

Photochemie organischer Festkörper

Von Mendel D. Cohen^[*]

In den Jahren seiner Tätigkeit am Weizmann Institute of Science begann G. M. J. Schmidt seine Arbeiten über die Beziehungen zwischen der Struktur organischer Kristalle und der in ihnen stattfindenden chemischen Reaktionen, ein Forschungsvorhaben, das sich in der Folge als außergewöhnlich fruchtbar erwiesen hat. So wuchs seine „Festkörper-Gruppe“ und wurde divergenter – Röntgenstrukturanalytiker, Organiker, Spektroskopiker und schließlich sogar Theoretiker wirkten mit. Professor Schmidt starb 1971. Als eines der Mitglieder dieser Gruppe folge ich nun der Einladung, über neuere Entwicklungen auf meinem Interessengebiet zu berichten.

Ein Großteil der bisher untersuchten Reaktionen organischer Kristalle wird durch Licht oder andere Strahlung induziert. Dies ist eine natürliche Folge davon, daß Strahlung, ungleich den meisten chemischen Reaktanden, leicht die Oberfläche des Kristalls durchdringen und so die zu aktivierenden Orte erreichen kann. In diesem Beitrag sollen einige der in der Photochemie organischer Kristalle wirksamen Prinzipien aufgezeigt und anhand von Beispielen verdeutlicht werden, wobei nicht beabsichtigt ist, alle bisher untersuchten unterschiedlichen Reaktionstypen und Systeme zu erfassen.

Es ist geboten, hier in Anerkennung auch eines anderen großen Wissenschaftlers zu gedenken, der vor kurzer Zeit verschied – Theodor Förster. Manche der Ideen, auf die ich im folgenden eingehen, wurzeln, wie so vieles in der jüngsten Entwicklung der Photochemie, in Professor Försters früheren Arbeiten.

1. Dichroitische Systeme

Das erste und so oft vergessene Gesetz der Photochemie sagt aus, daß nur das Licht, das vom System absorbiert wird, eine Reaktion auslösen kann. So sind Kristalle von besonderem Interesse, da in ihnen die chromophoren Gruppen entweder alle parallel zueinander ausgerichtet sind oder nur wenige relative Orientierungsmöglichkeiten haben. Der erste Fall ist besonders leicht erkennbar, da der Kristall stark dichroitisch sein wird, d. h. er wird nur solches Licht stark absorbieren, dessen elektrische Vektoren parallel zum Chromophor sind. Wenn nun die Moleküle photolabil sind, wird die Reaktion von diesem Licht ausgelöst, aber nicht von Licht mit elektrischen Vektoren senkrecht zum Chromophor.

Ein anschauliches Beispiel dieses Effekts stammt von Murray und Trozzolo^[1, 2], die die Photolyse der dichroitischen Kristalle einiger Diazo-Verbindungen (vgl. Schema 1) unter-

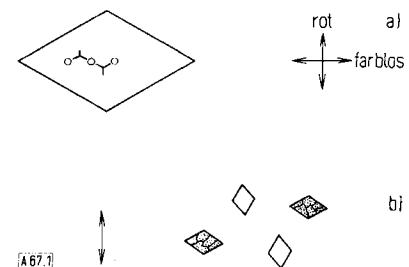
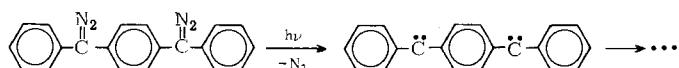


Abb. 1. a) Kristallform und -farbe der Diazoverbindung aus Schema 1 in planpolarisiertem Licht. b) Eine polykristalline Probe nach der Bestrahlung mit planpolarisiertem Licht. (Nach [1].)

Schema 1.



suchten. Das Verhalten der Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop wird durch Abbildung 1a illustriert: Alle chromophoren (Diazomethylen-)Brücken in der dargestellten molekularen Orientierung sind ausgerichtet (parallel oder antiparallel). Bestrahlung einer polykristallinen Probe mit polarisiertem Licht bewirkt nur die Zersetzung solcher Kristalle, welche die für die Absorption der Strahlung passende Orientierung besitzen (Abb. 1 b).

Diesem Effekt kommt nach neueren Untersuchungen des Sehvorganges eine interessante Rolle zu^[3, 4]: In Abbildung 2a ist schematisch ein Teil des äußeren Segments eines isolierten Stäbchens einer Wirbeltierretina gezeigt. Das Stäbchen enthält eine große Anzahl von Scheiben, die parallel zueinander und senkrecht zur Stäbchenachse angeordnet sind. Mit diesen Scheiben ist das Sehpigment assoziiert. Mikroskopische Untersuchung eines Stäbchens ergibt einen starken Dichroismus; die Absorption ist stark, wenn der elektrische Vektor parallel zu den Scheiben ist, jedoch schwach, wenn der elektrische Vektor parallel zur Stäbchenachse ist. Dies weist auf eine zu den Scheiben parallele Ausrichtung der Chromophore hin. Wenn andererseits das Stäbchen entlang seiner Achse betrachtet wird, so findet man isotrope Absorption, was vermuten läßt, daß die Chromophore in dieser Projektion statistisch verteilt sind. Angenommen nun, das Stäbchen wird von seinem kreisförmigen Ende her mit Licht bestrahlt, welches in der x-Richtung planpolarisiert ist (Abb. 2b): man würde erwarten, daß nur jene Chromophore gebleicht werden, die Komponenten entlang dieser Richtung besitzen, so daß das Stäbchen dichroitisch werden sollte. Tatsächlich beobachtete man aber, daß die Restabsorption nach einer solchen Teilbleichung isotrop bleibt. Wenn jedoch die Chromophore durch Behandlung des Stäbchens mit Glutaraldehyd zunächst „fixiert“ wurden,

[*] Prof. Dr. M. D. Cohen [**]

Department of Structural Chemistry
The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Patricia Bildner Professor of Solid State Chemistry.

führte die Bleichung zu einem Dichroismus^[3], was den Schluß nahelegte, daß sich die Chromophore parallel zu den Scheiben drehen. Diese These konnte bestätigt werden, als sich herausstellte, daß bei der Teilbleichung von Stäbchen im natürlichen Zustand durch Lichtimpulse im Nanosekundenbereich in der Tat Dichroismus induziert wird, der jedoch in wenigen Mikrosekunden wieder abfällt^[4]. Diese Beobachtungen lassen wichtige Folgerungen zu, die die Struktur der Scheibchen-Membran und möglicherweise auch den Mechanismus der Erzeugung des Nervenimpulses betreffen.

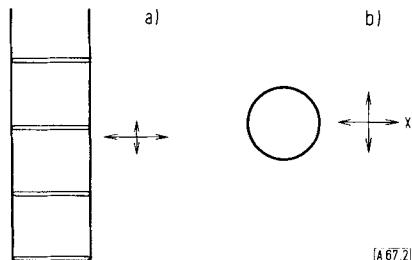


Abb. 2. Schematische Darstellung eines Teils eines Retinastäbchens, die die Scheiben und die relative Absorption von planpolarisiertem Licht zeigt; Blickrichtung: a) senkrecht zur, b) entlang der Stäbchenachse.

In Kristallen, die einander überschneidende optische Übergänge unterschiedlicher Polarisation aufweisen, könnte die Photochemie von der Polarisationsrichtung des einstrahlenden Lichtes abhängig sein. Untersuchungen an solchen Systemen sind jedoch meines Wissens bisher noch nicht veröffentlicht worden.

2. Gitter-Kontrolle bei (2+2)-Photocyclodimerisationen

Die in den folgenden Abschnitten abzuhandelnden Argumente zu diesem Thema lassen es wünschenswert erscheinen, die Ergebnisse solcher Dimerisationen kurz in Erinnerung zu rufen. Eine breite Palette kristalliner Olefine wurde untersucht; dazu gehören *trans*-Zimtsäuren und ihre Amide sowie Diene, Chalkone und Stilbene^[5-7]. Diese Substanzen können aufgrund der geometrischen Beziehungen benachbarter Moleküle in ihren Kristallstrukturen (Packungstyp α , β , γ) sowie nach ihrem photochemischen Verhalten in drei Klassen eingeteilt werden (Schema 2).

