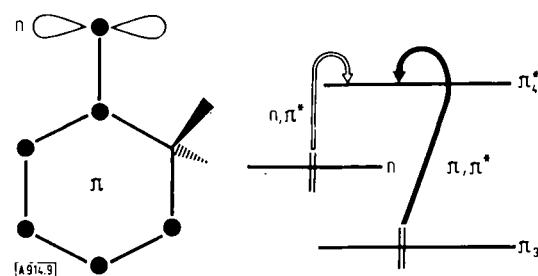


Abb. 9. Partielles, formales MO-Schema linear-konjugierter Cyclohexadienone mit den beiden oberen bzw. dem untersten im Grundzustand der Elektronenenergie besetzten bzw. unbesetzten MOs.

Wenig energie-aufwendige Elektronen-Übergänge finden von den relativ hoch liegenden n- und π_3 -MOs zum untersten antibindenden π_4^* -MO statt. Die π^*, n -Absorption^[**] erfolgt in der Gasphase bei relativ langen Wellen; sie ist symmetrie-verboten und infolgedessen nur wenig intensiv. Die unter diesen Bedingungen energiereichere π^*, π -Absorption^[**] ist dagegen symmetrie-erlaubt und um ca. zwei Zehnerpotenzen intensiver. Wie sehen die Absorptionsspektren in einem konkreten Fall aus?

Abbildung 10 enthält die in mehreren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gemessenen Elektronenspektren des 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienons. Bei der in Methylcyclohexan gemessenen Kurve sind zwei relativ langwellige Absorptionsbereiche deutlich voneinander zu unterscheiden.

[*] Das oberste, im Grundzustand der Elektronen-Energie mit Elektronen besetzte σ -MO eines Ketons entspricht einer Mischung aus vorwiegend dem p-Orbital am Sauerstoffatom und keineswegs vernachlässigbaren Gerüst- σ -Orbitalen [56]. Diese Delokalisierung ergibt sich sowohl aus ab-initio-Berechnungen [57] als auch aus experimentell ermittelten Ionisierungspotentialen [58] und ist bereits bei der Deutung der Photochemie des Formaldehyds berücksichtigt worden [59, 60]; siehe auch [61].

[**] Zur Diskussion der Elektronenspektren organischer Verbindungen siehe [62, 63].

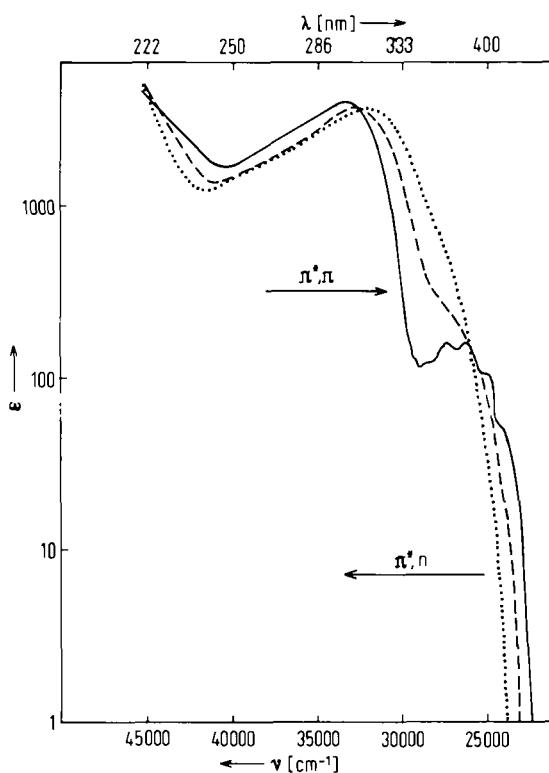


Abb. 10. Elektronenabsorptionsspektren von 6-Phenyl-6-methylcyclohexa-2,4-dienon bei Raumtemperatur in Methylcyclohexan (---), Äthanol (—) und Trifluoräthanol (····).

den; der längerwellige von beiden kommt dem $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang zu. Dafür sprechen neben der energetischen Lage die geringe Intensität sowie die charakteristische Schwingungsfeinstruktur. Das kürzerwellige und relativ intensive Absorptionsgebiet entspricht der $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung.

Diese Zuordnung wird durch die Richtung der Bandenverschiebung gestützt, die bei Verwendung alkoholischer Solventien auftritt. Beim Übergang vom schwach polaren Kohlenwasserstoff zu einem stark polaren Alkohol, der darüber hinaus als Protonen-Donor an Systemen mit Wasserstoff-Brückenbindung beteiligt ist, beobachtet man neben dem Verschwinden der Feinstruktur eine Rotverschiebung des π^*, π -, sowie eine Blauverschiebung des π^*, n -Absorptionsgebietes, die so weit gehen können, daß

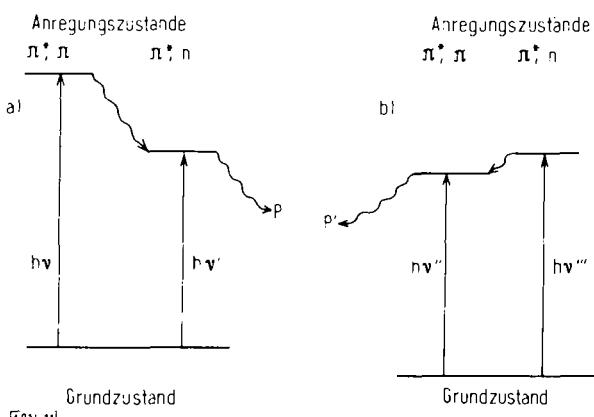


Abb. 11. Termschematische Illustration einer medium-verursachten Störung der Hierarchie von Anregungszuständen der Elektronen-Energie; a) ungestört, in der Gasphase und in wenig polaren gesättigten Kohlenwasserstoffen; b) stark gestört, in alkoholischen Solventien.

beide Bereiche zusammenfallen. Um diesen Solvens-Effekt zu verstehen und um seine Konsequenzen zu bedenken, eignet sich ein Blick auf ein Zustandsterm-Schema^[*] (siehe Abb. 11).

Sind diese gegenläufigen Effekte so stark, daß eine Nivellierung der Anregungszustände, eventuell gar eine Umkehr ihrer hierarchischen Ordnung bewirkt wird, tritt folgende Frage auf: Findet die chemische Umsetzung vom jeweils untersten Anregungszustand^[**] aus statt, gleichgültig welcher Anregungszustand bei der Lichtabsorption primär angeregt worden ist, oder hängt Natur und/oder Quantenausbeute des Photoprodukts vom Anregungszustand der Elektronen- und vielleicht gar der Schwingungsenergie ab, der bei der Lichtanregung unmittelbar erreicht wird? Im letzteren Fall wären Einstrahlungsbedingungen und Mediumeinflüsse produktbestimmende Variablen, im ersten Fall käme es auf die Wellenlänge des Lichts nicht an, das mit dem Dienon-Chromophor in Wechselwirkung tritt. Neben der Kenntnis des Multiplizitätscharakters (Singulett oder Triplet) interessiert daher die Elektronen-Konfiguration (π^*, n oder π^*, π) des anfänglichen spektroskopischen und des üblicherweise andersartigen photoreaktiven Anregungszustands.

4.4. Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Dienylketenen

Unter Bedingungen, die den π^*, n -Zustand als den energieärmsten Anregungszustand begünstigen, wird ein linear-konjugiertes Cyclohexa-2,4-dienon in Gegenwart eines protonischen Nucleophils HX in das Derivat einer substituierten Hexadiensäure umgewandelt^[64–66]. Das Reaktionsgeschehen läßt sich im Sinne unseres Modells (siehe Abb. 3) als primäre Photo-Isomerisierung des *cyclo*-isomeren Edukts zum *seco*-isomeren Dienylketen auffassen. Der Transient reagiert sekundär mit dem Reaktionspartner HX und/oder recyclisiert zum unveränderten Dienon (siehe Abb. 12).

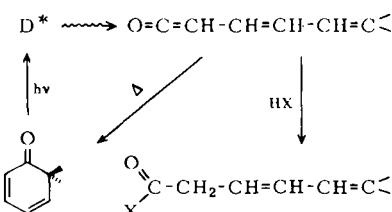


Abb. 12. Thermo-reversible Photo-Isomerisierung eines linear-konjugierten Cyclohexadienons zu einem prinzipiell abfangbaren Dienylketen: Konkretes Beispiel zum abstrakten Schema der Abb. 3.

Diesen Reaktionsvorschlag prüfen heißt folgende Fragen beantworten: Wie steht es mit dem isolierbaren Reaktionsprodukt? Seine Konstitution ist insofern diskutabel, als außer oder anstelle der im Schema (Abb. 12) angenommenen 1,2-Addition eines protonischen Nucleophils an ein hypothetisches Dienylketen 1,4- und/oder 1,6-Anlage-

[*] Zur Abhängigkeit der Elektronenspektren von der Natur des verwendeten Lösungsmittels siehe [52].

[**] Wenn hier vom untersten Anregungszustand gesprochen wird, so steht im Augenblick lediglich die Elektronen-Konfiguration, nicht die Multiplizität zur Diskussion.

rungen eintreten können. Selbst wenn nur die erwähnte Konstitution in Frage kommen sollte, bliebe die Stereochemie und letzten Endes die Konformation^[*] zu bestimmen. Stereo-Isomere sind in bezug auf die zweifach substituierte CC-Doppelbindung und bei ungleichen Substituenten am terminalen C-Atom auch im Hinblick auf die dreifach substituierte CC-Doppelbindung möglich.

