

Tabelle 2. 313-nm-Belichtung von 10^{-3} mol/l (6) und (7) [a]; Ausbeute an Phenanthren (1) [b] und Quantenausbeute Φ [c].

Reaktionsmedium	Ausb. (1) [%] Φ aus (6)	Ausb. (1) [%] Φ aus (7)
CH ₃ CN/N ₂	95 0.75	82 0.45
CH ₃ CN/O ₂	96 0.8	80 0.4
1.0 mol/l <i>trans</i> -Piperylen in CH ₃ CN/N ₂	92 0.75	67
C ₂ H ₅ Br/N ₂	50 0.45	35

[a] Bandpass 4.8 nm; 20°C

[b] UV-Analyse nach vollständigem Umsatz.

[c] Phenanthren-Bildung bis etwa 30% Umsatz.

Weitere Hinweise geben die unterschiedlichen Fluoreszenz-Intensitäten [(6): $\Phi_F=0.015$; (7): $\Phi_F=0.15$; Cyclohexan/N₂; 20°C; $\lambda_{fl}^{max}=313, 326, 337$ Sch, 355 Sch, 375 Sch; Stokesche Verschiebung: 4 nm] und Photolyse-Geschwindigkeiten [(6) schneller als (7)] bei -190° (Äther/Alkohol-Glas)^[12]. Da demnach bei den Photoreversionen – trotz konkurrierender Lumineszenz – keine wesentlichen thermischen Aktivierungsbarrieren auftreten, wird erneut deutlich, daß stufenweise Mechanismen mit möglichst geringer geometrischer und chemischer Änderung bei jedem Teilschritt zutreffen, und es ist zu schließen, daß die *cis*-disubstituierte Vierringbindung in (6) zuerst gespalten wird [vgl. (7)].

Auch die Photoreversionen verlaufen ohne vorübergehende Multiplizitätsänderung, wie Quantenausbeute- und Ausbeute-Messungen unter variierten Bedingungen zeigen (s. Tabelle 2):

1. Sauerstoff hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Quantenausbeuten und Phenanthrenausbeuten.
2. Der übliche Triplettlöcher *trans*-Piperylen vermindert die Bildungsgeschwindigkeit von Phenanthren aus (6) fast nicht; eine Verlangsamung der Phenanthrenbildung aus (7) ist wegen verminderter Produktausbeute zu erwarten.
3. In Äthylbromid wirkt kein günstiger Schweratomeffekt für die Phenanthrenbildung: Verminderte Anfangsgeschwindigkeit und verminderte Ausbeute laufen parallel.

Es wird angenommen, daß die Rotameren (4) und (5) [auch (4')] teilweise von zugesetzten oder während der Reaktion entstehenden Stoffen zu den uneinheitlichen (wahrscheinlich polymerisierenden) Nebenprodukten abgefangen werden, weil Phenanthren unter den Bestrahlungsbedingungen auch bei verlängerter Belichtung stabil ist. Die Ergebnisse zeigen, daß sehr verschiedene Beobachtungen, welche nach der Methode der Potentialhyperflächen offenbar nicht vorausberechnet werden können^[13], auf empirisch-experimenteller Grundlage zusammenhängend verständlich sind^[14]. Die Versuche legen nahe, Variationen von Anfangsquantenausbeuten unter dem Einfluß von Triplettlöchern oder von möglichen Schweratomeffekten nur dann im Sinne von Triplettmechanismen zu deuten, wenn nicht zugleich die Produktausbeute beträchtlich variiert.

Eingegangen am 19. Juni 1973 [Z 865]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1972; N. D. Epiotis, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1941 (1972).

[2] G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971); Chimia 25, 230 (1971); Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 313 (1972); Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[3] Weitere Beispiele bei T. Miyamoto, T. Mori u. Y. Odaira, Chem. Commun. 1970, 1598.

[4] Vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung VÖCh-GDCh (Mai 1972) in Wien [G. Kaupp, Allg. Prakt. Chem. 23, 80 (1972)] sowie auf dem IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry (Juli 1972) in Baden-Baden [Manuscripts of Contributed Papers: Nr. 32, S. 110 (1972)].

[5] S. Farid, J. C. Doty u. J. L. R. Williams, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 711; bei nicht völlig selektiver Belichtung mit 350-nm-Fluoreszenzlampen (Rayonet- oder Gräntzel-Reaktor) fanden auch wir säurelabile 1:1-Addukte; demgegenüber schließt die Verwendung von Wertheimer UVW-55-Filterglas eine Anregung von (2) und (3) aus.

[6] R. A. Caldwell, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1690 (1973).

[7] I. B. Beriman: Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. Academic Press, New York 1971.

[8] Auch in Acetonitril – 4.5% Umwandlung (3) → (2) – werden (6) und (7) im Verhältnis 3:2 erhalten.