Schema 2.

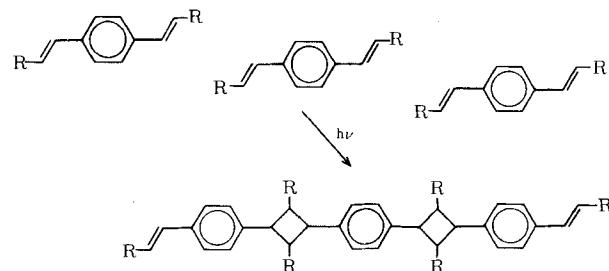
Packungstyp	Struktur	Photoprodukt
β	$X^{\cdots}C=C\cdots Y$	
	$X^{\cdots}C=C\cdots Y$	
α	$X^{\cdots}C=C\cdots Y$	
	$Y^{\cdots}C=C\cdots X$	
γ	$X^{\cdots}C=C\cdots Y$ $X^{\cdots}C=C\cdots Y$	

Die Struktur des Monomerenkristalls entscheidet, ob eine Reaktion stattfindet oder nicht und bestimmt gegebenenfalls die Stereochemie des Reaktionsproduktes. Des weiteren

kann aus der Ähnlichkeit atomarer Positionen im Ausgangskristall und im resultierenden Dimerenmolekül geschlossen werden, daß die Reaktion eine Kombination von nächsten monomeren Nachbarmolekülen verlangt.

Hasegawa et al.^[8] untersuchten die Festkörperpolymerisation von Divinyl-Monomeren und fanden, daß in vielen Fällen Polymere mit Cyclobutan-Verknüpfungen gebildet werden (Schema 3). Auch diese Reaktionen scheinen unter Gitterkontrolle abzulaufen.

Schema 3.



Vor kurzem sind (2+2)-Photocyclodimerisierungen von Zweikomponenten-Systemen beschrieben worden^[9, 10]. Erwartungsgemäß entspricht die Stereochemie der Reaktionsprodukte einer gitterkontrollierten Reaktion in festen Lösungen.

Zur Beschreibung solcher Steuerung von Festkörperreaktionen durch die Kristallstruktur ist die Bezeichnung „topochemisch“ eingeführt worden^[11].

3. Wo findet die Reaktion in einem Kristall statt?

Bei der Betrachtung von Festkörper-Reaktionen, insbesondere der photochemisch ausgelösten, erscheint es wichtig, daran zu erinnern, daß alle realen Kristalle eine endliche Zahl von Gastmolekülen (Verunreinigungen) und mannigfaltigen strukturellen Defekten enthalten. Abbildung 3 zeigt einen hypothetischen echten Kristall; P symbolisiert hier ein Verunreinigungsmolekül, und die gestrichelten Linien deuten Kristalldefekte an.

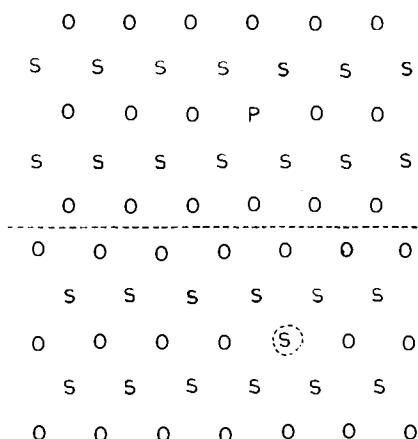


Abb. 3. Imaginäre Darstellung eines echten Zweikomponentenkristalls. O und S sind die Komponenten, P Verunreinigungen, und gestrichelte Linien repräsentieren strukturelle Defekte.

Ein solcher Kristall möge nun bestrahlt werden: da die überaus große Mehrheit der Moleküle weder Gastmoleküle

sind, noch sich an Fehlordnungspositionen befinden, wird das Licht fast ausschließlich durch den perfekten Teil des Kristalls absorbiert werden. Als Beispiel diene Anthracen, das Tetracen-Verunreinigungen in einer Konzentration von ungefähr 10^{-4} M/M enthält. Anthracen-Moleküle absorbieren das Licht, dennoch wurde gefunden, daß der größte Teil der Emission vom Tetracen stammt. Die Erklärung hierfür ist, daß sich die Anregungsenergie schnell über das Anthracen hinweg bewegt, um schließlich von den Verunreinigungen eingefangen zu werden.

Die Veralgemeinerung dieses Falles lautet: Wenn in einem Kristall die Geschwindigkeit des Energietransfers groß genug ist im Vergleich zur Geschwindigkeit einer Reaktion in den perfekten Kristallteilen oder von deren Emission, dann kann die absorbierte Energie die Verunreinigungen oder Defekte erreichen und photochemische Reaktion beziehungsweise Emission an diesen Stellen auslösen. Die Ergebnisse der im perfekten Kristall oder an Defektstellen stattfindenden Prozesse können, aber sie müssen nicht unterscheidbar sein.

In unserem Laboratorium hat Ludmer die (4+4)-Photodimerisierung von 9-Cyananthracen untersucht^[12]. Die Kristalle der Ausgangsverbindung bestehen aus Schichten zueinander paralleler Moleküle. Aufgrund dieser Struktur (vgl. Schema 2, Typ β) würde man das *cis*-Dianthracen als Reaktionsprodukt erwarten. Tatsächlich wird jedoch das *trans*-Dimer gebildet^[13, 14]. (Auch in Lösung entstehen im allgemeinen nur die *trans*-Dianthracene; es ist jedoch bekannt, daß in einigen Fällen die *cis*-Dimere auftreten (vgl. [12]). Im Prinzip ist also die Bildung des *cis*-Produkts durchaus möglich, jedoch ist die Bildung des *trans*-Produkts wesentlich schneller.) Wie kommt das zustande?

Zusammen mit Thomas und Williams untersuchten wir die Art der Strukturdefekte, die speziell in Kristallen von 9-Cyananthracen auftreten. Wir fanden, daß es defekte Regionen gibt, in denen Nachbarmoleküle nicht parallel, sondern vielmehr antiparallel zueinander orientiert sind^[15, 16]. Ähnliche Studien von Desvergne et al.^[17] an 1,8-Dichlor-9-methylnanthracen und 1,8-Dichlor-10-methylnanthracen zeigen, daß hier defekte Bereiche vorkommen, in denen Nachbarmoleküle eng gepackt sind und deshalb starke Wechselwirkungen besitzen, was für die idealen Strukturen nicht gilt. In allen drei Fällen würde die Reaktion an Defektstellen zu den Produkten führen, die man auch tatsächlich beobachtet – also anderen Produkten, als man aufgrund der vorliegenden Kristallstrukturen erwarten sollte.

Für den Fall des 9-Cyananthracens haben wir zeigen können, daß die Photoreaktion im Kristall nicht unterschiedslos abläuft, sondern nur an besonderen Orten, und es gibt starke Hinweise, daß diese Reaktionsorte die oben beschriebenen Strukturdefekte sind^[12]. Es scheint daher, daß die Energie vom Gesamtkristall absorbiert und an geeignete Defektstellen, an denen die Reaktion stattfindet, übertragen wird. Wenn – nach diesem Modell – nun Verunreinigungs-Moleküle, die die mobile Energie abfangen können, inkorporiert werden, so sollte dies eine Hemmung der Reaktion bewirken, da verhindert wird, daß die Energie potentielle Reaktionsstellen erreicht. Es ist uns gelungen, diesen Effekt am 9-Cyananthracen mit einer Auswahl von Gastmolekülen zu bestätigen^[6, 12].