Tritt der vermutete Transient tatsächlich auf? Wenn ja, müssen seine Komplexität, die Stereochemie der Einzelkomponenten sowie deren thermische und/oder lichtinduzierte Recyclisierung ermittelt werden. Bei Kenntnis dieser Details wäre zugleich auch die Ungewissheit behoben, die in bezug auf die Stereoselktivität der postulierten *cyclo-seco*-Isomerisierung existiert^[**]. Schließlich sind der Multiplitätscharakter (Singulett oder Triplet) sowie die vermutete π^*, n -Elektronen-Konfiguration des photoaktiven Anregungszustands zu bestimmen.

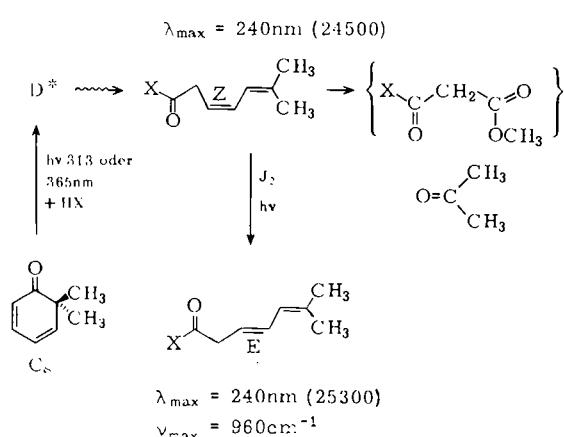


Abb. 13. Information zu Konstitution und Stereochemie des bei Raumtemperatur und im Beisein eines protonischen Nucleophils HX erhaltenen Bestrahlungsprodukts aus 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon.

Als erstes Untersuchungsobjekt wurde das zur Symmetriepunktgruppe C_s gehörige 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon in ätherischer Lösung und in Gegenwart von Cyclohexylamin als protonisches Nucleophil bestrahlt. Unabhängig davon, ob 365 nm- oder ob 313 nm-Licht verwendet wird, erhält man praktisch quantitativ nur ein einziges, und zwar das gleiche Produkt. Die Ozonolyse-Spaltprodukte belgen die angegebene Konstitution (siehe Abb. 13). Die 3Z-Anordnung ergibt sich aus der fehlenden, für 1,2-disubstituierte Äthylenderivate mit E-Orientierung charakteristischen IR-Bande bei 960 cm^{-1} , die aber im Jod-Isomerisierungsprodukt vorhanden ist. Die für beide Stereo-Isomere angegebenen UV-Daten lassen erkennen,

[*] Die Semantik der Stereochemie zeigt derartig divergente Züge (siehe [67]), daß der Begriff der Konformation jeweils spezifiziert werden muß. In diesem Fortschrittsbericht wird unter der bestimmten Konformation eines Moleküls diejenige räumliche Anordnung seiner Atome verstanden, die durch Angabe der Bindungslängen sowie Bindungs- und Diederwinkel fixiert ist. Zur eindeutigen Notation der Stereo-Isomerie in bezug auf eine CC-Doppelbindung wird die IUPAC-Regel E-2 21 [67] verwendet.

[**] Unseres Wissens haben bislang nur drei Arbeiten hierzu Stellung bezogen. Die Befunde werden voneinander abweichend im Sinn einer extremen [68, 69] oder einer partiellen Stereoselktivität [70] interpretiert.

dass sie für eine sichere stereochemische Zuordnung wertlos sind. Ersetzt man eine der beiden Methylgruppen durch einen andersartigen Rest, so stößt man auf eine ergiebigere Informationsquelle.

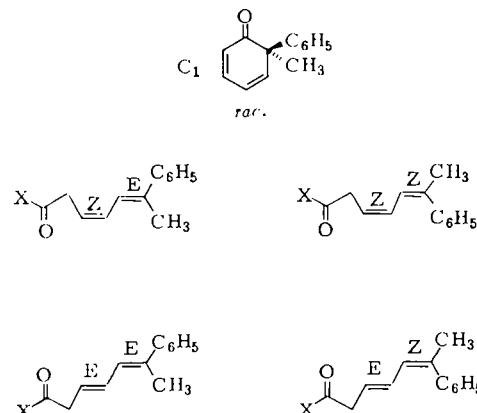


Abb. 14. 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon und der vollständige Satz möglicher Stereo-Isomere von Derivaten der 6-Phenyl-hepta-3,5-diensäure; X = $C_6H_{11}NH$.

6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon ist chiral; dies hat zur Folge, daß die Stereochemie potentieller Ringöffnungsprodukte in bezug auf beide CC-Doppelbindungen *a priori* offen ist. Der vollständige Satz der Stereo-Isomeren des aus Analogiegründen zu erwartenden Konstitutionstyps ist in Abbildung 14 zusammengestellt. Um eine eindeutige Reaktions- und Produkt-Analyse für die in Anwesenheit von Cyclohexylamin vorzunehmende UV-Bestrahlung zu garantieren, wurden sämtliche stereo-isomeren Cyclohexylamide (X = $C_6H_{11}NH$ in Abb. 14) in konventioneller Weise synthetisiert und bezüglich ihrer Stereochemie eindeutig festgelegt^[71, 72]. Bevor wir

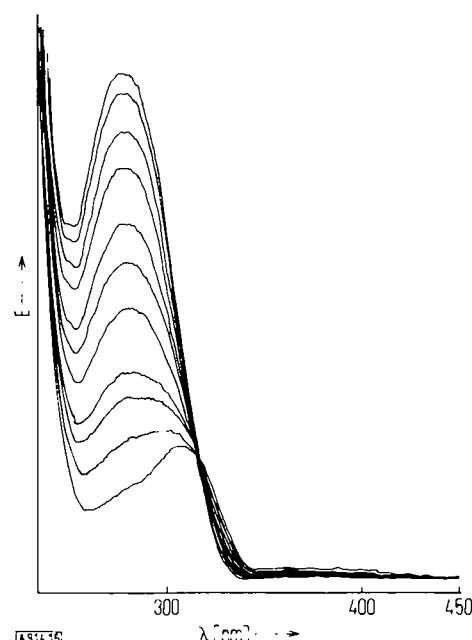


Abb. 15. Die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Elektronenabsorptionsspektren für die bei Raumtemperatur in Gegenwart von Cyclohexylamin in Äther vorgenommene UV-Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon mit 365 nm-Licht (isosbestischer Punkt bei 306.5 nm, $\epsilon = 3700$).

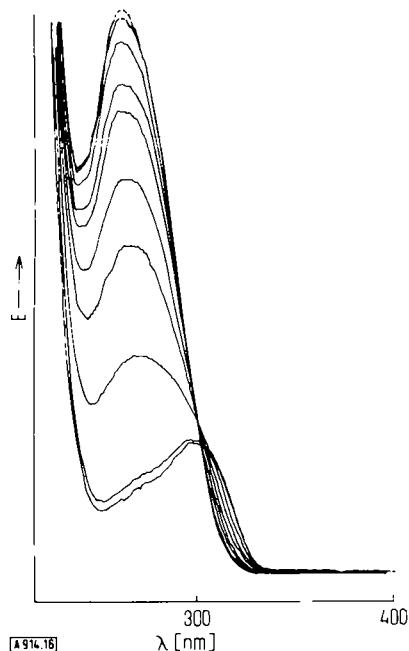


Abb. 16. Die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Elektronenabsorptionspektren für die bei Raumtemperatur in Gegenwart von Cyclohexylamin in Äther vorgenommene UV-Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon mit 313 nm-Licht.

uns mit der Identität des zum 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon gehörenden Photoproducts auseinanderzusetzen, sollen spektroskopische Informationen über die Kinetik der lichtinduzierten Ringöffnung diskutiert werden.

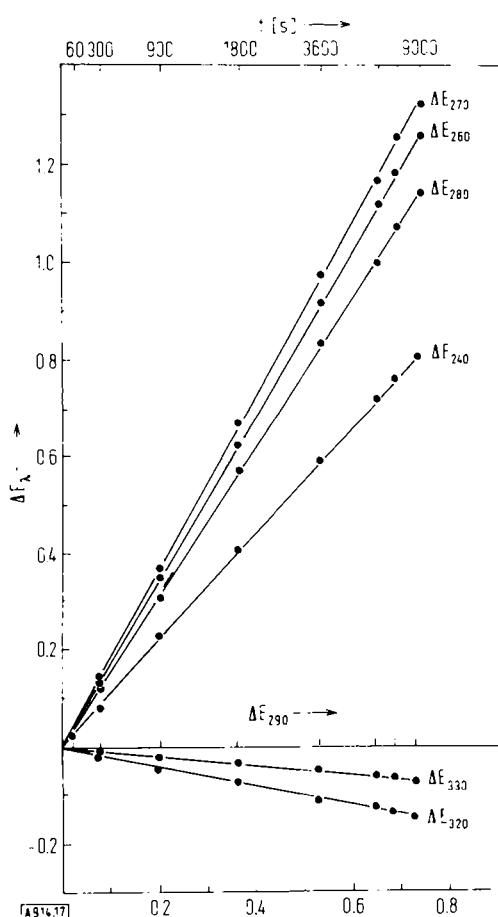


Abb. 17. Lineares ED-Diagramm zur Kurvenschar der Abb. 15.

