

Auf dem Wege zur Multihyperflächen-Chemie^[**]

Von Gerhard Quinkert^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis gewidmet

Dieser Aufsatz wirft an konkreten Beispielen aus drei Fallgruppen die Frage auf, was passiert, wenn einer Verbindung die zur chemischen Reaktion notwendige Energie statt durch einen Bunsenbrenner durch eine Bestrahlungslampe zugeführt wird. Die jeweiligen Antworten sollen auf wesentliche Impulse aufmerksam machen, die von der Organischen Photochemie auf die weitere Entwicklung der Chemie insgesamt in der nahen Zukunft zu erwarten sind. Bei dieser Tour d'horizon werden photochemische Prozesse in Festkörpern oder Solvensmatrices besonders beachtet, lichtinduzierte Umsetzungen als Schlüsselreaktionen bei (Naturstoff-)Synthesen eigens hervorgehoben und die Interpretation von Reaktionen elektronen-angeregter Moleküle anhand von Salemschen Korrelationsdiagrammen nachdrücklich propagiert.

1. Trends in Organischer Photochemie

1.1. Es begann mit *Ciamician*^[2]

Beredter als *Ciamician* sprach bisher keiner von der Photochemie der Zukunft^[3]. Eindrucksvoller noch als seine wegbe-reitenden Experimentalbefunde sind seine Visionen von der praktischen Nutzung des Sonnenlichts. Mit der Suggestion des Propheten, der vom Land spricht, das von Milch und Honig fließt, suchte *Ciamician* die Expedition durch das unkultivierte Gebiet der Chemie elektronen-angeregter Moleküle überhaupt erst recht in Gang zu bringen:

In ordinary organic chemistry the reactions often take place in some definite way; but the photochemical reactions often furnish surprises and proceed along quite different lines^[3].

[*] Prof. Dr. G. Quinkert
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt am Main, Theodor-Stern-Kai 7

[**] 8. Essay über lichtinduzierte Reaktionen; nach einem Vortrag auf der Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe „Photochemie“ am 22. November 1974 in Konstanz. Als 7. Essay gilt [1].

Und weiter:

Reactions caused by light are so many that it should not be difficult to find some which are of practical value. I do not believe that the industries should wait any longer before taking advantage of the chemical effects produced by light^[3].

Der Streifzug durch die erste Hälfte dieses Jahrhunderts muß zu wertvollen Funden geführt haben, wenn man feststellen kann:

Preparative photochemistry has a place in general synthesis. We are at the beginning of a photochemical renaissance^[4].

Dennoch scheint ein Kernstück der ursprünglichen Hoffnungen unerfüllt geblieben zu sein:

The synthesis of industrial chemicals is an area in which the impact of photochemistry might have been expected to be large. In fact, the triumphs are few^[5].

Ein Grund hierfür liegt sicherlich in der langsamen Entwicklung geeigneter Strahlungsquellen, ein gewichtigerer in der Schwerfälligkeit, mit der photochemische Reaktionen mechanistisch durchschaubar wurden.

Wie sieht die Zukunft der Organischen Photochemie aus?

1.2. Zukünftige Entwicklungsfelder

Photochemische Reaktionen so weit zu entwickeln, daß sie im Laboratorium synthetisch von Nutzen oder gar in der Industrie von wirtschaftlichem Wert sind (vgl. Abb. 1), bedarf keiner besonderen Werbekampagne. Dafür werden schon der wachsende Potentialdruck gut ausgebildeter Photochemiker sorgen sowie die reifende Einsicht, daß die immense Energiequelle Sonnenlicht zur Schließung der globalen Energielücke mit genutzt werden muß^[6].

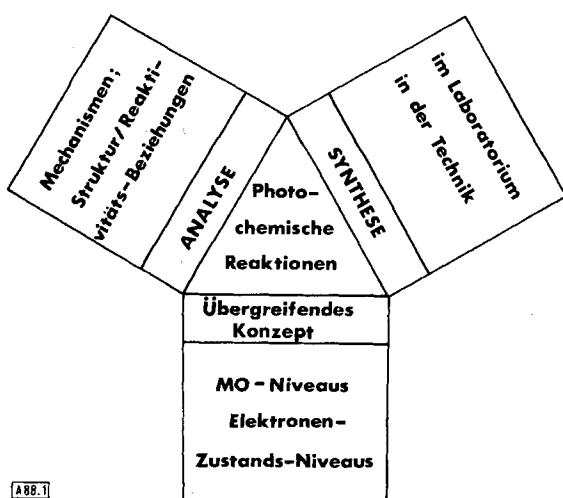


Abb. 1. Die Beschäftigung mit photochemischen Reaktionen wird in naher Zukunft drei Bereichen zugute kommen: Intensive und extensive Analyse von Reaktionsmechanismen wird zu Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen führen, welche der bisher vernachlässigten Differenzierung von Verbindungen in ihren diversen Zuständen der Elektronenenergie gerecht werden. Die Zahl synthetisch nutzbarer Reaktionen wird sowohl für die präparative als auch für die technische Photochemie zunehmen. Schließlich ist mit der Weiterentwicklung übergreifender Konzepte von der Dynamik reagierender Moleküle zu rechnen, die z. B. von der Plattform der Molekülorbitale oder insbesondere von derjenigen der Zustände der Elektronenenergie aus die auf verschiedenen Energiehyperflächen stattfindenden Strukturänderungen umfaßt.