Dazu existiert ein interessantes biologisches Analogon. Eine der Hauptursachen von Strahlungsschäden in biologischen Systemen liegt in der innerhalb eines DNA-Stranges stattfindenden Kombination von Thymin-Resten zum „Photodimer“.

Kürzlich haben zwei Gruppen gezeigt^[18, 19], daß die Dimere in einer mehrfach geschädigten DNA nicht zufällig irgendwo entlang der Kette gebildet werden, sondern gehäuft auftreten. Ob die erste Dimerisierung eines jeden solchen Bündels („cluster“) zufällig geschieht, oder ob in der DNA fehlerhafte Stellen vorliegen, an denen die Reaktion bevorzugt stattfindet, ist noch nicht geklärt. Die Folgeschritte sind jedoch deutbar: Die Energie wird in unbeschädigten Zonen absorbiert; sie ist aber mobil und verursacht eine weitere Reaktion an den Stellen, die den Primärschädigungen benachbart sind. Möglicherweise spielt dabei eine hohe atomare Beweglichkeit an diesen Stellen eine Rolle^[18]. Das Wachstum der Bündel („cluster“) verläuft analog der Entwicklung von Produktkeimen bei einer Festkörperreaktion.

Für die hier diskutierten Systeme, in denen Energietransfer der Reaktion vorausgeht, erwarten wir eine Sensibilität der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Reinheit und der strukturellen Qualität des Kristalls, gegenüber anderen Faktoren wie der Kristallgröße und -vorgeschichte sowie gegenüber der umgebenden Atmosphäre. Unterschiedliche Effekte könnten auch durch Verwendung verschiedener Wellenlängen hervorgerufen werden, da dies die Eindringtiefe der Strahlung variiert, was zu unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten beim Auffangen der mobilen Anregungsenergie in der Oberfläche führt.

Das Auftreten einer von der Qualität des Kristalls beeinflußten Induktionsperiode ist unter anderem charakteristisch für Reaktionen in solchen Systemen. Sollte eine Reaktion in einem speziellen System keine Induktionsperiode zeigen, so deutet das darauf hin, daß entweder kein der Reaktion vorausgehender Energietransfer stattfindet, oder daß es keine besonderen Orte gibt, an denen die Reaktion bevorzugt abläuft.

Von 9-Cyananthracen wird das aufgrund der Kristallstruktur erwartete *cis*-Dimer nicht gefunden. Bei den Zimtsäuren und ähnlichen Verbindungen ist die Situation anders; hier werden nur die von der Kristallstruktur erlaubten Photoprodukte erhalten. Bei den letztgenannten Systemen ist aus der Kenntnis der Struktur der Reaktionsprodukte kein Hinweis darauf zu erhalten, ob der Energietransfer der Reaktion vorgelagert ist oder nicht. Diese Information kann jedoch durch ein alternatives Experiment gewonnen werden.

Man betrachte einen aus den Molekülen O und S bestehenden Mischkristall (feste Lösung), dessen Festkörperreaktionen zu den jeweiligen Produkten P_O bzw. P_S führen. Wenn kein Energietransfer stattfindet, wird die relative Ausbeute an diesen Produkten von den Konzentrationen und den Absorptionskoefizienten von O und S sowie von den Quantenausbeuten ihrer Reaktionen bestimmt. Andererseits werden durch einen der Reaktion vorausgehenden Energietransfer die Verteilung der Anregungsenergie zwischen O und S und deshalb auch die relativen Produktausbeuten verändert. Somit wird die Bestimmung dieser Ausbeuten ein Maß für den Energieaustausch ergeben.

Wir haben solche Untersuchungen an Systemen aus zwei Zimtsäuren, zwei Zimtsäureamiden sowie zwei Stilbenen durchgeführt^[9, 10, 20]. Die Ausbeuten zeigen in allen Fällen keinen oder doch nur geringfügigen Energietransfer an, so daß die Reaktionen nahe den Lichtabsortionsorten lokalisiert sein müssen. Jedoch ist hervorzuheben, daß bei unseren Resultatanalysen die Bildung fester Lösungen beider Komponenten ineinander angenommen wird. Die nachweisbare topochemische Kontrolle macht diese Annahme sehr wahrscheinlich.

Bisher konnten wir aber noch nicht einwandfrei beweisen, daß solche Lösungen auch wirklich gebildet werden; die Schlußfolgerungen sind deshalb als Erklärungsversuch aufzufassen.

4. Konsequenzen aus der beschränkten Beweglichkeit im Festkörper

Cohen und Schmidt^[11] erklären ihre Befunde beim Studium der topochemisch kontrollierten Dimerisation anhand eines „topochemischen Prinzips“, welches aussagt, daß Festkörperreaktionen mit einem Minimum atomarer und molekularer Bewegungen ablaufen. Dieses Prinzip führt zu Folgerungen, die im folgenden diskutiert werden.

Abbildung 4 zeigt eine hypothetische β -Struktur des Olefins aus Schema 2. Die Tatsache, daß eine topochemische Dimerisierung beobachtet wird, bedeutet, daß der produktbestimmende Schritt vom ursprünglichen Gitter kontrolliert wird. Daraus folgt wiederum, daß der Reaktionskomplex – wenigstens bis zum Übergangszustand – einen engen Kontakt mit seiner Umgebung im Kristall aufrechterhält.

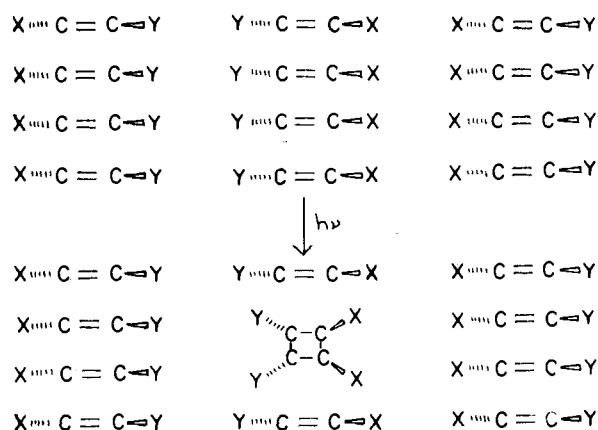


Abb. 4. Struktur eines Olefinkristalls vom β -Typ vor und nach Bildung eines Photodimeren-Moleküls.

An dieser Stelle soll nun der Begriff „Reaktionshöhle“ („reaction cavity“) eingeführt werden. Die Moleküle, welche direkt an einer Festkörperreaktion teilnehmen werden, nehmen einen Raum bestimmter Größe und Form im Ausgangskristall ein. Das ist die „Reaktionshöhle“, die durch die Kontaktobерfläche zwischen den innenliegenden und den sie umgebenden Molekülen begrenzt wird. Das oben genannte topochemische Prinzip bedeutet nunmehr, daß gitterkontrollierte Reaktionen mit minimaler Deformation der Oberfläche

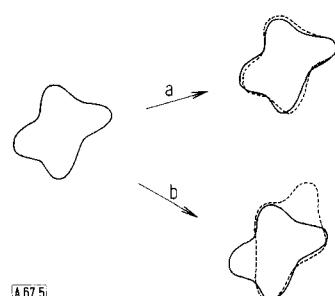


Abb. 5. Reaktionshöhle vor der Reaktion (durchgezogene Linie) und im Übergangszustand (gestrichelte Linie) für energetisch günstige (a) sowie für energetisch ungünstige (b) Reaktionen.