Bestrahlt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon in Methylcyclohexan/Isopentan, der Cyclohexylamin zugesetzt worden ist^[170], mit 365nm-Licht, so erhält man eine Kurvenschar (Abb. 15), die sich in einem isosbestischen Punkt der angegebenen Charakteristik schneidet. Das Bild ändert sich, wenn man stattdessen 313nm-Licht einstrahlt; jetzt tritt kein isosbestischer Punkt mehr auf (Abb. 16). Der Unterschied zwischen den beiden Abbildungen mag nicht sehr beeindrucken; er wird deutlicher und aufschlußreich, wenn man sich der zuvor erwähnten ED- und EDQ-Diagramme bedient (siehe dazu Abb. 5 und 6).

Zu der durch einen isosbestischen Punkt charakterisierten Kurvenschar (Abb. 15) gehört das lineare ED-Diagramm der Abbildung 17. Die in Gegenwart von Cyclohexylamin mit 365nm-Licht vorgenommene Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon führt zu einer spektroskopisch einheitlichen Photoreaktion. Die Voraussetzungen des quasistationären Zustands sind erfüllt; außer Edukt und Produkt ist kein weiterer Reaktionsteilnehmer spektroskopisch nachweisbar.

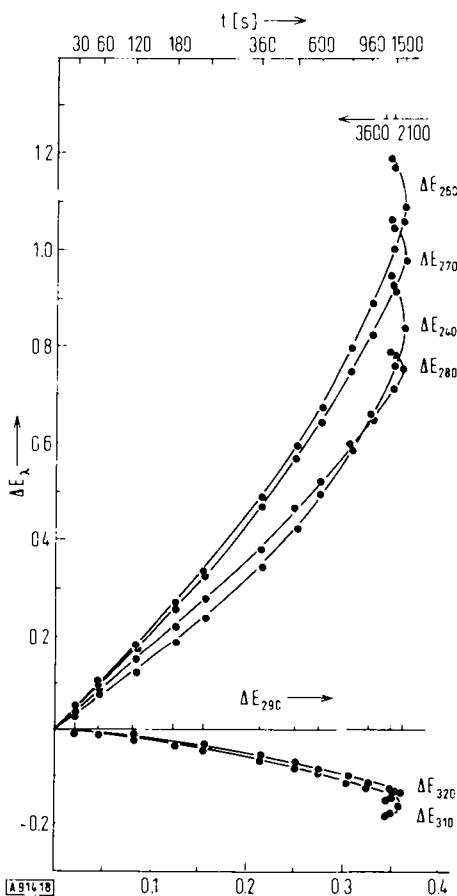


Abb. 18. Nichtlineares ED-Diagramm zur Kurvenschar der Abb. 16.

Das nichtlineare ED-Diagramm der Abbildung 18 gehört zur Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon mit 313nm-Licht in Gegenwart von Cyclohexylamin und entspricht der zuvor erwähnten Kurvenschar ohne isosbestischen Punkt (Abb. 16). Da es sich hier um eine spektroskopisch nicht einheitliche Photoreaktion handelt,

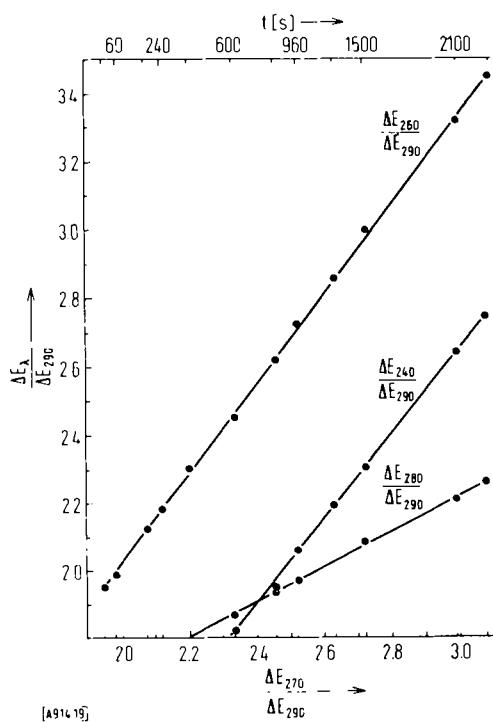


Abb. 19. Lineares EDQ-Diagramm zur Kurvenschar der Abb. 16.

bleibt die Anzahl spektroskopisch wahrnehmbarer Teilreaktionen zu klären. Das zugehörige lineare EDQ-Diagramm der Abbildung 19 belegt, daß nun zwei verschiedene Teilschritte spektroskopisch erkannt werden. Das Ergebnis der Reaktionsanalyse wird durch dasjenige der Produkt-Analyse erweitert.

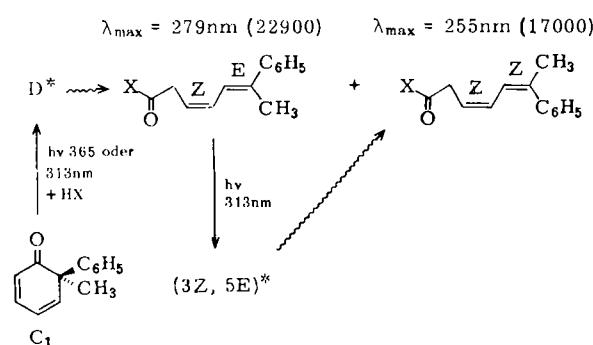


Abb. 20. Information über Konstitution, Stereochemie und Wellenlängen-Abhängigkeit des bei Raumtemperatur im Beiscin protonischer Nucleophile erhaltenen Bestrahlungsprodukts aus 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon.

Bei der Bestrahlung des zur Diskussion stehenden 2,4-Dienons mit 365nm-Licht^[170] erhält man in einer nachgewiesenermaßen spektroskopisch einheitlichen Umsetzung ein Mehrkomponenten-Produkt; die beiden Stereo-Isomeren mit Z-Orientierung der 3,4-Doppelbindung treten dabei im Verhältnis 1:1.8 auf (siehe Abb. 20). Durch Bestrahlung mit 313nm-Licht hingegen entsteht in einer spektroskopisch nicht einheitlichen Reaktion das Ein-komponenten-Produkt mit 3Z,5Z-Anordnung der CC-Doppelbindung. Es liegt die Vermutung nahe, daß 313nm-Licht – nicht aber 365nm-Licht – eine sekundäre Photo-

Isomerisierung der längerwellig zur kürzerwellig absorbierenden Komponente des primär in jedem Fall binären Produkts bewirkt. Diese Annahme läßt sich durch separate Untersuchung an beiden Stereo-Isomeren bestätigen.

Wie steht es mit dem dienylketenischen Transienten? Unter normalen Bedingungen ist er in allen daraufhin untersuchten Fällen selbst in Abwesenheit eines protonischen Nucleophils weder UV- noch IR- oder NMR-spektroskopisch zu erkennen. Dieser negative Befund besagt aber lediglich, daß meßbare Konzentrationen des gesuchten Dienylketens nicht vorliegen, ein Tatbestand, der auch durch die vermutete Recyclisierbarkeit deutet werden könnte (siehe Abb. 12). Unter der Voraussetzung, daß die Ringöffnung linear-konjugierter Cyclohexadienone bei herabgesetzten Temperaturen noch eintritt, stellen Tief temperatur-Photolyse die Anreicherung und Tief temperatur-Spektroskopie den Nachweis und die Identifizierung des potentiellen Transienten in Aussicht.

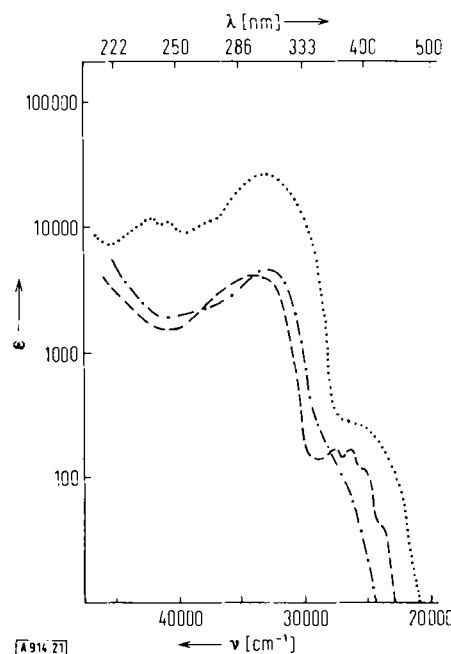


Abb. 21. Tief temperatur-elektronenspektroskopischer Nachweis der Entstehung eines Photoprodukts aus 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon bei -189°C in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) mit 365nm-Licht. (—) Spektrum des Edukts bei Raumtemperatur; (----) Spektrum des Edukts bei -189°C; (-----) Spektrum des Photoprodukts bei -189°C.

Abbildung 21 enthält neben dem bei Raumtemperatur auch das bei -189°C in Methylcyclohexan/Isopentan gemessene Elektronen-Absorptionsspektrum des 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienons. Ein Vergleich der Spektren zeigt, daß die Temperatur-Erniedrigung im wenig polaren Medium dem Effekt gleichkommt, der bei Raumtemperatur für den Übergang von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu Äthanol charakteristisch ist (siehe Abb. 10)^[1].

[*] Es ist bekannt [73], daß durch Temperatur-Erniedrigung Dichte und Dispersionskräfte des Systems anwachsen (Rot-Verschiebung) und die Boltzmann-Besetzung höherer Schwingungs-Niveaus sinkt (Blau-Verschiebung).