[9] Mit hochgereinigtem Phenanthren und (2) oder (3) konnte neben der verbleibenden Monomer-Fluoreszenz keine langwellige Exciplex-Lumineszenz nachgewiesen werden.

[10] NMR (CDCl₃), (6): $\tau=1.95-2.4$ (2 H, m); 2.55–3.1 (6 H, m); 5.55–6.45 (4 H, m); 6.25 (3 H, s); 6.50 (3 H, s); (7): $\tau=1.95-2.25$ (2 H, m); 2.5–2.8 (6 H, m); 5.7–5.9 (2 H, AA'BB'); 6.23 (6 H, s); 6.45–6.65 ppm (2 H, BB'AA'); die stark strukturierten UV-Spektren von (6) und (7) sind nahezu deckungsgleich; beide Addukte sind bis mindestens 230°C (24 h) stabil.

[11] D. Bryce-Smith u. B. Vickery, Chem. Ind. (London) 1961, 429.

[12] Unter diesen Bedingungen konkurriert ein gelbgrünes Nachleuchten.

[13] Herrn Professor L. Salem und Herrn Professor N. D. Epiotis danke ich sehr für diesbezügliche Mitteilungen.

[14] Über weitere Beispiele und Anwendungen soll später berichtet werden.

CIDNP-Nachweis einer photokatalysierten C–C-Spaltung bei der UV-Bestrahlung von Glykolaldehyd in wäßriger Lösung

Von Karl-Gerhard Seifert und Joachim Bargon^[*]

Glykolaldehyd (1) kann als einfachster Zucker und Modell für Aldosen angesehen werden. Sein photochemisches Verhalten ist daher von Interesse in der Biochemie.

Wir haben (1) in wäßriger Lösung photolysiert und die Produkte anhand der chemisch induzierten dynamischen Kernspin-Polarisation (CIDNP)^[1] untersucht. Da sich (1) in Wasser im Gleichgewicht mit zwei dimeren Formen und seinem Hydrat befindet, ist das ¹H-NMR-Spektrum ziemlich komplex: der monomere Aldehyd liegt so nur zu 4% vor^[2] und verursacht die schwachen Resonanzlinien bei $\delta=9.7$ (Formyl-H) und 4.5 ppm (Methylen-H)^[3a].

Während der UV-Bestrahlung^[3b] einer neutralen Lösung von (1) in D₂O im aufgeböhrten Probenbehälter eines

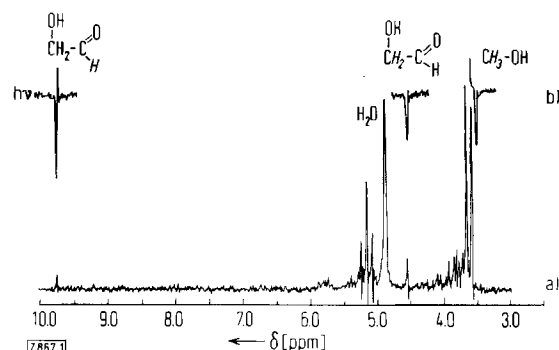


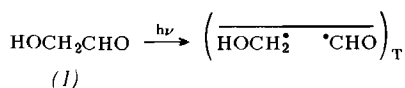
Abb. 1. a) ¹H-NMR-Spektrum von (1) in D₂O; b) CIDNP-Spektrum von (1) während der UV-Bestrahlung.

[*] Dr. K.-G. Seifert und Dr. J. Bargon ^[**]
Molecular Physics Department, IBM Research Laboratory
San Jose, California 95193 (USA)

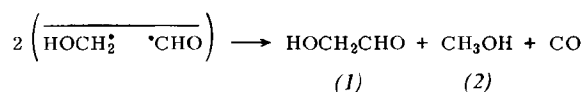
[**] Korrespondenzautor.

Varian-HA 60-NMR-Spektrometers erscheinen diese beiden Linien in Emission. Eine andere Emissionslinie bei $\delta = 3.5$ ppm wird dem Photoprodukt Methanol (2) zugeordnet (Abb. 1).

Wir erklären diese Beobachtungen nach den qualitativen Regeln für CIDNP^[1,4] wie folgt: Bei der Bestrahlung zerfällt (1) von einem angeregten Triplett-Zustand in ein Formyl-Hydroxymethyl-Radikalpaar mit elektronischer Triplett-Spin-Multiplizität^[5].



Das Radikalpaar kann im Lösungsmittelkäfig zu (1) rekombinieren oder zu CO und (2) disproportionieren, was die negative Kernspinpolarisation sowohl von (1) als auch von (2) erklärt. Wegen der großen Hyperfeinkopplungskonstanten im Formylradikal ($a_H = +136$ G)^[6], ist das Formylproton in (1) stärker als die Methylenprotonen polarisiert, die eine viel kleinere Hyperfeinwechselwirkung im Hydroxymethylradikal erfahren ($a_H = -17$ G)^[7].