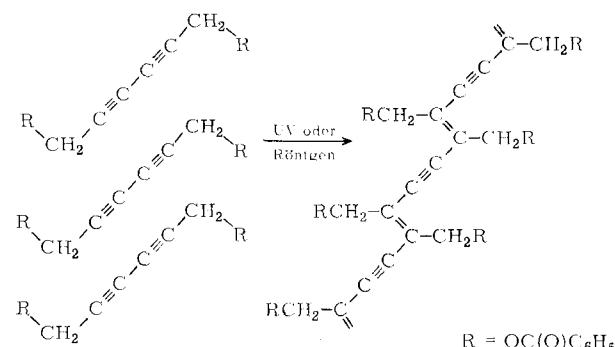
der Reaktionshöhle ablaufen. Insbesondere Lückenbildung innerhalb der „Höhle“ oder Ausstülpungen sind energetisch ungünstig, da sie mit einer großen Abnahme der Anziehungs- bzw. Zunahme der Abstoßungskräfte einhergehen (Abb. 5).

In manchen Fällen setzt sich die Anpassung des Reaktionskomplexes an den ihn umgebenden Kristall über den Übergangszustand hinaus fort bis zum Produkt, so daß auch die Produktmoleküle eine feste Lösung im Ausgangskristall bilden. Mit dem Anwachsen des Umwandlungsgrades Reaktant \rightarrow Produkt wird in den meisten Systemen schließlich ein Punkt erreicht, bei dem die Löslichkeitsgrenze überschritten wird und das Produkt in seinem eigenen Gitter auskristallisiert. An den Zimtsäuren haben wir beobachtet, daß in einigen Fällen der Reaktionsumsatz bis zu 50% betrug, ehe diese Umkristallisation eintrat.

Daraus folgt unter anderem, daß eine topochemisch kontrollierte Reaktion vor dem Erreichen der Rekristallisationsstufe die Produkte in der Molekülkonformation ergibt, deren Festkörperlöslichkeit im reagierenden Kristall optimal ist. Das wird dann besonders ausgeprägt sein, wenn das Produktmolekül an sich leicht deformierbar ist.

Am deutlichsten konnte dieser Effekt bei der gitterkontrollierten Polymerisation nachgewiesen werden, wobei in Einklang mit der Vorhersage von Morawetz^[21] Polymere mit ausgeprägter Konformation entstehen. Hervorragende Beispiele sind von Wegner et al.^[22] mit den Reaktionen von 1,3-Diacetylenen aufgefunden worden; eines davon ist in Schema 4 dargestellt.

Schema 4.



In diesem System verläuft die Polymerisation vermutlich über eine Rotation eines jeden Moleküls um seinen Schwerpunkt, so daß eine minimale Wechselwirkung mit dem übrigen Gitter resultiert. Vom Reaktanden 2,4-Hexadiynyl-bis(benzoat) sind drei Kristallformen bekannt. In Form I ist die Bildung der Polymermoleküle im Monomerengitter zufallsbestimmt („at random“); es tritt keine Dichteänderung während der Reaktion auf, und vollständiger Umsatz kann ohne Phasenänderung erreicht werden, da Polymeres und Ausgangsmonomeres kristallographisch isomorph sind. Struktur II führt hingegen zu einem Polymer, das nicht isomorph ist, was bedeutet, daß diese Reaktion nicht vollkommen unter topochemischer Kontrolle abläuft; die Ausgangskristalle bleiben nur bis zu 10% Umsatz unikristallin. Bei weiterer Umwandlung wird das ursprüngliche Kristallgitter mehr und mehr verzerrt, so daß bei 30% Umsatz die Störung die Reaktion unterbricht. In Form II kann die Reaktion an einem Zufallsort ausgelöst werden, da aber die ersten Ketten nicht in die Monomerstruktur passen, verursachen sie Verzerrungen in ihrer Umgebung, und die

Weiterreaktion wird – energetisch begünstigt – in Nachbarschaft zum früher gebildeten Polymeren stattfinden. Das bedeutet nun wiederum, daß primär Energie übertragen wird und daß dieser Transfer schneller ist als die Reaktionsgeschwindigkeit im unverzerrten Kristall. Ein solcher Energietransfer muß auch in Form I auftreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit im perfekten Kristall nicht wesentlich höher ist als die Geschwindigkeit in Form II. Da dies nicht zu einer lokalen Anreicherung des Polymers führt, ist zu folgern, daß die Umgebung von bereits gebildeten Ketten so wenig verzerrt ist, daß sie keine Vorzugsorte für die Weiterreaktion aufweist. In Einklang mit dieser Interpretation sollte man für II wesentlich längere Induktionszeiten erwarten als für I. Das scheint auch zuzutreffen^[22].

Eine ausgeprägte Gitterkontrolle der Polymerisation wäre zu erwarten, wenn die Monomermoleküle lange aliphatische Ketten besitzen, die sowohl die Kristallstruktur des Monomers als auch die Struktur des Polymers bestimmen sollten. Untersuchungen solcher Systeme sind beispielsweise an Vinylstearat^[23], Laurylmethacrylat^[24] und Cetylvinyläther^[25] durchgeführt worden. Da für die Festkörperreaktion der letztgenannten Verbindung keine Induktionszeit festgestellt worden war, folgerten Hardy et al., daß die Ausgangs-Gittergeometrie bis zu einem gewissen Umlagerungspunkt die Isomorphie des Polymers erzwingt.

Im Fall der Reaktion „kleiner Moleküle“ ist die Gitterkontrolle der Produktkonformation nicht eindeutig bewiesen. McCullough, Paul und Curtin^[26, 27] beschrieben die thermische Reaktion von Pikryläthern einiger Benzophenonoxime, welche zu N-substituierten Benzaniliden führt. Sie wiesen darauf hin, daß hierbei praktisch keine Änderung des Molekülvolumens eintritt, so daß bei Bildung des Produktes in einer geeigneten Konformation dieses sich leicht ins ursprüngliche Gitter einfügt. Aufgrund der bekannten Struktur postulierten die Autoren eine geeignete Konformation.

Diese konformative Mimikry^[28] in Verbindung mit guter Festkörperlöslichkeit kann bei der *cis-trans*-Isomerisierung im festen Zustand wichtig sein. Bestrahlung von planaren *trans*-Zimtsäuren führt nur zu Dimeren. Im Falle der *cis*-Säuren sowie sterisch behinderter *trans*-Säuren wird jedoch häufig Isomerisierung beobachtet. So ergibt *ortho*-Methoxy-*cis*-zimtsäure das zentrische Dimer zusammen mit *trans*-Säure. Für dieses System haben Ron und Schmidt^[5, 29] nachgewiesen, daß die Isomerisierung die Primärreaktion ist, die zu einer Festkörperlösung von *trans*- in *cis*-Säure führt. Mit der Zeit teilt sich diese Phase in Kristalle der *cis*- und der *trans*-Säure, in welch letzteren dann Dimerisierung erfolgt. Die *cis*-Säure ist beträchtlich unplanar^[30]; in ihr löst sich die *trans*-Säure, da sie eine ähnliche Konformation annehmen kann, was die *cis* → *trans*-Isomerisierung ermöglicht. In ihrer eigenen Kristallstruktur ist die *trans*-Säure jedoch nahezu planar, weshalb die Löslichkeit des *cis*- im *trans*-Kristall eng begrenzt und daher die Isomerisierung in dieser Struktur energetisch ungünstig ist. Andererseits können Kristalle von *trans*-Säuren, deren Moleküle sterisch stark behindert und daher deutlich unplanar sind, hohe Konzentrationen des entsprechenden *cis*-Isomers inkorporieren, womit *trans* → *cis*-Isomerisierungen nunmehr möglich werden. Dies könnte für β-Methyl-*trans*-zimtsäure zutreffen, die sowohl das *cis*-Isomer als auch das zentrische Dimer liefert^[5, 31]. Für *cis*-planare Moleküle, die eine oder mehrere *cis*-Verknüpfungen enthalten, wie z. B. Muconsäuren, finden sich keine Anzeichen einer Photoisomerisierung, als

einige Photoprodukte sind Cyclobutan-Dimere oder -Oligomere erhalten worden^[32, 33].