Einstrahlung von 365nm-Licht in die glasartig erstarrte Substanz-Probe^[74] bewirkt eine spektroskopisch wahrnehmbare Umsetzung, an deren Ende die dritte in Abbildung 21 enthaltene Absorptionskurve gemessen werden kann.

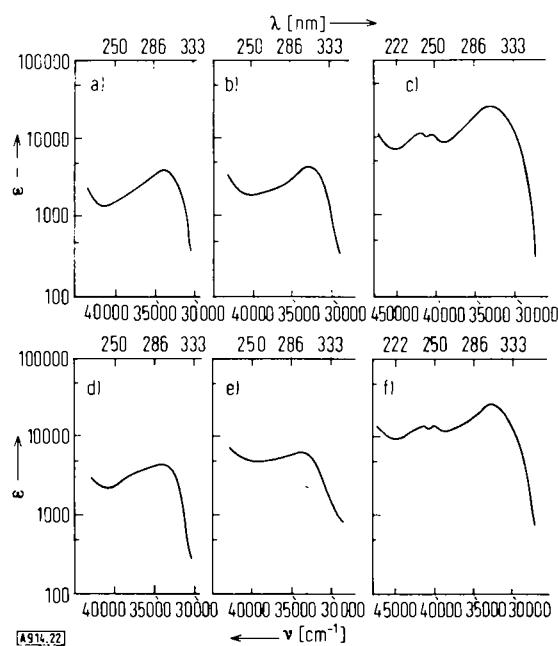


Abb. 22. Elektronenspektroskopischer Nachweis der wärmeinduzierten Rückbildung des 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienons aus dem zugehörigen, bei -189°C kinetisch stabilen Photoprodukt in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4); zur Bedeutung der Spektrenausschnitte siehe Text.

Abbildung 22 zeigt Spektrenausschnitte a) bei Raumtemperatur, b) bei -189°C und c) nach der Bestrahlung bei -189°C . Erwärmst man das Bestrahlungsprodukt anschließend auf Raumtemperatur, so erhält man Kurve d und nach erneuter Abkühlung auf -189°C Kurve e, die sich durch nochmalige Bestrahlung der Probe in Kurve f umwandelt. Dieser Befund sagt aus, daß ein Photoprodukt entsteht, das bei der tiefen Temperatur kinetisch stabil ist, bei Raumtemperatur jedoch nahezu quantitativ^[*] ins ursprüngliche Edukt zurückgeht.

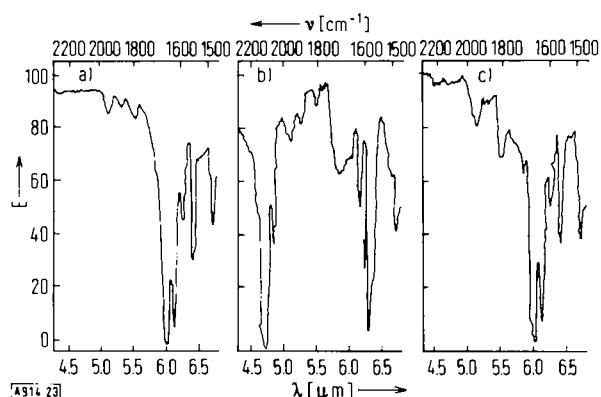


Abb. 23. Tieftemperatur-IR-spektroskopischer Nachweis der ketenischen Natur und der thermo-reversiblen Bildung des Photoprodukts; zur Bedeutung der Spektrenausschnitte siehe Text.

[*] Durch Extinktionsvergleich ermittelt man eine Rückbildung des Edukts zu 92%.

Daß es sich beim Photoprodukt um ein Keten handelt, geht aus der tieftemperatur-IR-spektroskopischen Kontrolle der Umsetzung^[74] hervor. Der Ausschnitt des bei Raumtemperatur aufgenommenen IR-Spektrums von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon in Chloroform läßt die Absorption des konjugiert-ungesättigten Carbonylsystems erkennen (Abb. 23a). Nach Abkühlen auf -63°C und Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge oberhalb von 340 nm erhält man den Spektrenausschnitt b; die Carbonylbande ist zumindest weitgehend verschwunden, und eine für die Keten-Gruppierung charakteristische Absorption bei 2120 cm^{-1} tritt neu auf. Erwärmen der Bestrahlungsprobe auf Raumtemperatur führt im wesentlichen zur Ausgangssituation zurück (c).

Nach der Feststellung, daß ein *secō*-isomeres Dienylketen durch thermo-reversible Photo-Isomerisierung mit dem *cyclo*-isomeren Cyclohexa-2,4-dienon verknüpft ist^[*], bleibt daran zu erinnern, daß bei der Bestrahlung des 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienons in Anwesenheit eines protonischen Nucleophils mit 365nm-Licht zwei Ringöffnungskomponenten nebeneinander auftreten (siehe Abb. 20). Die einfachste Interpretation wäre natürlich, daß diesen beiden Komponenten des Produktes zwei stereo-isomere Dienylketene vorausgehen. Die bislang diskutierten Spektren geben darüber keine Auskunft, wohl aber die bei ca. -60°C in Deuteriochloroform aufgenommenen NMR-Spektren^[74].

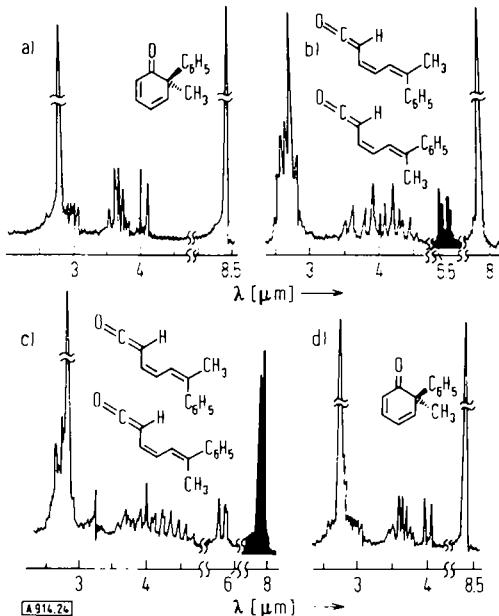


Abb. 24. Tieftemperatur-NMR-spektroskopischer Nachweis der Existenz und der wärmeinduzierten *secō/cyclo*-Isomerisierung zweier stereo-isomerer Dienylketene als Photoprodukte aus 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon; zur Bedeutung der Spektrenausschnitte siehe Text.

Abbildung 24 zeigt neben den Protonen-Resonanzsignalen des Edukts bei Raumtemperatur (a) die Absorption des bei

[*] Nach unserer Bekanntgabe, tieftemperatur-UV- und -IR-spektroskopisch die thermo-reversible Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Dienylketenen nachgewiesen zu haben [75], wurden entsprechende Untersuchungen auch aus anderen Laboratorien mitgeteilt: UV-spektroskopisch siehe [69, 76]; IR-spektroskopisch siehe [76- 79].

tiefer Temperatur erzielten Photoproducts (b). Im Gebiet der aldotketischen Protonen sind zwei sich überlagernde Dubletts^[*] zu erkennen, ein Argument für ein Gemisch zweier Stereo-Isomere. Dagegen spricht allerdings das einzige Singulett für die Methyl-Protonen; es sei denn, daß sich hier zwei Signale zufällig überlagern. Daß die letztere Annahme gerechtfertigt ist, geht aus dem Spektrum hervor, das in Gegenwart von 25% Deuteriobenzol erhalten wurde (c). Nun sind zwar die beiden Dubletts der aldotketischen Protonen näher aneinander gerückt, das Methyl-Protonensignal ist aber deutlich aufgespalten. Durch Erwärmen der Bestrahlungslösung auf Raumtemperatur stellt sich auch bei dieser spektroskopischen Methode das Ausgangsprodukt wieder ein (d).

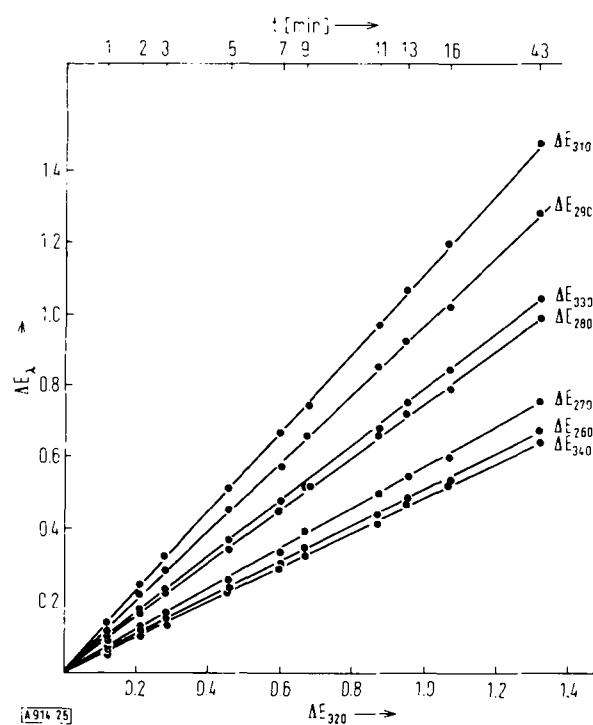


Abb. 25. Den tiefen-temperatur-NMR-spektroskopischen Meßbedingungen (siehe Abb. 24) entsprechendes lineares ED-Diagramm.

Das für die tiefen-temperatur-NMR-spektroskopischen Meßbedingungen ermittelte lineare ED-Diagramm (siehe Abb. 25) schließt aus, daß der binäre Transient durch nachträgliche Photo-Isomerisierung eines ursprünglich einzigen Dienylketens entstanden ist.

