

Photochemie mit circular polarisiertem Licht

Von Ole Buchardt^[*]

Im Rahmen eines Überblicks über durch circular polarisiertes Licht induzierte chemische Reaktionen wird die Induktion von optischer Aktivität durch circular polarisiertes Licht im allgemeinen diskutiert. Drei verschiedene Mechanismen oder ihre Kombinationen können zu asymmetrischer Induktion führen. In jedem Fall hängt die optische Ausbeute vom optischen Anisotropiefaktor g , dem Verhältnis von Circular dichroismus ($\Delta\epsilon$) zu Extinktionskoeffizient (ϵ), ab. Die experimentellen Befunde werden anhand der mutmaßlichen Mechanismen interpretiert, unter besonderer Berücksichtigung der asymmetrischen Synthese von Helicen. Dabei wird deutlich, daß diesem Zweig der Photochemie Bedeutung für die Analytik zuwachsen könnte.

1. Einleitung

Schon lange beansprucht die Erzeugung optisch aktiver Systeme ohne Zuhilfenahme eines asymmetrischen chemischen Reagens das Interesse der Chemiker – insbesondere im Zusammenhang mit der Frage nach der Herkunft optischer Aktivität in lebenden Organismen^[1-5].

Bereits 1874 wurde in den bahnbrechenden Arbeiten von *Le Bel*^[6] die Vermutung laut, daß circular polarisiertes Licht eine asymmetrische Induktion bewirken könne – was dann durch *van't Hoff* 1894 schlüssig dargelegt worden ist^[7]. Die Entdeckung des Circular dichroismus durch *Cotton*^[8] untermauerte die Annahme, daß circular polarisiertes Licht zur Herstellung optisch aktiver chemischer Systeme geeignet sei. In den darauffolgenden Jahren erschien eine Reihe von Publikationen mit der Beschreibung entsprechender Versuche. Es dauerte jedoch bis 1929, ehe vom zweifelsfreien Erfolg eines solchen Experiments berichtet werden konnte^[9].

2. Wie kommt eine asymmetrische Induktion durch circular polarisiertes Licht zustande?

Als erste Voraussetzung muß die Bedingung erfüllt sein, daß Licht überhaupt absorbiert wird; nur das von einem Molekül absorbierte Licht kann eine photochemische Reaktion auslösen (Grotthus-Draper-Gesetz)^[10]. Weiterhin ist dazu Licht einer Wellenlänge erforderlich, bei welcher der Circular dichroismus von Null verschieden ist. Bestrahlt man mit einem breiten Lichtband, so muß der über alle Wellenlängen integrierte Circular dichroismus von Null verschieden sein.

Man unterscheidet allgemein drei verschiedene Mechanismen für die asymmetrische Induktion mit circular polarisiertem Licht:

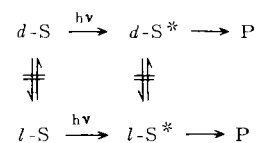
1. Asymmetrische Zerstörung;
2. Partielle Photoumwandlung;
3. Asymmetrische Synthese^[10].

[*] Prof. Dr. O. Buchardt
H. C. Ørsted Institut, Chemisches Laboratorium II
der Universität Kopenhagen
DK-2100 Kopenhagen, Universitetsparken 5 (Dänemark)

[**] Prinzipiell wird dadurch eine sensibilisierte photochemische Reaktion, bei der ein chirales oder prochirales Molekül Energie auf ein anderes prochirales Molekül überträgt, nicht ausgeschlossen. Bisher wurde jedoch noch kein solcher Mechanismus erörtert, um asymmetrische Induktion durch circular polarisiertes Licht zu erklären.

2.1. Asymmetrische Zerstörung

Um ausschließlich eine asymmetrische Zerstörung beobachten zu können, benötigen wir ein racemisches Gemisch, dessen Enantiomere bei der Bestrahlungstemperatur weder thermisch noch photochemisch durch circular polarisiertes Licht ineinander umgewandelt werden. Natürlich muß dieses Substrat *S* photochemisch reagieren können, z. B.



Bei Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, bei der der Circular dichroismus nicht Null ist, wird das eine Enantiomer stärker als das andere angeregt (Cotton-Effekt)^[8, 12], also

$$\frac{-d[d-S]}{dt} \neq \frac{-d[l-S]}{dt}$$

Nach einer gewissen Bestrahlungsdauer und bis zum Verbrauch des Substrats liegen somit *d-S* und *l-S* in unterschiedlicher Konzentration vor – es hat eine asymmetrische Zerstörung stattgefunden.

Es ist einleuchtend, daß die optische Ausbeute^[*] von der Wellenlänge abhängt. *Kuhn*^[13] hat gezeigt, daß die optische Drehung des Substrats nach einem partiellen Abbau durch die Formel

$$\frac{g}{2} \times T \times (1 - \alpha) \ln \frac{1}{1 - \alpha}$$

beschrieben werden kann, wobei α der Abbaugrad ist, T die Drehwerte angibt, die man messen würde, wenn das gesamte Substrat optisch rein wäre, und g den optischen Anisotropiefaktor^[14] symbolisiert.

$$g = \frac{\epsilon_L(d-S) - \epsilon_R(d-S)}{\epsilon}$$

$\epsilon_L(d-S)$ bzw. $\epsilon_R(d-S)$ sind die Extinktionskoeffizienten für das *d*-Substrat mit links- bzw. rechts-circularem Licht. Natürlich gilt

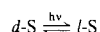
$$\epsilon_L(d-S) = -\epsilon_R(l-S); \quad \epsilon_L(l-S) = -\epsilon_R(d-S)$$

[*] Optische Ausbeute = $\frac{[\alpha]_{\text{gemessen}} \times 100}{[\alpha]_{\text{reines Enantiomer}}} [\%]$.