Alternativ könnte (2) auch aus dem Hydroxymethylradikal durch intermolekulare Wasserstoffabspaltung gebildet werden. Dies ist jedoch auszuschließen, da hierbei (2) in verstärkter Absorption erscheinen sollte. Um den photochemischen Reaktionsmechanismus eindeutig zu klären, versuchten wir, die intermediär auftretenden freien Radikale zu identifizieren. Dazu fügten wir der D₂O-Lösung von (1) einige Tropfen CCl₄ zu. Dabei entstehen CCl₃-Radikale, die mit freien Formylradikalen kombinieren und so Chloral erzeugen, dessen Hydrat in Emission beobachtet wird. Das Produkt Chloral bestätigt das Auftreten freier Formylradikale und somit, daß (1) nicht durch Photoreduktion, sondern durch Spaltung der C—C-Bindung polarisiert wird (Norrish-Typ I-Zerfall).

Die Gegenwart von CCl₄ während der Photolyse von (1) ruft zusätzliche entscheidende Änderungen in den CIDNP-Spektren hervor (Abb. 2): Die reine Aldehyd-Form des Ausgangsmaterials zeigt nun keine nennenswerte Polarisation mehr, sondern stattdessen die hydratisierte Form von (1). Wir folgern daraus, daß (1) zwar noch in seiner Aldehyd-Form photolysiert, aber nach der Rekombination des Radikalpaares so schnell hydratisiert wird, daß die Polarisation in das Hydrat übertragen wird. Wir erklären die erhöhte Hydratisierungsgeschwindigkeit durch Säurekatalyse: Vermutlich spalten die Formylradikale von CCl₄ zunächst ein Chloratom ab und bilden Formylchlorid,

das anschließend in CO und HCl zerfällt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung begründet, daß das Hydrat von (1) auch CIDNP-Effekt zeigt, wenn CCl₄-freien wäßrigen Lösungen von (1) eine Spur Säure zugefügt wird (HCl oder HCOOH). Ameisensäure ist ebenfalls ein Photoprodukt in saurer Lösung.

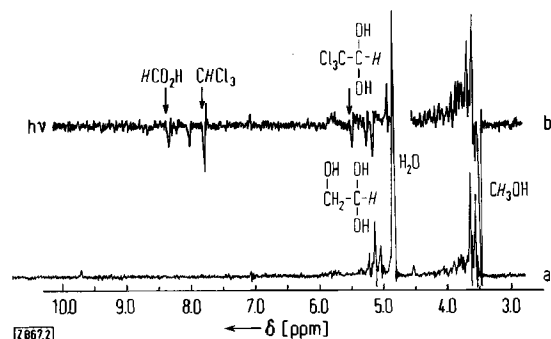


Abb. 2. a) ¹H-NMR-Spektrum von (1) in D₂O/CCl₄; b) CIDNP-Spektrum von (1) während der UV-Bestrahlung.

Nach Zugabe von Aceton zur wäßrigen Lösung von (1) ändert sich das CIDNP-Spektrum nicht. Dies beweist, daß die α -Spaltung sogar in Gegenwart von Aceton der Primärschritt der Photolyse ist.

Photolyse von Formaldehyd in Gegenwart von CCl₄ ergibt die gleichen Produkte wie die von (1). Formaldehyd wird demnach im Triplett-Zustand photoreduziert, was zum entsprechenden Radikalpaar führt^[8].

Diese Beispiele zeigen Anwendungsmöglichkeiten der CIDNP-Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Bestimmung der kinetischen Konstanten in der Photoreaktion, insbesondere von Hydratisierungsgeschwindigkeiten.

Eingegangen am 19. Mai 1973 [Z 867]

[1] G. L. Closs, Proc. Int. Congr. Pure Appl. Chem., XXIIIrd, Spec. Lect. 4, 19 (1971).

[2] G. C. S. Collins u. W. O. George, J. Chem. Soc. B 1971, 1352.

[3a] Bezogen auf TMS als externer Standard mit positivem Vorzeichen zu niedrigerer Feldstärke.

[3b] Die Lösung wurde in einer Quarzapparatur durch einen Wasserfilter mit einer 5 kW-Hanovia-932 B39-Quecksilber-Xenon-Lampe bestrahlt.

[4] R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6251 (1972).

[5] S. R. Fahrenholtz und A. M. Trozzolo haben gezeigt, daß die Elektronenspin-Multiplizität des angeregten Zustandes ohne Änderung in das sich bildende Radikalpaar übernommen wird, vgl. J. Amer. Chem. Soc. 93, 251 (1971).

[6] F. J. Adrian, E. L. Cochran u. V. A. Bowers, J. Chem. Phys. 36, 1661 (1962). Das Vorzeichen wurde mit der INDO-Methode berechnet: J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970, S. 132.

[7] S. Steenken u. D. Schulte-Frohlinde, Tetrahedron Lett. 1973, 653.

[8] J. Bargon u. K.-G. Seifert, unveröffentlicht.