Die erhaltenen Teileinformationen fügen sich zum Modellfall eines thermo-reversiblen Photo-Isomerisierungssystems zusammen (siehe Abb. 26). In Gegenwart von Cyclohexylamin wird 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon durch 365nm-Licht in einer partiell stereo-selektiven Reaktion in ein Gemisch der beiden stereo-isomeren Säureamiden umgewandelt. Den Säurederivaten gehen die beiden entsprechenden Dienylketene voran, die bei der Ringöffnung Seite an Seite gebildet wurden.

[*] Ein Dublett zeigt z. B. das stereochemisch weniger komplexe Dienylketen aus 6,6-Dimethyl-cyclohexa-2,4-dienon. Über NMR-Spektren von Aldoketenen bei -80°C ist kürzlich berichtet worden [80]. Zur Diskussion der NMR-Spektren von Cyclohexa-2,4-dienonen siehe [81].

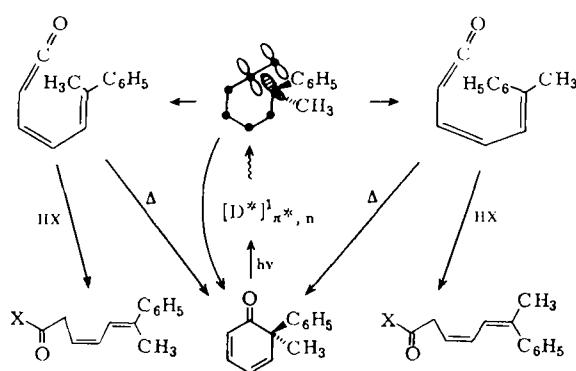


Abb. 26. Interpretation der Befunde zur struktur-orientierten Produkt- und Transienten-Analyse sowie zur formalkinetischen Analyse des Reaktionsablaufs für die UV-Bestrahlung des 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienons.

Da die Komponenten des Transienten monomolekular zum Edukt recyclisieren^[*] und/oder bimolekular zu den Säurederivaten reagieren, ist von der nucleophilen Stärke sowie von der Konzentration des Addenden HX her ein Einfluß auf die Produkt-Zusammensetzung zu erwarten^[83]. Nur bei ausreichender Nucleophilie und einer entsprechenden Minimalkonzentration wird der Partner HX effektiv genug sein, die thermische Recyclisierung beider Dienylketene völlig zu unterbinden.

Wie das lineare ED-Diagramm der lichtinduzierten Amidbildung in Äther/Isopentan bei 25°C (siehe Abbildung 27)

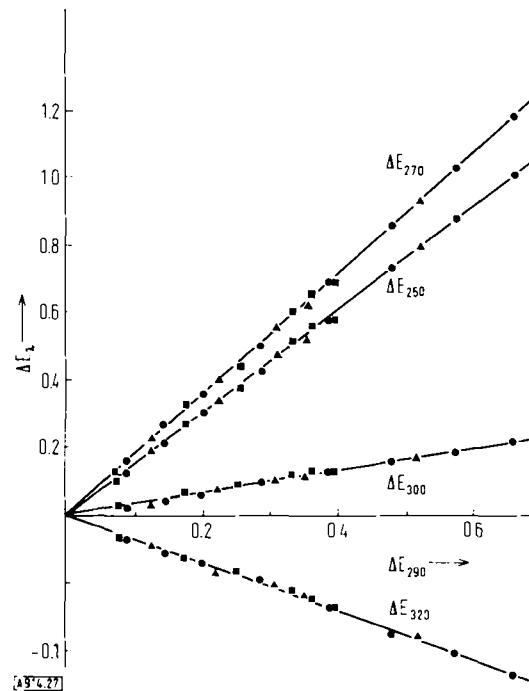


Abb. 27. Lineares ED-Diagramm mit konzentrations-invarianten Geraden für die Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon in cyclohexylamin-haltigem Äther/Isopentan (1:1) bei 25°C mit 365nm-Licht. Cyclohexylamin-Gehalt: ▲ 0.0730 mol/l; ● 0.135 mol/l; ■ 0.173 mol/l.

[*] Die Halbwertszeit beträgt beim 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon 95 min bei -15.4°C; weitere Daten siehe [74]. Alkylsubstituenten am Dienon-Chromophor mindern, Substituenten mit n- oder π-Elektronen an C-6 steigern die Halbwertszeit der zu den linear-konjugierten Cyclohexa-2,4-dienonen gehörenden Dienylketene [82] (siehe auch [76]).

erkennen läßt, liegen im angegebenen Konzentrationsbereich die bei unterschiedlichen Konzentrationen und für eine bestimmte Wellenlänge erhaltenen Meßpunkte auf einer und derselben Geraden. Da die Komponenten des Reaktionsprodukts bei den einzelnen Wellenlängen unterschiedlich stark absorbieren (siehe Abb. 20), bedeutet eine Konzentrations-Invarianz der Geraden eine konzentrations-unabhängige Produkt-Zusammensetzung. Im vorliegenden Fall ist also offensichtlich die kritische, für jedes Nucleophil spezifische Konzentrationsgrenze überschritten, oberhalb derer jedes Dienylketen-Molekül zum Amid abgefangen wird.

Bedient man sich des wesentlich schwächeren Nucleophils Äthanol, so wird im gleichen Konzentrationsbereich die Geradensteigung eine Funktion der jeweils gewählten Nucleophil-Konzentration (siehe Abb. 28). Die gaschromatographische Untersuchung bestätigt, daß die Gewichte der Esterkomponenten im Reaktionsprodukt von der Äthanol-Konzentration mitbestimmt werden.

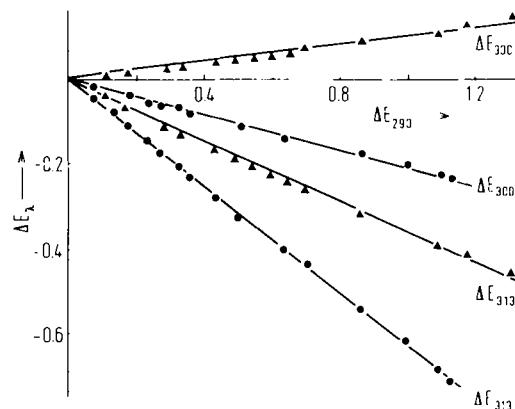


Abb. 28. Lineares ED-Diagramm mit konzentrations-varianten Geraden für die Bestrahlung von 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon in äthanol-haltigem Äther/Isopentan (1:1) bei 25 °C mit 365nm-Licht. Äthanol-Gehalt: ▲ 0.0805 mol/l; ● 0.171 mol/l.

Unter Bedingungen, bei denen jedes Transienten-Molekül ins Säurederivat überführt wird, gelangt die Quantenausbeute für 365nm- als auch für 313nm-Licht (!) auf einen Maximalwert von 0.55^[83]. Von Cyclohexylamin wird er bereits bei relativ niedrigen, von Äthanol erst bei sehr hohen Konzentrationen erreicht. Was geschieht mit 45% der bei der Lichtabsorption aufgenommenen Energie, die für die Ringöffnung unter keinen Umständen zur Verfügung steht?

Da das elektronen-angeregte Dienon weder bei Raumtemperatur noch bei der Siedetemperatur des Stickstoffs emittiert^[84], kommt nur die strahlungslose Desaktivierung für die Deutung des Defizits in Frage. Ein Teil mag in strukturell durchsichtiger Weise verbraucht werden, indem das elektronenangeregte Keton einer sogenannten α -Spaltung^[4] unterliegt und die resultierende bifunktionelle Spe-

[*] π^*,n -Angeregte Ketone, bei denen wenigstens eines der beiden zum Carbonyl-Chromophor nachbarständigen C-Atome mit vier Liganden versehen ist, unterliegen generell einer homolytischen Spaltung der Bindung zwischen dem bezeichneten C-Atom und demjenigen der Carbonylgruppierung; siehe auch „Norrish-Typ-I-Spaltung“ z. B. in [85]. Zur Problematik sogenannter „Biradikale“ siehe [86-89].

zies partiell zu den Dienylketenen, zum Teil aber zurück zum Dienon reagiert. Ein optisch aktives Edukt, dessen Racemisierung hierüber Aufschluß geben könnte, stand bislang nicht zur Verfügung. Die Existenz der bifunktionellen Spezies würde jedenfalls in einfacher Weise der Tatsache gerecht, daß beide stereo-isomeren Dienylketene nebeneinander auftreten.

Welche Elektronenkonfiguration und welche Multiplizität kommen dem photoreaktiven Zustand der lichtinduzierten *cyclo/secō*-Isomerisierung zu, besitzt er – wie angenommen – π^*,n -Charakter, weist er Singulett- und/oder Triplet-Natur auf? Das Fehlen einer jeglichen Emission^[84] schließt eine sonst wichtige Informationsquelle aus. Die photochemische Säurederivat-Bildung läßt sich durch tripllett-angeregtes Benzophenon (oder durch Derivate des Benzophenons) nicht sensibilisieren^{[90][1*]}, der bewährte Ketontriplett-Löscher Pipyriden^[94-96] beeinflußt die Quantenausbeute praktisch nicht^[83]; der erste Befund trägt nichts Eindeutiges zur Klärung der aufgeworfenen Fragen bei, der letzte schließt immerhin die Mitwirkung relativ langlebiger Dienon-Triplets aus.