Kuhn stellte auch fest, daß das maximale Drehvermögen $g \times T \times 0.184$ entspricht und daß man bei genügend weitgehendem Photoabbau eine ziemlich hohe optische Reinheit der restlichen Substanz erwarten könne. Zum Beispiel betrüge bei einem g -Wert von 0.04 die optische Ausbeute nach 40proz. Zerstörung 1%, nach 98.2proz. Zerstörung 8%, nach 99.995proz. Zerstörung 20%; noch höhere optische Ausbeuten sind möglich, wenn die Zerstörung des Substrats durch Photoabbau bis auf einige wenige Moleküle fortgesetzt wird^[13].

2.2. Partielle Photoumwandlung

Für eine partielle Photoumwandlung kommen Systeme infrage, die zu einer licht-induzierten Inversion fähig sind, z. B.



Wiederum muß bei der verwendeten Wellenlänge der Circular-dichroismus von Null verschieden sein. Man kann dann zeigen, daß die maximale optische Ausbeute gleich

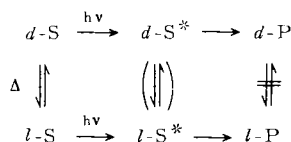
$$\frac{|g|}{2} \times 100\%$$

ist.

2.3. Asymmetrische Synthese

Offensichtlich besteht die Möglichkeit, daß die Reaktionsprodukte einer asymmetrischen Zerstörung selbst wiederum asymmetrisch sein können. Somit ist ihre Bildung als asymmetrische Synthese anzusehen, auch wenn man die asymmetrische Induktion bei vollständiger Reaktion nicht beobachten würde.

Andererseits kann eine asymmetrische Synthese für Systeme^[*]



erwartet werden, die ein thermisches Gleichgewicht zwischen den beiden enantiomeren Konformationen des Substrats aufweisen^[**].

Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht einer Wellenlänge, bei der der Circular-dichroismus nicht Null ist, führt zu einer unterschiedlichen Anregung der beiden Enantiomere $d\text{-S}$ und $l\text{-S}$. Eine asymmetrische Synthese gelingt, wenn die Bildung der Endprodukte schneller verläuft als die mögliche Racemisierung im angeregten Zustand und diese Produkte, wie im Reaktionsschema gezeigt, chiral sind.

Die maximale optische Ausbeute kann errechnet werden nach

$$\left| \frac{\epsilon_L(d\text{-S}) - \epsilon_L(l\text{-S})}{\epsilon_L(d\text{-S}) + \epsilon_L(l\text{-S})} \right| = \left| \frac{\epsilon_L(d\text{-S}) - \epsilon_R(d\text{-S})}{\epsilon_L(d\text{-S}) + \epsilon_R(d\text{-S})} \right| = \frac{|\Delta\epsilon|}{2\epsilon}$$

[*] $d\text{-P}$ und $l\text{-P}$ bezeichnen die beiden enantiomeren Reaktionsprodukte.

[**] Es sei angemerkt, daß eigentlich alle außer den einfachsten Molekülen entweder in enantiomeren Konformationen oder in enantiomeren Zuständen existieren können: d. h. selbst ein Molekül wie Methan besitzt Konformationen, die Enantiomere sind. Allein aus diesem Grunde ist jegliche Vorstellung unrealistisch, daß symmetrische Ausgangssubstanzen doch irgendwie instand sein könnten, die „Chiralität des Lichts“ unter Bildung von Produkten in quantitativer optischer Ausbeute zu übertragen.

oder, in Prozent ausgedrückt, nach

$$\frac{|g|}{2} \times 100$$

Aus dem bisher Diskutierten geht hervor, daß die Höhe der optischen Ausbeute vom Faktor g abhängig ist. Leider sind die Werte von g generell sehr klein; für starke Absorptionsbanden ist $g < 10^{-3}$. Sogar für schwache Absorptionsbanden mit großem Drehvermögen kann man nur g -Werte in der Größenordnung 10^{-2} erwarten^[14].

3. Experimentelle Befunde

Der Ursprung optischen Drehvermögens und die Circularpolarisierung des Lichts sind in den meisten der frühen Arbeiten unzulänglich definiert. Es ist oft schwer zu verstehen, warum optische Aktivität überhaupt beobachtet wurde. Auch war die optische Aktivität hin und wieder so außerordentlich gering, daß man den zugrundeliegenden Mechanismus schwerlich begreifen kann. Im folgenden stützten wir uns deshalb vornehmlich auf neuere Ergebnisse.

3.1. Asymmetrische Zerstörung

Bereits 1896 berichtete Cotton^[8, 15] über einige erfolglose Versuche, racemische Salze der Weinsäure asymmetrisch abzubauen. Bemühungen, unter anderem racemischen Diazocampher asymmetrisch zu zerstören, schlugen ebenfalls fehl^[11].

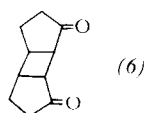
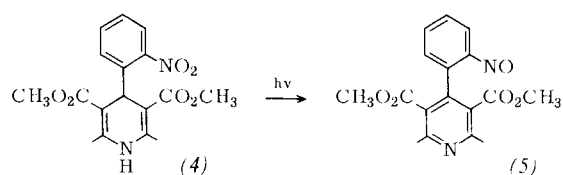
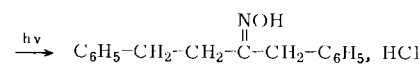
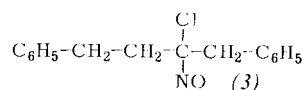
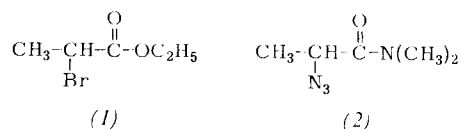
Die ersten positiven Ergebnisse erhielten Kuhn und Braun^[9], die α -Brompropionsäureäthylester (1) mit rechts- und links-circular polarisiertem Licht zerstörten. Sie fanden eine geringe optische Aktivität, wobei die Reaktionsprodukte nicht identifiziert wurden und die Ursache der optischen Aktivität unklar blieb. Bald darauf veröffentlichten jedoch Kuhn und Knopf^[13, 16] ihre eleganten Experimente mit N,N -Dimethyl- α -azidopropionsäureamid (2), das durch Bestrahlen mit rechts- oder links-circularem Licht zu 40% umgewandelt Mischungen ergab, die Drehwerte von $+0.78^\circ$ bzw. -1.04° bei der Natrium-D-Linie zeigten. Die beobachtete optische Drehung stimmt mit dem berechneten g -Faktor von 0.02–0.03 gut überein^[14]. Die Vorzeichen der Drehwerte entsprechen gleichfalls gut der Theorie^[13, 16]. Die Reaktionsprodukte bestanden aus N,N -Dimethylharnstoff und einer öligen, optisch inaktiven, nicht identifizierten Substanz^[13].