Nachdem die für Änderungen in der Form und Größe der Reaktionshöhlung bestehenden Grenzen aufgezeigt wurden, stellt sich die Frage, wie diese Begrenzungen die Bewegungen des Höhlungsinhaltes beschränken und so die Spezifität der Festkörperreaktion bewirken. Für einige der betrachteten Systeme liegt die Antwort auf der Hand. Im folgenden wenden wir uns deshalb etwas komplexeren Systemen zu.

Ein von McBride^[34] untersuchtes Modellsystem enthält in der Reaktionshöhlung zwei Wasserstoffacceptoren und ein Molekül, das zwei Wasserstoffatome abgeben kann. Der Donor möge teilweise deuteriert sein (Abb. 6). Die zwei Transferwege sind geometrisch verschieden, so daß die Übergangszustände unterschiedlich mit ihrer Kristallumgebung in Wechselwirkung treten. Als Ergebnis dieser „Störung des Übergangszustandes“ werden die relativen Ausbeuten an beiden Produkten der Festkörperreaktion sich von denen der Reaktion im nichtkristallinen Medium unterscheiden.

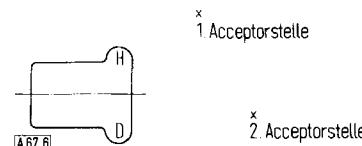


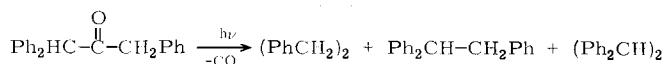
Abb. 6. Modellsystem mit Zwei-Protonen-Donor und zwei Acceptorstellen (nach [34]).

Wie McBride betont^[34], kann es jedoch einen zweiten Faktor geben, der die relativen Ausbeuten im Kristall bestimmt. Angenommen, es gäbe nur eine Acceptorstelle, z. B. die erste in Abbildung 6, dann ist nur das H- und nicht das D-Atom in der für den Transfer notwendigen Position. Wenn jedoch das Donormolekül um die eingezeichnete Achse rotiert, dann werden beide Isotope abwechselnd diese Position besetzen. Ist nun die Geschwindigkeit der Rotation hoch im Vergleich zu der des Transferprozesses, so werden die relativen Ausbeuten von Protium- und Deuteriumtransfer unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit sein und nur vom primären Isotopeneffekt bestimmt werden. Bei hinreichend niedriger Rotationsgeschwindigkeit wird hingegen diese die relativen Ausbeuten bestimmen.

Somit hängen die relativen Produktausbeuten einer Reaktion ab: von einer Störung im Übergangszustand oder von der Geschwindigkeit eines Diffusionsprozesses, der zu den für die Reaktion optimalen Geometrien führt. Dieser Diffusionsprozeß kann Rotationen umfassen, aber auch Translations, wobei hier die Größe und die Gestalt der Reaktionshöhlung modifiziert werden.

Systeme, die einen starken Käfigeffekt zeigen, sind Beispiele für eine Diffusionskontrolle. Herausgegriffen sei die Photolyse des 1,1,3-Triphenylacetons, die von Quinkert et al. untersucht wurde^[35]. Ihre primären Produkte sind Ph₂CH⁺, PhCH₂⁺ und CO. Die Radikale werden in unmittelbarer Nachbarschaft ge-

Schema 5.

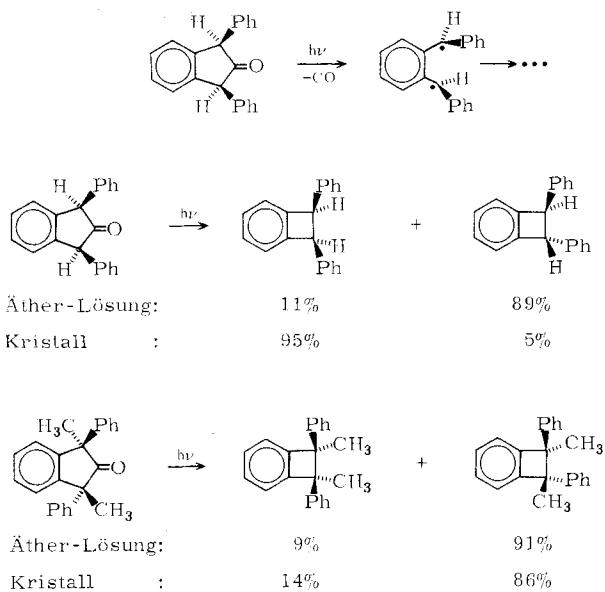


Benzol-Lösung:	1	:	2	:	I
Kristall	:	–	ausschließlich	–	

bildet und reagieren, wenn sie nicht voneinander wegdiffundieren können, miteinander. Ist hingegen eine Diffusion möglich, so können sie mit Radikalen eines anderen Käfigs reagieren, wie aus dem Vergleich der experimentellen Daten für Festkörper und Lösung in Schema 5 hervorgeht.

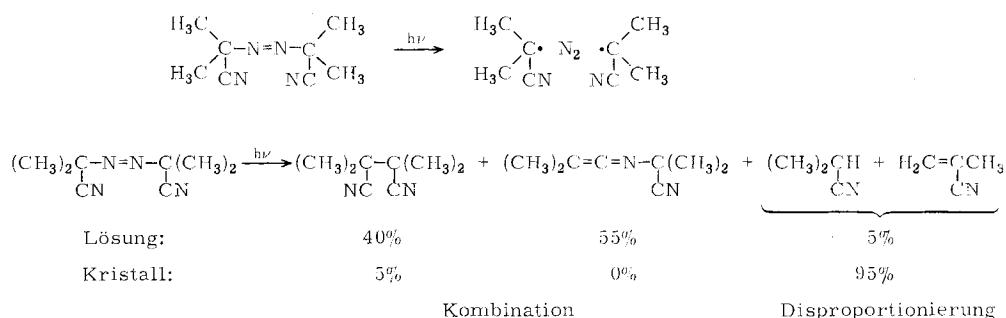
Die Produktverteilung einer Festkörperreaktion kann durch Rotationsdiffusion eingeschränkt sein, wenn eine flexible Zwischenstufe auftritt. Ein Beispiel dazu ist die, wiederum von Quinkert et al. studierte, Photo-Decarbonylierung von 2-Indanonen^[36]. Es konnte gezeigt werden, daß diese Reaktion über eine Zwischenstufe – wahrscheinlich ein Diradikal – verläuft^[37]. Die Produktverteilung wird also davon abhängen, ob Rotation vor dem Ringschluß stattfinden kann oder nicht. Einige Resultate für dieses System sind in Schema 6 zusammengefaßt.

Schema 6.



Ein weniger bekanntes Beispiel ist die Photoreaktion des (4+2)-Dimers von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon. Sie führt, wie von Fuchs^[38] gezeigt, zu zwei Käfigverbin-

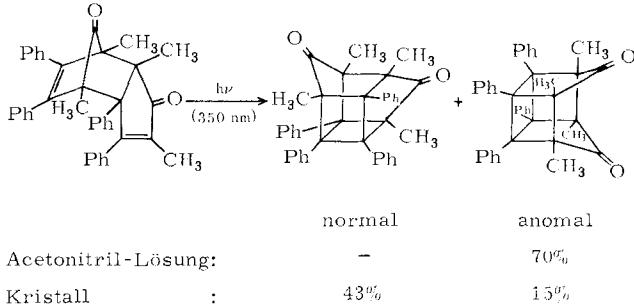
Schema 8.



dungen. Später konnten Houk und Northington^[39] die *endo*-Konfiguration für das reagierende Molekül beweisen und die Produktausbeuten der Lösungs- und Kristallreaktion bestimmen (Schema 7).

Die Bildung des „anomalen“ Produkts, so folgern die Autoren, verlangt in einem intermediären Reaktionsschritt möglicherweise Dissoziation zu einem Excimer, gefolgt von Rotati-

Schema 7.



tion eines Teils des Systems. Offensichtlich ist diese Rotation im Kristall verhindert.