Schließlich läßt sich der Umstand, daß nicht nur die Gestalt der Elektronenabsorptionsspektren der Cyclohexa-2,4-dienone (siehe Abschnitt 4.3), sondern auch die Natur des resultierenden Photoprodukts (siehe Abschnitt 5) vom molekularen Milieu mitbestimmt wird, als Indiz auf die Elektronen-Konfiguration des betreffenden photoreaktiven Zustands benutzen. In einem Medium, das den spektroskopischen π^*,n -Anregungszustand energetisch vor dem spektroskopischen π^*,π -Anregungszustand begünstigt, findet – unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge (365 oder 313nm) – die ausführlich erörterte lichtinduzierte *cyclo/secō*-Isomerisierung zum dienylketenischen Transienten statt. Unter Bedingungen, welche den Abstand zwischen den spektroskopischen Anregungszuständen verringern oder gar deren Reihenfolge umkehren, tritt dagegen ein bislang nicht erwähnter Reaktionstyp auf: die Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Bicyclo[3.1.0]hexenonen (siehe Abbildung 29)^{[77, 79, 97-104][**]}.

Wenngleich eine Korrelation spektroskopischer Eigenschaften des Edukts mit der Natur des Photoprodukts problematisch ist, weil die durch Absorption erreichten spektroskopischen Anregungszustände keinesfalls mit den produkt-bestimmenden photoreaktiven Anregungszuständen übereinstimmen müssen, sprechen Art und Weise der stattfindenden Umsetzungen für eine ganz bestimmte Elektronen-Konfiguration des jeweiligen photoreaktiven Zustands: Wie bereits erwähnt, ist für π^*,n -angeregte Ketone mit wenigstens einem nachbarständigen C-Atom der Koordinationszahl vier die α -Spaltung charakteristisch; für

[*] Zur Diskussion sensibilisierter Photoreaktionen siehe [91-93].

[**] Eingehende Untersuchungen (siehe Abschnitt 5) informieren darüber, daß Bicyclo[3.1.0]hexenone unmittelbar aus π^*,π -angeregten Cyclohexa-2,4-dienonen gebildet werden und unter bestimmten Voraussetzungen auch durch intramolekulare Cycloaddition aus Dienylketenen entstehen. Beide Isomerisierungen des *secō*-Isomers – die Recyclisierung zum linear-konjugierten Cyclohexadienon- und die Umsetzung ins Bicyclo[3.1.0]hexenon-System – sind im Grundzustand der Elektronenenergie als einstufige Reaktionen orbitalsymmetrie-erlaubt.

π^*, π -angeregte linear-konjugierte Cyclohexadienone ist die intramolekulare Cycloaddition zu Bicyclo[3.1.0]hexenonen typisch^[1].

5. Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zu Bicyclo[3.1.0]hexenonen

Hart et al.^[97-104] gaben mit ihrer Beobachtung, daß unter bestimmten Bedingungen Bicyclo[3.1.0]hexenone Photoprodukte linear-konjugierter Cyclohexadienone sind, der Entwicklung der Chemie elektronen-angeregter Cyclohexa-2,4-dienone einen kräftigen Impuls. Die Deutung^[107], daß die direkte Photo-Isomerisierung vom π^*, π -angeregten Edukt aus stattfindet (siehe Abb. 29), wirft die Frage

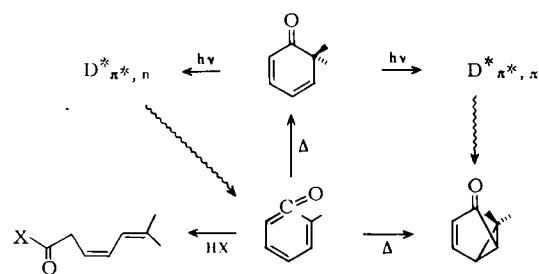


Abb. 29. Die unterschiedlichen Wege der Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone: Präzisierung und Erweiterung des Schemas der Abb. 12.

auf, unter welchen Bedingungen der photoreaktive π^*, π -Anregungszustand erreicht werden kann. Die Darlegung der Solvens-Abhängigkeit der Absorptionsspektren (siehe

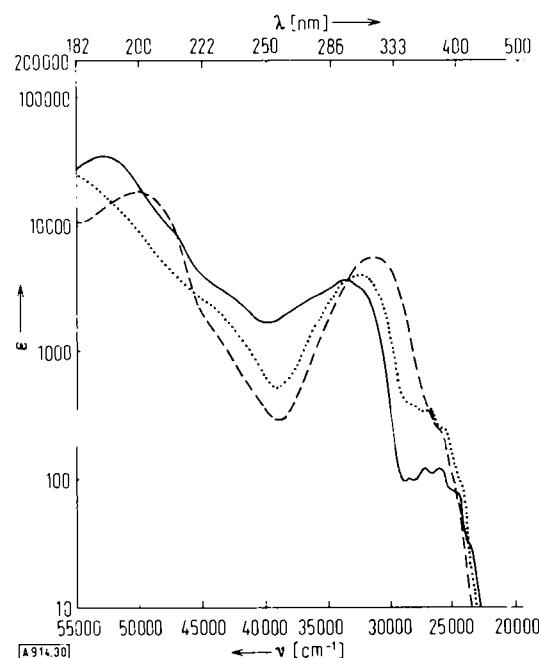


Abb. 30. Elektronenabsorptionsspektren mehrerer Cyclohexa-2,4-dienone bei Raumtemperatur in n-Heptan; 6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon (—), 6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dienon (···), 2,3,4,5,6,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon (---), 2,3,4,5,6,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon (·---·).

[*] Dies zeigen linear-konjugierte Methylen-cyclohexadiene, bei denen natürlich keine π^*, π -Anregung möglich ist; sie photo-isomerisieren stereospezifisch zu konjugierten Methylenbicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten [105, 106].

Abschnitt 4.3) plädiert für die Verwendung eines alkoholischen Lösungsmittels; die Erfahrung zeigt, daß Tri fluoräthanol als polares Solvens oder aber Kieselgel als polares Adsorptionsmittel^[1] besonders geeignet sein sollten^[107].

Die Wirksamkeit dieser Störfaktoren auf die relative Lage der π^*, π - und π^*, π -Anregungszustände (siehe Abb. 11) setzt voraus, daß im ungestörten Fall (in der Gasphase oder auch noch in wenig polaren Kohlenwasserstoffen) die beiden Anregungszustände nicht so weit voneinander entfernt sind, um die erforderliche Manipulierbarkeit auszuschließen. Der Abstand zwischen den π^*, π - und π^*, π -Absorptionsbereichen hängt von der Substitution des Dienons

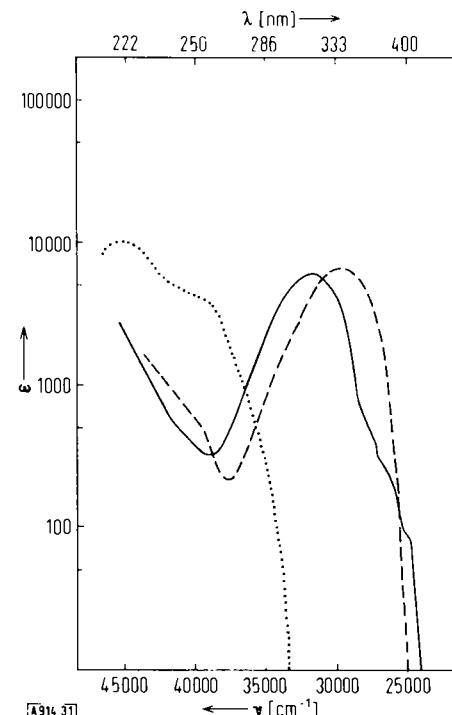


Abb. 31. Tief temperatur-elektronenspektroskopischer Nachweis der Entstehung eines Photoprodukts aus 2,3,4,5,6,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon bei -189°C in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) mit 365 nm-Licht. (—) Spektrum des Edukts bei Raumtemperatur, (---) Spektrum des Edukts bei -189°C, (···) Spektrum des Photoprodukts.

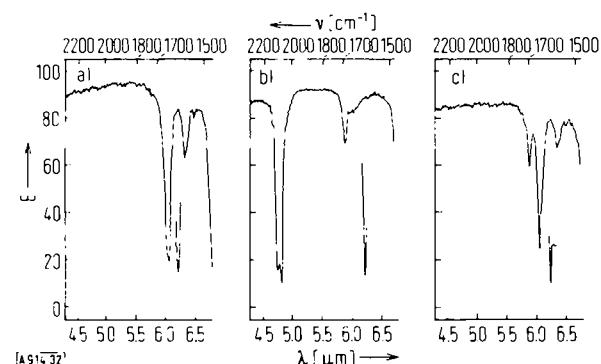


Abb. 32. Tief temperatur-IR-spektroskopischer Nachweis der ketenischen Natur des bei Raumtemperatur kinetisch instabilen Photoprodukts aus 2,3,4,5,6,6-Hexamethyl-cyclohexa-2,4-dienon. a) Spektrenausschnitt des Edukts bei Raumtemperatur in Paraffin; b) nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen > 340 nm bei -155°C; c) nach anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur.

[*] Zur Spektroskopie und Photochemie adsorbiertes organischer Verbindungen siehe [108].

Tabelle 1. Zusammenstellung von Bedingungen und Produkten der Photoreaktionen von Cyclohexa-2,4-dienonen.