Zur gleichen Zeit bestrahlte Mitchell^[17] racemisches „Humulennitrosit“^[*] mit rechts- und links-circularem Licht. Er registrierte Drehwerte von $+0.11^\circ$ bzw. -0.09° bei $\lambda = 546\text{ nm}$, konnte aber die Ursache des Drehvermögens nicht eruieren^[18]. Bei analogen Experimenten mit 2-Chlor-2-nitroso-1,4-diphenylbutan (3) beobachteten Mitchell et al. bei ca. 50proz. Umwandlung das Auftreten von optischer Aktivität^[19]. Dieses Resultat konnte kürzlich bestätigt und reproduziert werden^[20]. Eine geringe optische Aktivität hat die Bestrahlung des 4-(2-Nitrophenyl)-1,4-dihydropyridin-Derivats (4) mit circular polarisiertem Licht unter Bildung von (5) zur Folge^[21].

Vor kurzem wurde im Zusammenhang mit dem Versuch einer absoluten asymmetrischen Synthese mitgeteilt, daß das dimere

[*] Produkt unbestimmter Struktur der Addition von N_2O_3 an das Sesquiterpen Humulen.

2-Cyclopentenon (6) mit circular polarisiertem Licht asymmetrisch zerstört werden konnte^[22]. Auch racemisches Hexaheli-



cen läßt sich unter Bildung unbekannter Produkte asymmetrisch abbauen^[23] (vgl. dazu Abschnitt 3.3).

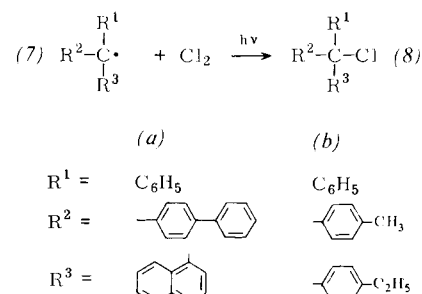
3.2. Partielle Photoumwandlung

Dieses Gebiet ist bisher relativ wenig erforscht worden, aber die Ergebnisse ermutigen zu weiteren Untersuchungen. *Stevenson et al.*^[24, 25] fanden, daß racemisches Trioxalatochromat(III), Di- μ -hydroxo-bis[dioxalatochromat(III)] sowie *cis*-Dioxalotodiaquochromat(III) in wäßriger Lösung durch Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht teilweise in ihre Enantiomere zerlegt werden. Ebenso wird *trans*-Dioxalotodiaquochromat(III) unter gleichen Bedingungen optisch aktiv; dies dürfte auf licht-induzierte Isomerisierung in die *cis*-Form zurückzuführen sein, welche ihrerseits dann durch circular polarisiertes Licht zum Teil umgewandelt wird. Unabhängig hiervon gelang es einer anderen Arbeitsgruppe, Kalium-trioxalatochromat(III) ($g=0.04$) durch Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht photochemisch teilweise aufzutrennen^[26]. In einem sehr ähnlichen Experiment demonstrierte *Stevenson*^[27] die Anwendbarkeit dieser Methode bei der partiellen Photoumwandlung von Tris(2,4-pentandionato)chrom(III).

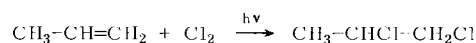
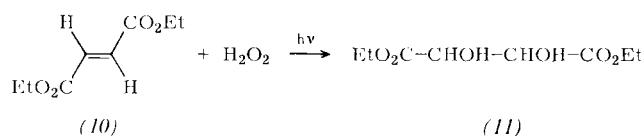
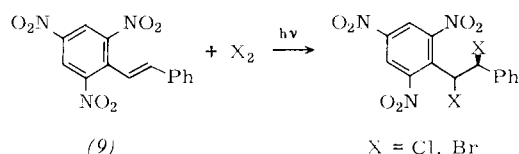
3.3. Asymmetrische Synthese

In der chemischen Literatur findet man etliche Publikationen über asymmetrische Synthesen mit circular polarisiertem Licht. Die in allen älteren Arbeiten beschriebenen Werte der optischen Drehung blieben an der Meßbarkeitsgrenze; die Ursache für die optische Aktivität war nicht oder nur ungenügend geklärt. *Karagunis* und *Drikos*^[28, 29] erhoben als erste Anspruch auf eine erfolgreiche asymmetrische Synthese. Sie beobachteten bei der Bestrahlung von Mischungen aus Chlor und Triarylmethyl-Radikalen (7) mit circular polarisiertem

Licht das Auftreten optischer Aktivität, die sie einer asymmetrischen Synthese des Triarylmethylchlorids (8) zuordneten. Der Ursprung der optischen Aktivität wurde nicht identifiziert. Angesichts des komplexen Charakters des Reaktionsgemisches erscheint dieses Ergebnis und seine Einzelheiten kaum verständlich.



Auch die Beobachtungen von *Davis et al.*^[30, 31] scheinen ziemlich verwirrend zu sein. Sie fanden, daß die Belichtung von Mischungen aus Brom und 2,4,6-Trinitrostilben (9) zu einer licht-induzierten Addition des Broms an die Doppelbindung führt. Nach Belichtung des Reaktionsgemisches mit circular polarisiertem Licht konnte eine äußerst geringe optische Aktivität festgestellt werden^[30]. Entsprechende Befunde wurden für Chlor und Trinitrostilben mitgeteilt^[31]. Die Ursache für das Auftreten von optischer Aktivität blieb auch hier wiederum im Dunkeln. Ein späterer Versuch, diese Ergebnisse zu reproduzieren, schlug fehl^[20].