Während die Befunde der drei vorhergehenden Beispiele aufgrund von „Viskositätseffekten“ gedeutet werden könnten, gilt dies sicherlich nicht bei der Photolyse von Azobis(isobutyronitril) (AIBN). Die Produktausbeuten dieser Reaktion wurden für den Kristall sowie für fluide und zähe Lösungen von McBride et al. bestimmt^[40]. Die Primärreaktion und die Ergebnisse von Folgereaktionen sind in Schema 8 angegeben.

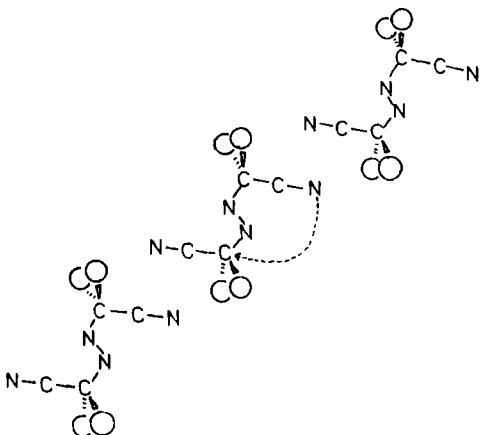


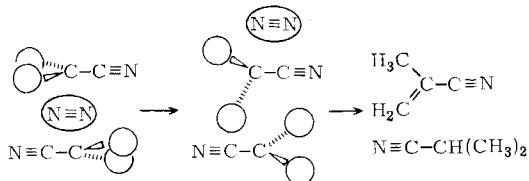
Abb. 7. Teil der Kristallstruktur der einen Form des dimorphen Azo-bis(isobutyronitrils) (AIBN). Die gestrichelte Linie zeigt den Reaktionsweg zum Ketenimin (nach [41]).

Später wurden die Kristallstrukturen des Reaktanden (AIBN ist dimorph)^[41] und die Faktoren, welche die relativen Ausbeuten beeinflussen, diskutiert. Eine der Strukturen ist in Abbildung 7 dargestellt.

Die Autoren argumentieren, daß die Dipol-Dipol-Anziehung der antiparallelen Nitrilgruppen eine wichtige Rolle beim Zustandekommen der molekularen Packung spielt. Obgleich

er die Reaktionshöhlung nicht sehr verzerren dürfte, ist der zum Ketenimin führende Reaktionsweg energetisch ungünstig, weil er der Dipol-Dipol-Anziehung entgegengerichtet ist. Die Disproportionierungsreaktion kann jedoch ablaufen, ohne das Höhlungs- oder das Nitrilgerüst zu zerstören. Eines der primär erzeugten Radikale kann dabei um seine C—C—N-Achse rotieren, so daß eine Methylgruppe den Stickstoff ersetzt und Wasserstofftransfer möglich wird (Schema 9).

Schema 9.



Diese Rotationsdiffusion ist langsam genug, um reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend zu sein^[42].

5. Asymmetrische Synthese in chiralen Kristallen

Die ersten Arbeiten über Cyclodimerisationen (vgl. Abschnitt 2) demonstrierten die Kristallgitter-Kontrolle des Reaktionsablaufes. Daraus resultierte die Frage, ob nicht eine Art verfeinerter Kontrolle erreicht werden könnte. Man betrachte eine Reaktion, durch die ein prochirales Molekül in ein chirales umgewandelt wird. Wenn diese Reaktion in einem chiralen Kristall stattfindet, wird dann die Bildung des einen enantiomeren Produktes vor der des anderen bevorzugt sein? (Ein Kristall ist chiral, wenn seine Symmetrieelemente enantiomere Objekte nicht miteinander korrelieren.)

Die Antwort ist Ja, obgleich in den bisher untersuchten Systemen der Einfluß des Gitters nicht so dominant ist wie z. B. auf die Selektivität der Dimerisierung von Zimtsäuren. Im Falle der Addition (thermisch) von gasförmigem Brom an 4,4'-Dimethylchalkon liegt der Enantiomerenüberschuß in der Größenordnung von 5–15 %^[43, 44], während er bei der Festkörper-Photoaddition von 1-(2,6-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-1,3-butadien an das entsprechende -4-phenyl-butadien ca. 70 % erreicht^[45].

Wiederum kann man sich bildhaft vorstellen, daß die Reaktion in einer Höhlung im Kristall stattfindet. Es bestehen Kontakte zwischen dem Inhalt der Höhlung und deren Umgebung. Diese Kontakte können im Verlauf der Reaktion nur wenig modifiziert werden, wenn die Reaktion energetisch durchführbar sein soll. Wegen der Chiralität der Struktur sind die Kontakte asymmetrisch, wodurch die Kräfte, welche die Reaktion in Richtung des einen Enantiomers leiten, sich von denen unterscheiden, die sie in die Richtung des anderen Enantiomers dirigieren. (Dieses Bild der asymmetrischen Höhlung erinnert an neuere Arbeiten von Wulff et al.^[46], die ein synthetisches Polymer mit asymmetrischen Taschen als Enzymanalogon zur Spaltung eines racemischen Substrates benutzt.)

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß sogar vor der Reaktion die Umgebung ein asymmetrisches Kräftefeld hervorruft, so daß der Höhlungsinhalt bereits bis zu einem gewissen Grad chiral sein muß. Aus diesem Grunde sind die Übergangszustände, die zu den beiden Produkten führen, nicht strikt enantiomer, sondern eher diastereomer zu nennen.

Green, Lahav und Schmidt^[47] analysierten die Beziehung zwischen der Symmetrie eines Monomerkristalls und einer darin durch Dimerisierungsreaktion möglichen asymmetrischen Synthese. Für Diene ergibt sich die Möglichkeit einer Reaktion zwischen nichtäquivalenten Doppelbindungen. In einem chiralen Kristall sollten sich in diesem Fall die beiden zu enantiomeren Produkten führenden Wege wesentlich unterscheiden, weshalb sehr hohe optische Ausbeuten erwartet werden können. Erste Experimente an solchen Systemen sind vielversprechend^[48].

6. Excimere

Vor etwas mehr als zwanzig Jahren beobachteten Förster und Kasper^[49, 50] eine anomale langwellige Emission von Pyren-Lösungen, deren Herkunft sie auf einen elektronisch angeregten bimolekularen Komplex (Excimer) zurückführten. Dieses System war seither Gegenstand ausgedehnter experimenteller und theoretischer Studien, so daß man es nun ziemlich gut versteht. Von der Geometrie des Excimers nimmt man an, daß die beiden Moleküle aus denen es sich aufbaut, parallel angeordnet sind, miteinander überlappen und einen interplanaren Abstand von ungefähr 3.2 Å aufweisen (der typische interplanare Abstand zwischen aromatischen Molekülen im Grundzustand beträgt ca. 3.5 Å).

Das Excimerenphänomen ist heute für eine Vielfalt von Substanzen sowohl in Lösung als auch in Kristallen geeigneter Struktur bewiesen. Einige dieser Substanzen gehen auch Photodimerisierung ein. Aus geometrischer Sicht erscheint plausibel, daß das Excimer eine Zwischenstufe auf dem Bildungsweg eines Dimers repräsentiert. Diese Annahme ist erst vor kurzem bewiesen worden: Ferguson und Mau^[51] verwendeten dazu Einkristalle des Anthracen-Photodimers. Durch Bestrahlung mit Licht hoher Energie spalteten sie einige der Dimerenmoleküle in Paare von Monomeren und untersuchten dann bei verschiedenen Temperaturen die Fluoreszenz und Redimerisierung bei langwelliger Bestrahlung. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß das Excimer durch Fluoreszenz und Dimerisierung konkurrenzweise deaktiviert wird, wobei die Dimerisierungsreaktion ausschließlich über das Excimer abläuft.