Kennziffern zu den Reaktionsbedingungen:

1. Bestrahlung bei Raumtemperatur ohne (zusätzliches) protonisches Nucleophil
2. Bestrahlung bei Raumtemperatur mit (zusätzlichem) protonischem Nucleophil
3. Tieftemperatur-spektroskopische Information über den bei tiefer Temperatur erhaltenen Transienten
4. Spektroskopische oder gaschromatographische Information über das Photoprodukt, das durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten wurde.

Kennbuchstaben zu den Photoprodukten:

- A: Cyclohexa-2,4-dienon
 B: Bicyclo[3.1.0]hexenon
 C: Cyclohexa-2,5-dienon
 D: Dienylketen
 E: Carbonsäureester
 F: Carbonsäure-N-cyclohexylamid.

Cyclohexa-2,4-dienon	Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erhaltenes Photoprodukt Φ = Quantenausbeute	Medium
	<ol style="list-style-type: none"> 1. A; $\Phi = 0.014$ [a] 2. (Cyclohexylamin): Zwei F [70], $\Phi = 0.58$ (365 nm, 25°C) [b] 3. Zwei D [74] 4. A (92%); siehe Abb. 22-24 	MCI [c] oder EI [d]
	<ol style="list-style-type: none"> 1. Zwei E; $\Phi = 0.58$ (Äthanol, 365 nm, 25°C) [e]; $\Phi = 0.55$ (Äthanol, 313 nm, 25°C) [e] 3. Zwei D [39] 4. Zwei E [39] <p>1. Zwei E [109]</p>	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH oder EPA [f]
	<ol style="list-style-type: none"> 1. A; $\Phi = 0.018$ [a,g] 2. (Cyclohexylamin): Zwei F [109] 3. Zwei D [35, 109] 4. A [35] <ol style="list-style-type: none"> 1. Drei E; $\Phi = 0.21$ (Methanol; 313 nm; 25°C) [109] 2. (Cyclohexylamin) = Zwei F [h]; $\Phi = 0.53$ (365 nm; 20°C) [109] 3. Zwei D [109] 4. A + drei E [109] <ol style="list-style-type: none"> 1. A + B + C [109]; $\Phi = 0.32$ (313 nm; 20°C); $\Phi = 0.32$ (365 nm; 20°C) [109] 2. (Cyclohexylamin): A + B + zwei F + C [109]; $\Phi = 0.42$ (313 nm; 20°C); $\Phi = 0.40$ (365 nm; 20°C) [109] 3. Zwei D + B + C [109] 4. A + B + C [109] 	MCI [c] oder EI [d]
	<ol style="list-style-type: none"> 1. A [109], $\Phi = 0.007$ (EI [d]; 365 nm; 25°C) [a] 2. (Cyclohexylamin): F [79] 3. D [79, 82] 4. A + E [79, 82] <ol style="list-style-type: none"> 1. A + B [79, 109]; $\Phi = 0.41$ (Äthanol; 313 nm; 25°C) [109] 	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH oder CF ₃ CH ₂ OH

[a] Langsamer, irreversibler Abbau des Edukts.

[b] 0.77 mol/l Cyclohexylamin.

[c] Methylcyclohexan/Isopentan = 4:1.

[d] Äther/Isopentan = 1:1.

[e] Die als wellenlängen-unabhängig bezeichnete [39] Quantenausbeute wird leicht von der Energie des einstrahlten Lichts beeinflusst.

[f] Äther/Isopentan/Äthanol = 5:5:2.

[g] Bei längerer Lichteinwirkung entstehen in Abwesenheit protonischer Nucleophile oder im Beisein protonischer Nucleophile, die aufgrund ihrer geringen Konzentration und/oder ihrer geringen Nucleophilie die dienylketenischen Transienten nur unvollständig absangen, Phenole [64]. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit elektronen-angeregter Cyclohexa-2,4-dienone, die z. B. bei 1,1-disubstituierten 2(1H)-Naphthalinonen beobachtet wurde, ist die dimerisierende Cycloaddition zu Cyclobutan-Derivaten [66].

[h] Die beiden stereo-isomeren N-Cyclohexylamide entstehen mit extrem ungleicher Gewichtsverteilung [109].

Chromophors ab. Abbildung 30 enthält die Elektronenspektren dreier linear-konjugierter Cyclohexadienone, bei Raumtemperatur in n-Heptan gemessen. Die bathochrome Verschiebung des π^*,π -Absorptionsgebietes durch Methylsubstituenten und damit das Heranrücken des π^*,π -Anregungszustands an den π^*,n -Zustand sind deutlich wahrzunehmen. Tabelle 1 informiert anhand dieser drei Cyclohexa-2,4-dienone über die milieu-bedingte Natur der zu gehörigen Photoprodukte^[109, 110].

6-Phenyl-6-methyl-cyclohexa-2,4-dienon geht unter keiner der aufgeführten Bedingungen in die zugehörigen stereoisomeren Bicyclo[3.1.0]hexenone über. 6-Acetoxy-2,4,6-trimethyl-cyclohexa-2,4-dienon photo-isomerisiert entweder zu Dienylketenen (zum tieftemperatur-spektroskopischen Nachweis siehe^[35]) und deren Folgeprodukten (ursprüngliches Edukt oder Säurederivat; siehe Fußnote [g] der Tabelle) oder direkt zu den entsprechenden Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivaten. 2,3,4,5,6,6-Hexamethylcyclo-

hexa-2,4-dienon liefert unter fast jeder der angegebenen Bedingungen das Bicyclo[3.1.0]hexenon, ob nun intermediär das Dienylketen auftritt (zum Tieftemperaturspektroskopischen Nachweis siehe Abb. 31 und 32 sowie^[79] oder nicht).

Da Bicyclo[3.1.0]hexenone aus π^*,π -angeregten Cyclohexa-2,4-dienonen direkt und/oder aus π^*,n -angeregten Cyclohexa-2,4-dienonen über intermediär auftretende Dienylketene entstehen können (siehe Abb. 29), ist die Natur des isolierten Photoproducts kein sicherer Informant über seine Entstehungsgeschichte. Ob Dienylketene als kurzelbige Transienten bei der Photo-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone auftreten, vermag jedoch die Tieftemperatur-Spektroskopie eindeutig zu entscheiden.

Den Herren Prof. Dr. H. H. Perkampus, Dr. B. Bronstert, P. Michaelis, Dr. G. Prescher, Dr. D. Egert, Dr. M. Hintzmann, Dr. P. Jürges, A. Syldatk, K. Schmieder, Dr. U. Krüger und H. Appelt bin ich für Anregungen und aktive Mitarbeit herzlich verbunden. Die Untersuchungen wurden von der Farbwerke Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie großzügig unterstützt und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen gefördert. B. B., D. E., P. J. und K. Sch. waren zweitweilig Stipendiaten der Schering AG. Den genannten Institutionen gebührt mein aufrichtiger Dank.

Eingegangen am 23. Dezember 1971 [A 914]

- [1] G. S. Hammond, Pure Appl. Chem. 22, 3 (1970).
- [2] G. S. Hammond u. R. Nyholm, J. Chem. Educ. 48, 6 (1971).
- [3] G. S. Hammond, J. Chem. Educ. 48, 362 (1971).
- [4] M. Florkin u. E. M. Stotz: Comprehensive Biochemistry. Bd. 27, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [5] J. B. Thomas: Einführung in die Photobiologie. Thieme, Stuttgart 1968.
- [6] C. P. Swanson: An Introduction to Photobiology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1969.
- [7] J. D. Bernal sowie H. Gaffron in M. Kasha u. B. Pullman: Horizons in Biochemistry. Academic Press, New York 1962, S. 11 bzw. 59.
- [8] G. Wald, Angew. Chem. 80, 857 (1968).
- [9] M. D. Kamen: Primary Processes in Photosynthesis. Academic Press, New York 1963.
- [10] J. C. D. Brand u. D. G. Williamson, Advan. Phys. Org. Chem. 1, 365 (1963).
- [11] R. Hoffmann, Pure Appl. Chem. 24, 567 (1970).
- [12] R. P. Feynman, R. B. Leighton u. M. Sands: The Feynman Lectures on Physics. Bd. 1. Addison-Wesley Publ. Comp., Reading, Mass. 1970.
- [13] Th. Butterfass: Wachstums- und Entwicklungsphysiologie der Pflanze. Quelle & Meyer, Heidelberg 1970.
- [14] G. Quinkert, M. Finke, J. Palmowski u. W.-W. Wiersdorff, Mol. Photochem. 1, 433 (1969).
- [15] R. S. Mulliken, Angew. Chem. 79, 541 (1967).
- [16] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932).
- [17] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [18] M. Eigen in S. L. Friess, E. S. Lewis u. A. Weissberger: Very Rapid Reactions in Solution, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Interscience, New York 1963.
- [19] M. Eigen, Angew. Chem. 80, 892 (1968).
- [20] G. Porter in S. L. Friess, E. S. Lewis u. A. Weissberger: Flash Photolysis, Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions. Interscience, New York 1963, S. 1055.
- [21] G. Porter, Angew. Chem. 80, 882 (1968).
- [22] Th. Förster: Fluoreszenz. Organischer Verbindungen. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.