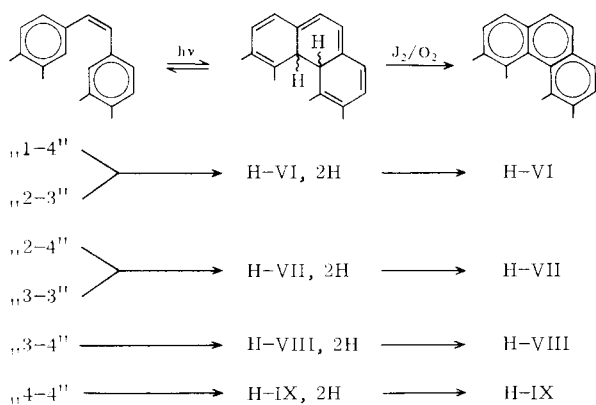


Zehn Jahre darauf berichteten *Davis et al.*^[32] über die Bildung von optisch aktivem Weinsäurediäthylester beim Bestrahlen von Wasserstoffperoxid und Diäthylfumarat (10) mit circular polarisiertem Licht. Die Ursache der optischen Aktivität wurde jedoch nicht eindeutig bestimmt. Dieses Ergebnis erwies sich ebenfalls als nicht reproduzierbar^[22]; es ließ sich weder die geringste optische Aktivität noch gaschromatographisch die Bildung von Weinsäurediäthylester (11) nachweisen.

Ein ähnlicher Versuch, optisch aktives 1,2-Dichlorpropan durch Photoreaktion von Propan mit Chlor zu erzeugen, wurde zunächst als gelungen beschrieben^[33]. Die spätere Wiederholung konnte das Auftreten von optischer Aktivität und somit einen Erfolg des Experiments nicht bestätigen^[22].

In neuerer Zeit wurden zwei voneinander unabhängige Versuche bekannt, Helicene unter Verwendung circular polarisierten Lichts asymmetrisch zu synthetisieren. Man fand, daß in der

Tat optisch aktives Hexahelicen^[*] entsteht^[23, 35, 36], wenn zur bereits früher beschriebenen photochemischen Helicen-Synthese^[34], ausgehend entweder von 1-Phenyl-2-(2-benzo[*c*]-phenanthryl)äthylen („1-4“) oder von 1-(2-Naphthyl)-2-(3-phenanthryl)äthylen („2-3“), circular polarisiertes Licht benutzt wird. Analog sind optisch aktives Hepta-(H-VII), Octa-



Schema 1. Prinzip der licht-induzierten Helicen-Synthese, nach [34].

(H-VIII) sowie Nonahelicen (H-IX) aus den entsprechenden Diaryläthylenen herstellbar^[36–38] (Reaktionsschema 1).

Bei allen Experimenten wurde sowohl mit rechts- als auch mit links-circularem Licht gearbeitet. In den Wellenlängen-Bereichen 290–370 nm^[23, 37], 340–400 nm^[36] und 370 ± 6 nm^[38] führt die Bestrahlung mit rechts-circularem Licht zu Produkten mit negativem Drehwinkel, die Belichtung mit links-circularem Licht hingegen zu solchen mit positivem Drehwinkel (gemessen bei 589 und 436 nm; Tabelle 1).

Der so beobachteten asymmetrischen Induktion könnten a priori jeder der drei bereits diskutierten Mechanismen (Abschnitt 2) oder deren Kombinationen zugrundeliegen. Die asymmetrische Zerstörung der Helicene wäre eine Möglichkeit; da die primäre Photoreaktion unter Bildung der Dihydrohelicene photoreversibel ist, könnte das Auftreten von optischer Aktivität aber auch auf eine partielle Photoumwandlung dieser Zwischenstufe zurückgehen^[23, 37]. Die anschließende Oxidation zu den Helicen wird als thermische Reaktion angesehen^[39–42].

Der Hauptgrund, sich mit dieser Umsetzung näher zu befassen, war jedoch die Möglichkeit einer asymmetrischen Synthese. Schema 2 ist zu entnehmen, daß die Diaryläthylene, z. B.

Tabelle 1. Asymmetrische Synthese von Helicen mit circular polarisiertem Licht.

Substrat [a]	Produkt	Anregungs- licht λ [nm]	Circularität [b] [%]	[α] _{gemessen} [c] [°]	Optische Ausbeute [d] [%]	Lit. [c]
„1-4“	Hexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 8.0 ± 0.8 + 7.6 ± 0.9	0.06	[23, 36, 46]
<i>o</i> -F-„1-4“	4-Fluorhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 31.5 ± 1.2 + 34.0 ± 1.3	0.23	[38, 46]
<i>o</i> -Cl-„1-4“	4-Chlorhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 45.8 ± 1.4 + 46.9 ± 2.0	0.33	[38]
<i>o</i> -Br-„1-4“	4-Bromhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 38.7 ± 1.4 + 34.2 ± 2.4	0.26	[38]
<i>o</i> -CH ₃ -„1-4“	4-Methylhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 35.6 ± 1.0 + 35.9 ± 1.1	0.26	[38]
<i>p</i> -F-„1-4“	2-Fluorhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 10.5 ± 0.9 + 10.7 ± 0.9	0.08	[38, 46]
<i>p</i> -Cl-„1-4“	2-Chlorhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 16.5 ± 0.8 + 15.8 ± 0.8	0.12	[38]
<i>p</i> -Br-„1-4“	2-Bromhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 23.8 ± 0.9 + 23.2 ± 0.9	0.17	[38]
<i>p</i> -CH ₃ -„1-4“	2-Methylhexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– 36.4 ± 1.0 + 37.5 ± 1.1	0.26	[38]
„2-3“	Hexahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– + 36.1 ± 2	0.3	[23, 36, 46] [57]
„2-4“	Heptahelicen	370 ± 6 400 ± 6	R, 89 L, 89 R, 89 L, 89	– + – +	0.74 ± 0.06 0.76 ± 0.06 1.29 ± 0.06 1.26 ± 0.06	[36, 38]
„3-3“	Heptahelicen	370 ± 6	R, 89 L, 89	– +	0.57 ± 0.06 0.62 ± 0.06	[38]
„3-4“	Octahelicen	370 ± 6 410 ± 6	L, 75 L, 75	+ +	1.77 2.00	[36, 37]
„4-4“	Nonahelicen	370 ± 6	L, 89	+ 30.5		[37, 57]
„3-2-3“	Nonahelicen	370 ± 6	L, 89 R, 89	+ –		[57]

[a] Lösung in Toluol (bei „4-4“ Benzol).