Eine weitere Eigenschaft von Excimeren ist für die Festkörper-Photochemie wichtig: In Excimere bildenden Kristallen findet Energieübertragung vom Excimer auf benachbarte Molekülpaaire statt, d. h. die Excimer-Energie ist mobil. Dieser Effekt wurde insbesondere von Klöppfer et al.^[52] an Pyren nachgewiesen, und seit kurzem liegt auch eine theoretische Interpretation des Transfermechanismus vor^[53]. Ludmer zeigte^[12], daß ein solcher Transfer auch in kristallinen Anthracenen, z. B. 9-Cyananthracen, auftritt.

Vom Verlauf der Dimerisierungsreaktion in einer Substanz wie der zuletzt erwähnten haben wir folgende Vorstellung: Anregungslicht wird von irgendeinem Monomer absorbiert und durch Bildung von Excimeren lokalisiert. Diese Lokalisierung ist nicht vollständig, denn die Energie kann durch thermische Aktivierung (die dazu erforderliche Energie ist wesentlich geringer als die Dissoziationsenergie des Excimers) von Paar zu Paar transferiert werden. Die Übertragung setzt sich bis zur Strahlungs- oder strahlunglosen Desaktivierung fort – oder aber die Energie erreicht einen geeigneten strukturellen Defekt, an dem Reaktion stattfindet. Der Hauptanteil der Emission röhrt von Stellen her, an denen keine Reaktion stattfindet.

Da die Excimerenbildung im Kristall eine verhältnismäßig kleine Änderung der Geometrie des beteiligten Molekülpaares hervorruft, sollte sie die Voraussetzungen für Festkörperreaktionen besonders gut erfüllen. Sogar hier bedingt das Gitter jedoch interessanterweise noch Einschränkungen. Die spektroskopischen Daten für Pyren lassen sich, wie wir gezeigt haben^[53], nur erklären, wenn man annimmt, daß die Excimerenbildung nicht nur mit einer Annäherung der beiden Moleküle einhergeht, sondern auch mit einer relativen Verschiebung parallel zu den Molekülebenen. *Warshel* und *Huler*^[54] berechneten die Potentialflächen von Pyren-Kristallen im Grundzustand und im angeregten Zustand (d. h. ein Excimer enthaltend) unter der Annahme, daß bei der Excimerenbildung der Rest des Kristalls ungestört bleibt. Während im isolierten Excimer sich die Moleküle vollkommen überlappen, ergibt sich im Kristall anhand der Rechnungen eine Parallelverschiebung von ca. 0.7 Å. Nach meiner groben Abschätzung ist im Kristall bei gleichem interplanarem Abstand der Moleküle die Energie für ein vollständig überlapptes Paar ungefähr 10 kcal/mol höher als für das Paar mit der angegebenen Verschiebung. Somit erhält man eine qualitative Vorstellung von der Energie, die ins Kräftespiel mit der Umgebung der Reaktionshöhle ein geht.

Erwähnenswert sind auch die Berechnungen^[55] für das Einkomponenten-Analogon des Diphenylbutadien-Systems, das zur asymmetrischen Photodimerisation verwendet wurde^[45] (vgl. Abschnitt 5). Die Substanz zeigt Excimeren-Emission (die circular polarisiert sein sollte^[56]). Im Lichte der Ergebnisse von *Ferguson* und *Mau*^[51] scheint die Annahme berechtigt, daß das Excimerenstadium auf dem Weg zum Photodimer durchlaufen wird. *Warshel* und *Shakked* berechneten Energien und Geometrien für den Reaktionsweg: „Kristall $\xrightarrow{\text{hv}}$ „Kristall mit angeregtem Monomer“ \rightarrow „Kristall mit Excimer“. Dem zweiten Schritt stehen zwei Wege offen, die einem Angriff des angeregten Monomers auf seinen oberen oder unteren Nachbarn entsprechen. Wie die Rechnungen zeigen, führen beide Wege zum gleichen Excimer (in einem Fall erfolgt eine Inversion des primär angeregten Moleküls), jedoch sind ihre Gradienten verschieden. Dies vermag nun zu erklären, warum die beiden enantiomeren Produkte unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeiten aufweisen.

Im Zusammenhang zwischen Excimeren und Photodimerisation gibt es eine interessante offene Frage: Für die Bildung von nicht-topochemischen Dimeren in einigen Systemen wurde eine gegenseitige Rotation der beiden Monomerenmoleküle im Excimer postuliert^[57, 58]. So könnte man sich z. B. vorstellen, daß 9-Cyananthracen ein *cis*-Excimer bildet, welches sich in ein *trans*-Excimer umwandelt, aus dem schließlich das *trans*-Dimer entsteht. Eine solche Rotation ist im kompakten Kristall sicherlich energetisch unwahrscheinlich. Unmittelbar an oder in der Nähe von Defektstellen kann die Situation jedoch anders sein. Trifft das tatsächlich zu, so wäre eine relative Bewegungsfreiheit in der Nähe des Defekts ausschlaggebend und nicht die spezifische Struktur des Defekts, wie wir vorgeschlagen hatten^[15, 16]. Während ich unsere Erklärung vorziehe (vgl. [12]), so bleibe doch nicht unerwähnt, daß andere Autoren in einem anderen Zusammenhang^[39] ebenfalls eine relative Rotation im Excimer postulierten. Wie auch immer, ein Charakteristikum^[59] wird durch diese Diskussion hervorgehoben, nämlich die mutmaßliche Empfindlichkeit der Energetik der Molekularbewegung gegenüber dem Ort im Kristall – ein Fak-

tor, der für eine Vielzahl von Reaktionssystemen von großer Bedeutung sein könnte.

Im Lichte der Bemerkungen über Excimere könnte man erwarten, daß auch „Exciplexe“ in Festkörperreaktionen eine wichtige Rolle spielen mögen. Bisher ist allerdings noch keine über Exciplexe verlaufende photochemische Reaktion bekannt. Jedoch ist die Bildung von Exciplexen in mit Perylen kontaminiertem 9-Cyananthracen beschrieben worden^[6, 12].