- [23] A. Weller, Progr. React. Kinet. 1, 187 (1961).
- [24] D. M. Hercules: Fluorescence and Phosphorescence Analysis. Interscience, New York 1966.
- [25] C. A. Parker: Photoluminescence of Solutions. Elsevier, Amsterdam 1968.
- [26] M. Bersohn u. J. C. Baird: An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance. Benjamin, New York 1966.
- [27] R. Kaptain, Proefschrift Rijksuniversiteit Leiden 1971; dort weitere Literatur.
- [28] Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2309 (1956).
- [29] M. Kasha in M. Kasha u. B. Pullman: Horizons in Biochemistry. Academic Press, New York 1962, S. 583.
- [30] P. Douzou in B. Pullman u. M. Weissbluth: The Study of Transient Molecular Configuration in Some Biophysical Problems, Molecular Biophysics. Academic Press, New York 1965, S. 239.
- [31] R. C. Bertelson in G. H. Brown: Photochromism. Wiley Interscience, New York 1971, S. 733.
- [32] T. Bercovici, R. Korenstein, K. A. Muszkat u. E. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 531 (1970).
- [33] Th. Förster, Pure Appl. Chem. 24, 443 (1970).
- [34] E. F. Ullman, Accounts Chem. Res. 1, 353 (1968).
- [35] G. Quinkert, Photochem. Photobiol. 7, 783 (1968).
- [36] A. A. Lamola, G. S. Hammond u. F. B. Mallory, Photochem. Photobiol. 4, 259 (1965).
- [37] D. Phillips, J. Lemaire, C. S. Burton u. A. W. Noyes, Jr., Advan. Photochem. 5, 329 (1968).
- [38] J. Jortner, S. A. Rice u. R. M. Hochstrasser, Advan. Photochem. 7, 149 (1969).
- [39] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis, G. Prescher, D. Egert, P. Jürges u. A. Syldatk, noch unveröffentlicht.
- [40] H. Mauser, Z. Naturforsch. 23b, 1025 (1968).
- [41] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [42] J. R. Norak u. M. C. Windsor, Proc. Roy. Soc. (London) A 308, 95 (1968).
- [43] M. M. Malley u. P. M. Rentzepis, Chem. Phys. Lett. 3, 534 (1969).
- [44] J. Simonsen u. D. H. R. Barton: The Terpenes. Bd. 3. The University Press, Cambridge 1952.
- [45] K. Schaffner, Fortschr. Chem. 22, 1 (1964).
- [46] K. Schaffner, Advan. Photochem. 4, 81 (1966).
- [47] P. J. Kropp in O. L. Chapman: Photochemical Transformations of Cyclohexadienones and Related Compounds. Organic Photochemistry. Bd. 1. Marcel Dekker, New York 1967, S. 1.
- [48] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Lötgering, R. Keese, K. Müller u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 81, 301 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 343 (1969).
- [49] R. S. Becker, E. Dolan u. D. E. Balke, J. Chem. Phys. 50, 239 (1969).
- [50] L. M. Stephenson u. G. S. Hammond, Angew. Chem. 81, 279 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 261 (1969).
- [51] J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley Interscience, London 1970.
- [52] R. S. Becker: Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence. Wiley Interscience, New York 1969.
- [53] Th. Förster, Angew. Chem. 81, 364 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 333 (1969).
- [54] B. Stevens, Advan. Photochem. 8, 161 (1971).
- [55] J. E. Leonhard u. G. S. Hammond, Annu. Surv. Photochem. 3, 215 (1971).
- [56] J. R. Swenson u. R. Hoffmann, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).
- [57] J. M. Foster u. S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32, 303 (1960).
- [58] M. S. J. Dewar u. S. D. Worley, J. Chem. Phys. 50, 654 (1969).
- [59] A. D. Peters, Trans. Faraday Soc. 59, 1121 (1963).
- [60] E. W. Abrahamson, J. G. Littler u. K.-P. Vo, J. Chem. Phys. 44, 4082 (1966).
- [61] L. Goodman u. R. Zwarich, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2068 (1971).
- [62] J. N. Murrell: Elektronenspektren Organischer Moleküle. Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.
- [63] H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York 1962.
- [64] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, Proc. Chem. Soc. 1958, 197; J. Chem. Soc. 1960, 1.
- [65] D. H. R. Barton, Helv. Chim. Acta 42, 2605 (1959).
- [66] G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965).

- [67] IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Fundamental Stereochemistry. *J. Org. Chem.* 35, 2849 (1970).
- [68] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6118 (1968).
- [69] M. R. Morris u. A. J. Waring, *Chem. Commun.* 1969, 526.
- [70] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis u. P. Jürges, *Angew. Chem.* 82, 219 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 238 (1970).
- [71] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges u. U. Krüger, *Angew. Chem.* 82, 220 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 239 (1970).
- [72] G. Quinkert, M. Hintzmann, P. Michaelis, P. Jürges, H. Appelt u. U. Krüger, *Liebigs Ann. Chem.* 748, 38 (1971).
- [73] W. W. Robertson, *J. Chem. Phys.* 33, 362 (1960).
- [74] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, *Angew. Chem.* 82, 221 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 240 (1970).
- [75] G. Quinkert: Vorträge: Gordon Research Conference on Organic Photochemistry, Tilton 1967; Sommerkongress der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, Groningen 1967; International Symposium on Basic Mechanisms in Photochemistry and Photobiology, Caracas 1967; siehe [35].
- [76] J. D. Hobson, M. M. Al Holly u. J. R. Malpass, *Chem. Commun.* 1068, 764.
- [77] D. Lemmer u. H. Persi, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2735.
- [78] O. L. Chapman u. J. D. Lassila, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2449 (1968).
- [79] J. Griffiths u. H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3297 (1968).
- [80] O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen u. H. E. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6856 (1969).
- [81] W. Regel u. W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 51, 867 (1968).
- [82] B. Bronstert, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1970.
- [83] H. H. Perkampus, G. Prescher, B. Bronstert u. G. Quinkert, *Angew. Chem.* 82, 222 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 241 (1970).
- [84] A. Syldatk, unveröffentlicht.
- [85] J. G. Calvert u. J. N. Pitts, jr.: *Photochemistry*. Wiley, New York 1966, Kapitel V.
- [86] P. J. Wagner u. G. S. Hammond, *Advan. Photochem.* 5, 21 (1968).
- [87] R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1475 (1968).
- [88] R. Hoffmann, A. Imamura u. W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1499 (1968).
- [89] L. Salem u. C. Rowland, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 92 (1972).
- [90] H. Appelt, unveröffentlicht.
- [91] G. S. Hammond: *Energy Transfer in Organic Photochemistry. Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule*. Interscience, London 1967.
- [92] A. A. Lamola in P. A. Leermakers u. A. Weissberger: *Electronic Energy Transfer in Solution. Energy Transfer and Organic Photochemistry*. Interscience, New York 1969.
- [93] P. S. Engel u. B. M. Nonroe, *Advan. Photochem.* 8, 245 (1971).
- [94] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt u. C. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3197 (1964).
- [95] G. S. Hammond, N. J. Turro u. P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2396 (1961).
- [96] G. S. Hammond, N. J. Turro u. P. A. Leermakers, *J. Phys. Chem.* 66, 1144 (1962).
- [97] A. J. Waring u. H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1454 (1964).
- [98] H. Hart u. A. J. Waring, *Tetrahedron Lett.* 1965, 325.
- [99] H. Hart, P. M. Collins u. A. J. Waring, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1005 (1966).
- [100] P. M. Collins u. H. Hart, *J. Chem. Soc. C* 1967, 895.
- [101] P. M. Collins u. H. Hart, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1197.
- [102] H. Hart u. D. W. Swatton, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1874 (1967).
- [103] R. J. Bastiani, D. J. Hart u. H. Hart, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4841.
- [104] H. Hart u. R. K. Murray, jr., *J. Org. Chem.* 35, 1535 (1970).
- [105] D. H. R. Barton u. A. S. Kende, *J. Chem. Soc.* 1958, 688.
- [106] D. H. R. Barton, R. Bernasconi u. J. Klein, *J. Chem. Soc.* 1960, 511.
- [107] J. Griffiths u. H. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5296 (1968).
- [108] C. H. Nicholls u. P. A. Leermakers, *Advan. Photochem.* 8, (1971).
- [109] G. Prescher, B. Bronstert u. K. R. Schmieder, unveröffentlicht.
- [110] G. Quinkert, B. Bronstert u. K. R. Schmieder, *Angew. Chem.* 84, 638 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 637 (1972).

Basisches Verhalten von Epoxiden in Gegenwart von Halogenid-Ionen^[1]

Von J. Buddrus^[*]

Epoxide verhalten sich in Gegenwart katalytischer Mengen von Halogenid-Ionen wie Basen. Sie überführen Halogenkohlenwasserstoffe in Olefine, geeignete Phosphoniumsalze in Ylide und Halogenoform in Dihalogencarbene. Reaktionskinetische Untersuchungen mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie zeigen, daß als Protonenacceptor weder das Epoxid noch das Halogenid-Ion, sondern das 2-Halogenäthanolat-Ion fungiert.

1. Einleitung^[2a — 2c]

1929 beobachteten Brønsted et al., daß eine wäßrige KCl-Lösung nach Zugabe eines Epoxides alkalisch reagiert^[2d].

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus
Technische Universität Berlin, Fachbereich Synthetische und Analytische Chemie und
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11 (jetzige Anschrift)

Hierbei geht das schwach basische Chlorid-Ion eine kovalente Bindung ein und setzt die äquivalente Menge der stärkeren Base OH^\ominus in Freiheit. Gl. (1) stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar^[3a, 3b]. Die Rückreaktion ist die bekannte Epoxidbildung aus 2-Halogenalkoholen und Hydroxid-Ionen.

Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der Seite des Epoxids. So beträgt die Gleichgewichtskonstante für