[b] R = rechts-circular, L = links-circular.

[c] ± gibt die Meßgenauigkeit an.

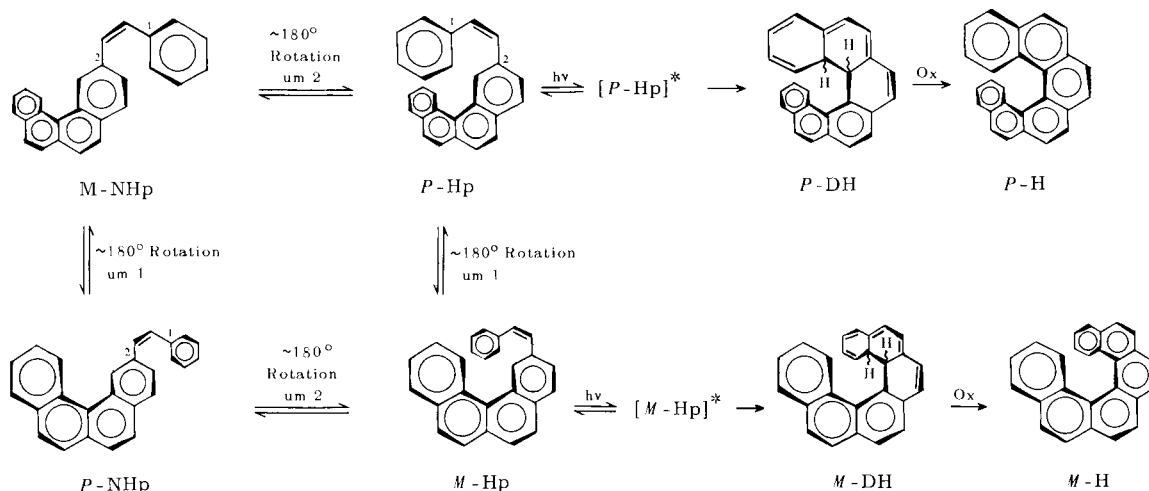
[d] Durch Vergleich mit Hexahelicen (außer bei Hexahelicen selbst) bestimmt.

[e] Die Daten sind dem an erster Stelle zitierten Literaturhinweis entnommen.

[*] Der Einfachheit halber werden in diesem Beitrag die Helicene, für die es noch keine verbindlichen IUPAC-Nomenklaturregeln gibt, wie folgt bezeichnet: Hexahelicen = H-VI, Octahelicen = H-VIII, 2-Fluorhexahelicen = 2-F-H-VI etc. Die Vorstufen sind entsprechend der Gliederzahl (der Anzahl bereits vorhandener Benzolringe) symbolisiert: 1-Phenyl-2-(2-benzo[*c*]-phenanthryl)äthylen = „1-4“, 1-(4-Fluorphenyl)-2-(2-benzo[*c*]-phenanthryl)äthylen = *p*-F-„1-4“ etc.

die Ausgangsverbindung „1-4“, als Gemische gleicher Mengen enantiomerer Konformationen^[43] vorliegen, die thermisch nach einem der aufgezeigten Reaktionswege racemisieren können.

Bessere Aussagen über den Mechanismus erbrachten die weiteren Studien:



Schema 2. Thermische und licht-induzierte Umwandlungen von Diaryläthylenen; vgl. Text [43]. Hp = Helicenvorstufe; NHp = Nicht-Helicen-vorstufe; DH = Dihydrohelicene; H = Helicen.

a) Es wurde versucht, Hexahelicene unter Bedingungen asymmetrisch zu zerstören, bei denen mit den Diaryläthylenen eine asymmetrische Induktion beobachtet worden war – in diesem Fall ließ sich jedoch keinerlei optische Aktivität registrieren. Des weiteren sollten die Drehwerte aufgrund einer asymmetrischen Zerstörung entgegengesetztes Vorzeichen gegenüber den tatsächlich gemessenen haben^[23, 36]. Verlängert man aber die Bestrahlungsdauer für racemische Helicene mit circular polarisiertem Licht, so findet doch noch ein asymmetrischer Abbau statt; die so beobachteten Drehwerte sind auch, verglichen mit denen des Original-experiments, entgegengerichtet^[23].

b) Die Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Wellenlänge wurde für einige Helicen-Vorstufen bestimmt (Abbildung 1)^[36, 38].

Schließlich müßte irgendeiner der infrage kommenden Mechanismen eine Erklärung dafür liefern können, warum

das Substrat „1-4“ nur eine sehr viel geringere optische Ausbeute ergibt als das Substrat „2-3“ (Tabelle 1).

Der erstgenannte Mechanismus (asymmetrische Zerstörung) ist auszuschließen: a) weil unter im übrigen gleichen Bedingungen mit den reinen Helicen keine optische Aktivität erreicht wird; b) aufgrund des Drehsinns; c) weil die optische Ausbeute als Funktion der Wellenlänge nicht dem g-Faktor proportional ist (wie für Octahelicen gezeigt, Abb. 1); d) weil dieser Mechanismus die unterschiedlichen optischen Ausbeuten der Helicenbildung aus „1-4“ und „2-3“ nicht zu erklären vermag (Tabelle 1).

Der zweitgenannte Mechanismus (partielle Photoumwandlung) ist auszuschließen, weil a) nach Literaturangaben die Oxidation der Dihydrohelicene zu schnell verläuft^[39, 40]; b) die Kurven der optischen Ausbeuten (Abb. 1), die Rückschlüsse auf die g-Werte der Substrate, d. h. Dihydrohelicene, zulassen, unterschiedlich sein müßten^[36, 38]; c) dieser Mechanismus nur schwerlich den Unterschied der optischen Ausbeuten aus „1-4“ und „2-3“ erklären kann.