Eingegangen am 7. Oktober 1974 [A 67]
Übersetzt von Dr. Franz Nader, Heidelberg

- [1] R. W. Murray u. A. M. Trozzolo, Microchem. J. Symp. Ser. 2, 233 (1962).
- [2] R. W. Murray u. A. M. Trozzolo, J. Org. Chem. 29, 1268 (1964).
- [3] P. K. Brown, Nature (London) New Biol. 236, 35 (1972).
- [4] R. A. Cone, Nature (London) New Biol. 236, 39 (1972).
- [5] G. M. J. Schmidt, Pure Appl. Chem. 27, 647 (1971).
- [6] M. D. Cohen in J. S. Anderson, M. W. Roberts u. F. S. Stone: Reactivity of Solids. Chapman and Hall, London 1972, S. 456.
- [7] M. D. Cohen u. B. S. Green, Chem. Brit. 9, 490 (1973).
- [8] Vgl. z. B.: M. Hasegawa, Y. Suzuki u. T. Tamaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3020 (1970).
- [9] J. D. Hung, M. Lahav, M. Luwisch u. G. M. J. Schmidt, Isr. J. Chem. 10, 585 (1972).
- [10] M. D. Cohen, R. Cohen, M. Lahav u. P. L. Nie, J. C. S. Perkin II 1973, 1095.
- [11] M. D. Cohen u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 1996.
- [12] Z. Ludmer, Ph. D. Thesis, Weizmann Institute of Science, Rehovot 1974.
- [13] D. P. Craig u. P. Sarti-Fantoni, Chem. Commun. 1966, 742.
- [14] E. Heller u. G. M. J. Schmidt, Isr. J. Chem. 9, 449 (1971).
- [15] M. D. Cohen, Z. Ludmer, J. M. Thomas u. J. O. Williams, Chem. Commun. 1969, 1172.
- [16] M. D. Cohen, Z. Ludmer, J. M. Thomas u. J. O. Williams, Proc. Roy. Soc. London A 324, 459 (1971).
- [17] J. R. Desvergne, J. M. Thomas, J. O. Williams u. H. Bouas-Laurent, J. C. S. Perkin II 1974, 363.
- [18] N. N. Shafranovskaya, E. N. Trifinov, Yu. S. Lazurkin u. M. D. Frank-Kamenetskii, Nature (London) New Biol. 241, 58 (1973).
- [19] C. F. Brunk, Nature (London) New Biol. 241, 74 (1973).
- [20] M. D. Cohen u. R. Cohen, unveröffentlicht.
- [21] H. Morawetz, J. Polym. Sci. C 12, 79 (1966).
- [22] J. Kaiser, G. Wegner u. E. W. Fischer, Isr. J. Chem. 10, 157 (1972).
- [23] H. Morosoff, H. Morawetz u. B. Post, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3035 (1965).
- [24] A. Chapiro u. L. Perec, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, 842 (1966).
- [25] Gy. Hardy, K. Nyitrai, F. Cser, Gy. Cselik u. I. Nagy, Eur. Polym. J. 5, 133 (1969).
- [26] J. D. McCullough, Jr., D. Y. Curtin u. I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 94, 874 (1972).
- [27] J. D. McCullough, Jr., I. C. Paul u. D. Y. Curtin, J. Amer. Chem. Soc. 94, 883 (1972).
- [28] M. D. Cohen, J. Chem. Soc. B 1968, 373.
- [29] I. Ron, Ph. D. Thesis, Weizmann Institute of Science, Rehovot 1971.
- [30] Y. Leser u. D. Rabinovich, unveröffentlicht.
- [31] S. E. Filippakis, L. Leiserowitz, D. Rabinovich u. G. M. J. Schmidt, J. C. S. Perkin II 1971, 1750.
- [32] M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. B 1967, 312.
- [33] C. K. Hu, M. Lahav, D. Rabinovich u. G. M. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.
- [34] J. M. McBride, persönliche Mitteilung.
- [35] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. J. Weinlich, Tetrahedron Lett. 1963, 1863.
- [36] G. Quinkert, T. Tabata, E. A. J. Hickmann u. W. Dobrat, Angew. Chem. 83, 212 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 199 (1971).
- [37] G. Quinkert, J. Palnowski, H.-P. Lorenz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Angew. Chem. internat. Edit. 10, 198 (1971).
- [38] B. Fuchs, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2544 (1971).
- [39] K. N. Houk u. D. T. Northington, Tetrahedron Lett. 1972, 303.
- [40] A. B. Jaffe, K. J. Skinner u. J. M. McBride, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8510 (1972).
- [41] A. B. Jaffe, D. S. Malament, E. P. Slisz u. J. M. McBride, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8515 (1972).
- [42] J. M. McBride, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6302 (1971).
- [43] K. Penzien u. G. M. J. Schmidt, Angew. Chem. 81, 628 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 608 (1969).
- [44] B. S. Green u. L. Heller, Science 185, 525 (1974).
- [45] A. Elgavi, B. S. Green u. G. M. J. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2058 (1973); unveröffentlichte Ergebnisse.

- [46] G. Wulff, A. Sarhan u. K. Zabrocki, Tetrahedron Lett. 1973, 4329.
 [47] B. S. Green, M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 29, 187 (1975).
 [48] L. Addadi, M. D. Cohen, M. Idelson u. M. Lahav, unveröffentlicht.
 [49] Th. Förster u. K. Kasper, Z. Phys. Chem. N. F. 1, 275 (1954).
 [50] Th. Förster, Angew. Chem. 81, 364 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 333 (1969).
 [51] J. Ferguson u. A. W.-H. Mau, Mol. Phys. 27, 77 (1974).
 [52] W. Klöppfer, H. Bausler, F. Dolezalek u. G. Mandorf, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 229 (1972).
 [53] M. D. Cohen, E. Klein, Z. Ludmer u. V. Yakhon, Chem. Phys. 5, 15 (1974).

ZUSCHRIFTEN

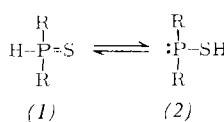
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Isomerisierung von Dimethylphosphansulfid an Übergangsmetallen^{**}

Von Ekkehard Lindner und Hans Dreher^{**}

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Für sekundäre Phosphansulfide (1) und Thiophosphinige Säuren (2), R₂HPS und R₂PSH, läßt sich grundsätzlich ein tautomerisches Gleichgewicht formulieren^[1]:



Dieses liegt bei Raumtemperatur jedoch ganz auf der Seite von (1)^[2].

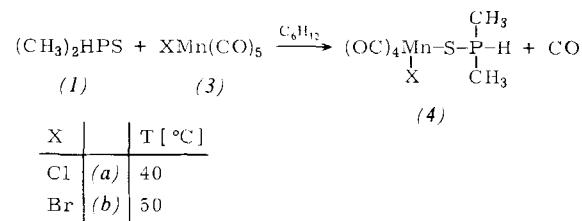
Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen zeigen, daß die P—H-Bindung in (CH₃)₂HPS (1) erst oberhalb 180°C gelöst wird. Daß unter diesen Bedingungen allerdings die Thiophosphinige Säure (CH₃)₂PSH (2) vorliegt, ist unwahrscheinlich.

[**] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Dreher
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

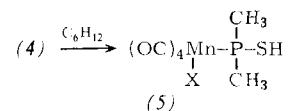
[**] Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [3].

- [54] A. Warshel u. E. Huler, Chem. Phys. 6, 463 (1974).
 [55] A. Warshel, E. Huler, D. Rabinovich u. Z. Shakked, J. Mol. Struct. 23, 175 (1974).
 [56] I. Z. Steinberg in R. Chen u. H. Edelhoch: Concepts in Biochemical Fluorescence. Marcel Dekker, New York 1974.
 [57] A. Kawada u. M. M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 133 (1970).
 [58] E. J. Baum in J. N. Pitts, Jr.: Excited State Chemistry. Gordon and Breach, New York 1970, S. 121.
 [59] Vgl. G. Friedman, E. Gati, M. Lahav, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt u. Z. Shakked, Ergebnisse der Dehydrohalogenierung von Dihalogen-adipinsäuredinitril, J. Chem. Soc. Chem. Commun., im Druck.

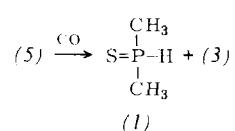
In Übereinstimmung damit^[2] koordiniert sich (1) zunächst über den Schwefel^[3] an Carbonylmetall-Systeme wie XMn(CO)₅ (3a–b) unter Substitution eines CO-Liganden und Bildung der in Cyclohexan schwerlöslichen S-isomeren Komplexe (4a–b):



Erhöht man die Temperatur um jeweils ca. 5°C, so tritt eine quantitative Isomerisierung zu den in Cyclohexan löslichen P-verknüpften Komplexen (5a–b) ein, in denen der Ligand jetzt als Thiophosphinige Säure gebunden ist.



Am Metall läuft die Umwandlung von (1) nach (2) also schon unter relativ milden Bedingungen ab. Offensichtlich ist die Thiophosphinige Säure (2) nur im komplexgebundenen Zustand stabil, da sich in freier Form sofort wieder (1) zurückbildet.



Bei der Reaktion von (1) mit JMn(CO)₅ (3c) sind die Temperaturen für die CO-Substitution und die Isomerisierung von (4c) nach (5c) fast gleich (70°C), so daß unmittelbar (OC)₄JMnP(CH₃)₂SH (5c) entsteht.

Nach bisherigen Untersuchungen liegt der Isomerisierung von (4) nach (5) wahrscheinlich ein intramolekularer Mechanismus zugrunde.