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß der für die asymmetrische Induktion verantwortliche Mechanismus die asymmetrische Synthese ist, welche eine befriedigende Deutung der experimentellen Ergebnisse ermöglicht: a) der Drehsinn ist korrekt; b) die Kurven für die optischen Ausbeuten folgen den erwarteten g-Kurven der Substrate, vgl.^[36]; c) die unterschiedlichen optischen Ausbeuten aus den Helicen-Vorstufen „1-4“ und „2-3“ sind plausibel interpretierbar. Denn aus Schema 2 mag man entnehmen, daß bei Verbindung „1-4“ lediglich eine Drehung von $\approx 180^\circ$ um die Phenyl-Äthylen-Bindung genügt, die Enantiomere ineinander umzuwandeln; bei Verbindung „2-3“ erscheint jedoch für die Racemisierung ein höherer Energiebetrag erforderlich. Daher auch der Vorschlag, daß die Racemisierung von „1-4“ zum Teil im angeregten Singulett-Zustand stattfindet, der für den Ringschluß verantwortlich gemacht wird^[40]; dies sollte hingegen bei „2-3“ nicht der Fall sein. Es wurde aber die viel einfachere Deutung nicht ausgeschlossen, nämlich daß der Unterschied auf verschiedene g-Werte der beiden Ausgangsverbindungen zurückzuführen sei^[36].

Eine Klärung dieses Problems sollte die Bestrahlung einer Reihe *ortho*-substituierter „1-4“-Vorstufen (Tabelle 1; Schema 3) bringen.

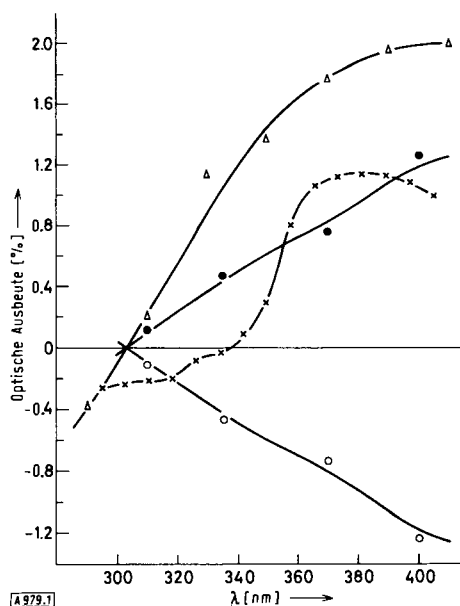
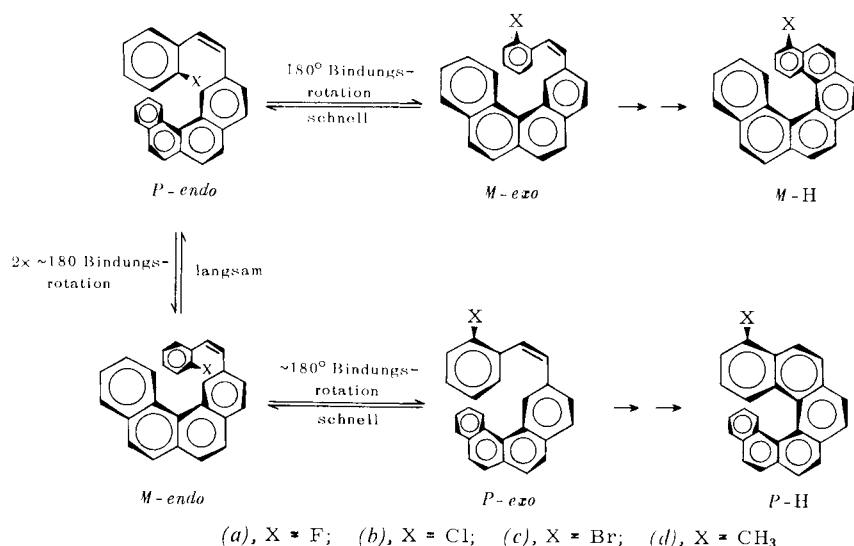


Abb. 1. Wellenlängenabhängigkeit der optischen Ausbeute für die Beispiele: ● „2-4“, bestrahlt mit links-circularem Licht; ○ „2-4“, bestrahlt mit rechts-circularem Licht; △ „3-4“, bestrahlt mit links-circularem Licht; × „g“ von Octahelicen.

Unter der wohl vernünftigen Annahme, daß der Substituent nicht wesentlich zur Elektronenstruktur des Moleküls beiträgt, erwartet man, daß die *endo*- und *exo*-Derivate fast den gleichen Circular dichroismus und das gleiche Absorptionsspektrum aufweisen wie die entsprechende unsubstituierte Verbindung. Nach Schema 3 ist ein Ringschluß zum Helicen nur bei den *exo*-Konformationen möglich; eine Rotation von etwa 180°

sender Größe des *para*-Substituenten kann man daher mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie für die Racemisierung rechnen (Abb. 2), wodurch schließlich die Racemisierung im angeregten Zustand unterdrückt wird.

Es sollte noch erwähnt werden, daß nur optisch inaktives Octahelicen entsteht, wenn 1-Phenyl-2-(2-hexahelicyl)äthylen mit circular polarisiertem Licht bis zum vollständigen



Schema 3. Umwandlungen *ortho*-substituierter „1-4“-Hexahelicenvorstufen.

um die Phenyl-Äthylen-Bindung wandelt die *M-endo*- in die *P-exo*-Form um, usw.

Dies bedeutet aber, daß die Racemisierung nur aufgrund einer Drehung um $\approx 180^\circ$ nunmehr verhindert wird; wenn also die Mehrzahl der Substratmoleküle, wie erwartet, als *exo*-Enantiomere vorliegt, müßte die optische Ausbeute aus diesen Komponenten von gleicher Größenordnung sein wie bei der „2-3“-Ausgangsverbindung. Die in Tabelle 1 aufgeführten Daten stimmen mit der Hypothese einer Rotation um die Bindungsachse ausgezeichnet überein, d. h. der Unterschied in der optischen Ausbeute von „1-4“ gegenüber „2-3“ rührt von der Racemisierung des angeregten „1-4“ her^[38, 46].

Die entsprechenden *para*-substituierten „1-4“-Vorstufen wurden ebenfalls mit circular polarisiertem Licht bestrahlt. A priori war zu erwarten, daß sie sich wie die unsubstituierte „1-4“-Verbindung verhalten würden. Tabelle 1 zeigt, daß dies jedoch nicht der Fall ist; die optische Ausbeute steigt mit zunehmender Größe des Substituenten^[38-46].

Eine Erklärung hierfür fand sich in Molekülmodellen, woraus hervorgeht, daß ein *para*-Substituent an der Phenyl-Gruppe im Übergangszustand der Racemisierung sterisch in Wechselwirkung tritt mit dem in 11-Position der Benzo[*c*]phenanthryl-Gruppe befindlichen Wasserstoffatom (Schema 4). Mit wach-

Verschwinden bestrahlt wird; bricht man die Reaktion hingegen vorher ab, so weist das Octahelicen ein geringes, jedoch signifikantes Drehvermögen auf^[37].

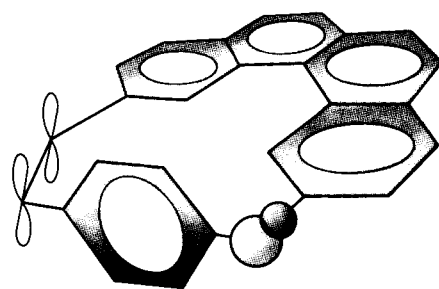
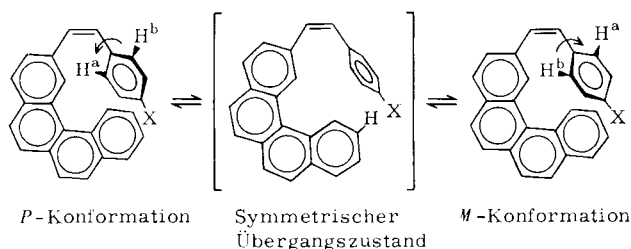


Abb. 2. Übergangszustand für die Racemisierung *para*-substituierter „1-4“-Hexahelicenvorstufen.

4. Sonstige Ergebnisse

Außer den bisher referierten Arbeiten findet man in der einschlägigen Literatur noch etliche Berichte über erfolglose Versuche, optische Aktivität mit circular polarisiertem Licht zu induzieren. Einige Beispiele sind: Die photochemische Decarboxylierung von α -Methyl- α -cyanbuttersäure und von α -Methyl- α,β -dichlorbernsteinsäure^[47]; die Anwendung der Ciamician-Reaktion von Nitroaromaten zur asymmetrischen Umwandlung von 2-Nitrobenzaldehyd-dipentylacetal in 2-Nitrosobenzoessäurepentylester^[48]; die Bromaddition an Angelicasäure^[49]; die Darstellung des Acetaldehyd-Hydrogensulfit-Addukts unter Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht^[50]. Von einigen positiven, jedoch anscheinend noch ungeklärten Befunden sind zu erwähnen: Die Mutarationsgeschwindigkeit eines Zuckers erwies sich als abhängig davon, ob mit



Schema 4. Racemisierung *para*-substituierter „1-4“-Hexahelicenvorstufen.

rechts- oder links-circularem Licht bestrahlt wurde^[51]; bei Belichtung von photographischem Material mit circular polarisiertem Licht wurde die Bildung von optisch aktiven Stoffen beobachtet^[52].

Es sind weiterhin Versuche bekannt, die Kombination von Photochemie mit Magnetfeldern zur Induktion optischer Aktivität zu nutzen, vgl. ^[53][*]. Schließlich wurden auch Experimente beschrieben, die zeigen sollten, daß circular polarisierte Bremsstrahlung γ -Strahlen) ebenfalls asymmetrische Induktion bewirken kann^[5, 55, 56].

5. Schlußfolgerung

Obwohl Photochemie unter Verwendung von circular polarisiertem Licht schon seit vielen Jahren studiert wird, erscheint dieser Forschungsbereich noch lange nicht ausgeschöpft. Es ist zu erwarten, daß neue Systeme gefunden werden, bei denen mit circular polarisiertem Licht eine asymmetrische Induktion erreicht wird – auch wenn bisher nur wenige positive Ergebnisse als gesichert gelten.

Die Photochemie ausgewählter Substrate mit circular polarisiertem Licht ermöglicht eine partielle Umwandlung oder Zerstörung der optisch aktiven Substanz, die in manchem Fall von Interesse sein könnte. Größere Bedeutung dürfte der Möglichkeit zukommen, CD-Spektren von anderweitig nicht trennbaren (konformen) Enantiomeren sowie neue Informationen über die Chemie angeregter Zustände zu erhalten.

Eingegangen am 7. Februar 1973 [A 979]
Übersetzt von Dr. Wilfried Kothe, Ludwigshafen

[*] Aufgrund des Faraday-Effekts wird beim Durchgang von linear polarisiertem Licht durch ein Medium in einem Magnetfeld, dessen Feldrichtung parallel zur Lichtrichtung ist, entweder Magnetooptische Rotationsdispersion (MORD) oder Magnetocirculardichroismus (MCD), falls eine Wechselwirkung des Lichts mit einer Absorptionsbande des Substrats vorliegt, erzeugt [12]. Man kann daher im Prinzip optische Aktivität dadurch induzieren, daß Licht innerhalb des Substrats circular polarisiert wird, vgl. [49–54].

[1] Eine neuere Zusammenfassung aller Aspekte der asymmetrischen Synthese findet man bei J. D. Morrison u. H. S. Mosher: *Asymmetric Organic Reactions*. Prentice-Hall, London 1971.

[2] A. I. Oparin: *Origin of Life*, 3. Aufl. Academic Press, New York 1957.

[3] J. Keosian: *The Origin of Life*, 2. Aufl. Reinhold, New York 1968.

[4] G. Wald, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 69, 352 (1967).

[5] A. S. Garay, *Nature (London)* 219, 338 (1968).

[6] *Le Bel*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 22, 347 (1874).

[7] J. H. van't Hoff: *Die Lagerung der Atome im Raum*, 2. Aufl. Vieweg, Braunschweig 1894, S. 30.

[8] A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* [7] 8, 347 (1896).

[9] W. Kühn u. F. Braun, *Naturwissenschaften* 17, 227 (1929).

[10] Oft als „absolute asymmetrische Synthese“ bezeichnet, offenbar nach [11].

[11] G. Bredig, P. Mangold u. T. G. Williams, *Angew. Chem.* 36, 456 (1923).

[12] Vgl. z. B. P. Crabbe: *An Introduction to the Chiroptical Methods in Chemistry*. Syntex, S. A. und Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico 1971.

[13] W. Kühn u. E. Knopf, *Z. Phys. Chem.* 7 B, 292 (1930).

[14] W. Kühn, *Trans. Faraday Soc.* 26, 293 (1930).

[15] A. Cotton, *J. Chim. Phys.* 7, 81 (1909).

[16] W. Kühn u. E. Knopf, *Naturwissenschaften* 18, 183 (1930).

[17] S. Mitchell, *J. Chem. Soc.* 1930, 1829.

[18] S. Mitchell: *The Cotton Effect and Related Phenomena*. Bell, London 1933.

[19] S. Mitchell u. I. M. Dawson, *J. Chem. Soc.* 1944, 452.

[20] M. Rasmussen u. I. Scott, persönliche Mitteilung.

[21] J. A. Berson u. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 450 (1955).

[22] P. Boldt, W. Thielecke u. H. Luthe, *Chem. Ber.* 104, 353 (1971).

[23] A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan u. G. Tsoucaris, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2353 (1971).

[24] K. L. Stevenson u. J. F. Verdieck, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2974 (1968).

[25] K. L. Stevenson u. J. F. Verdieck, *Mol. Photochem.* 1, 271 (1969).

[26] B. Norden, *Acta Chem. Scand.* 24, 349 (1970).

[27] K. L. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6652 (1972).

[28] G. Karagunis u. G. Drikos, *Naturwissenschaften* 21, 607 (1933); *Nature (London)* 132, 354 (1933).

[29] G. Karagunis u. G. Drikos, *Z. Phys. Chem.* 26 B, 428 (1934).

[30] T. L. Davis u. R. Heggie, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 377 (1935).

[31] T. L. Davis u. R. Heggie, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 1622 (1935).

[32] T. L. Davis u. J. Ackerman, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 486 (1945).

[33] M. Betti u. E. Lucchi, *Atti X^e Congr. Int. Chim.* 2, 112 (1938); *Chem. Abstr.* 33, 7273 (1939).

[34] M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski u. R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 743; R. H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn u. M. Gelbeke, *ibid.* 1968, 3705.

[35] G. Tsoucaris, G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud u. H. Kagan, *C. R. Acad. Sci. Paris* 272, 1271 (1971).

[36] W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 494 (1972).

[37] H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin u. J. P. Cosyn, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2479.

[38] W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 527 (1973).

[39] Die Dihydrohelicene selbst sind nie beobachtet worden; diese Dihydroaromaten scheinen jedoch generell so schnell thermisch oxidiert zu werden, daß sie unter den Bedingungen der Experimente mit circular polarisiertem Licht gar nicht in Substanz vorliegen können, vgl. [38, 40].

[40] K. A. Muszkat u. E. Fischer, *J. Chem. Soc. B* 1967, 662.

[41] M. Kaganowich, G. Fischer u. E. Fischer, *Z. Phys. Chem.* 76, 79 (1971).

[42] T. Knittel-Wismonsky, G. Fischer u. E. Fischer, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2853.

[43] In dieser Nomenklatur bezeichnen die Symbole *P* und *M* rechts- bzw. linksgängige Helix-Konformation; R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).

[44] Der Befund, daß partiell aufgetrenntes 2-Bromhexahelicen mit $[\alpha]_{D}^{20} = -444^\circ$ durch Reduktion mit Butyllithium in Hexan in Hexahelicen mit $[\alpha]_{D}^{20} = -420^\circ$ umgewandelt werden kann, zeigt, daß die substituierten Helicene fast gleiche Werte der spezifischen Drehung wie die Stammverbindung aufweisen. Die hier angegebenen optischen Ausbeuten wurden unter der Annahme berechnet, daß die Drehwerte von Hexahelicen und dessen Derivaten gleich sind, siehe [45].

[45] D. A. Lightner, D. T. Heflinger, T. W. Powers, O. W. Frank u. K. N. Trueblood, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3492 (1972).

[46] W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2195.

[47] F. Henle u. H. Haakh, *Chem. Ber.* 41, 4261 (1908).

[48] M. Freundler, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4] 1, 657 (1907); *Chem. Ber.* 42, 233 (1909).

[49] M. Padoa, *Gazz. Chim. Ital.* 41, 469 (1911).

[50] J. Pirak, *Biochem. Z.* 130, 76 (1922).

[51] M. P. Souty, *C. R. Acad. Sci. Paris* 199, 198 (1934).

[52] H. Zocher u. K. Coper, *Z. Phys. Chem.* 132, 313 (1928); J. C. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.* 16, 51 (1939).

[53] P. Curie, *J. Phys. Radium* 3, 409 (1894); D. Radulescu u. V. Moga, *Bull. Soc. Chim. Romania* 1, 18 (1939); *Chem. Abstr.* 37, 4070 (1943).

[54] E. U. Condon u. H. Odishaw: *Handbook of Physics*. McGraw-Hill, New York 1958.

[55] F. Vester, T. L. V. Ulbricht u. H. Krauch, *Naturwissenschaften* 46, 68 (1959).

[56] T. L. V. Ulbricht, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 13, 48 (1959).

[57] O. Buchardt u. N. Friedman, unveröffentlicht.