Eine gezielte Anwendung photochemischer Reaktionen setzt die solide Kenntnis zugrundeliegender Mechanismen voraus. Die Analyse solcher Prozesse (Abb. 1) fragt nach dem Produkt, das in einem speziellen Fall isoliert werden kann; nach den Intermediärverbindungen, deren kinetische Stabilität häufig so gering ist, daß sie unter Normalbedingungen nicht zu beobachten, geschweige denn zu isolieren sind; und nach den elektronen-angeregten Verbindungen, die während des photochemischen Primärprozesses auftreten. Sie ist der Tradition chemischer Dynamik gemäß bemüht, zwischen der Struktur dieser elektronen-angeregten Verbindungen und ihrer jeweiligen Reaktivität Beziehungen herzustellen.

Apropos Reaktivität! Obwohl dieser Begriff eindeutig mit der Geschwindigkeit einer bestimmten Elementarreaktion verknüpft ist, findet man fälschlicherweise oft, daß der photochemische Wirkungsgrad – die Quantenausbeute – oder gelegentlich sogar die chemische Ausbeute als Maß der Reaktivität benutzt wird^[7]:

While there is a tendency in photochemistry, at its present stage of development, to utilize quantum yields as a measure of reactivity, quantum yields really afford only the tendency of the excited state to form product relative to all other competing processes. Ideally one should have the absolute rate^[8].

Man findet in der photochemischen Literatur nicht nur überdurchschnittlich viel Unverdautes – dies ist für ein Überlappungsgebiet mehrerer Teildisziplinen natürlich viel eher zu erwarten als in den traditionellen „Fächern“ der Chemie – man findet überhaupt zu viel, weil zu rasch Publiziertes^[9]:

Photochemistry often seems a speculative science when mechanistic details come to be discussed. Ideally mechanistic schemes should be based on kinetic and quantum yield measurements and experimental variables should be altered one at a time while the others are held constant; however, this can take many months and when photochemists discover something new many of them find it difficult to control their impatience to communicate the discovery as soon as possible. As a result some suggested 'mechanisms' are based on very inadequate evidence^[10].

Die reaktionsmechanistische Analyse photochemischer Reaktionen hat in den letzten 15 Jahren die zuvor klaffende Erkenntnislücke spürbar verringert, und auch das Problem der Verfügbarkeit wirtschaftlicher Strahlungsquellen spielt heute keine gravierende Rolle mehr. Damit sind die Chancen für eine technische Photochemie merklich gewachsen.

Dennoch wird der wichtigste Beitrag, den die Photochemie morgen zur Entfaltung der Organischen Chemie als Ganzes geleistet haben wird, wahrscheinlich im dritten Entwicklungsfeld (vgl. Abb. 1) liegen: In der Evolution einer übergreifenden Theorie der chemischen Reaktion, bei der eventuell Edukt und Primärprodukt im Grundzustand der Elektronenenergie oder beide oder auch nur eines von beiden in einem elektronen-energetischen Anregungszustand auftreten.

Ähnlich etwa wie seinerzeit durch die aufkommende Konformationsanalyse die Stereochemie eine neue Dimension gewann und sich zur statischen die dynamische Stereochemie gesellte, erweitert sich mit wachsender Fertigkeit in Analyse und Konstruktion von Energiehyperflächen die *Unihyperflächen-Chemie* zur *Multihyperflächen-Chemie*. Diese Feststellung bedarf der Erläuterung. Zuvor jedoch sollen an drei exemplarischen Fällen einige Fragen aufgeworfen und beantwortet werden, die berücksichtigen, daß zur Auslösung einer chemischen Umsetzung statt eines Bunsenbrenners auch eine Bestrahlungslampe verwendet werden kann.

2. Fall I: Thermo- und Photoprodukte eines Edukts sind miteinander identisch

Der erste Fall ist dadurch gekennzeichnet, daß dieselben Reaktionsprodukte auftreten, gleichgültig, ob Wärme oder Licht benutzt worden ist, um die entsprechenden Edukte zu aktivieren. Das Beispiel der Denitrogenierung stereoisomerer Azoverbindungen (vgl. Abb. 2) stammt aus dem Laboratorium von Bartlett^[11]. Die quantitative Zusammensetzung des kom-

plexen Kohlenwasserstoff-Produkts, die dem mittleren Teil von Abbildung 2 zu entnehmen ist, hängt nur von der Konfiguration des Edukts ab, nicht aber von der Energieart, die zur Stickstoff-Extrusion verwendet wurde. Beide Prozeduren – die thermo- wie die photochemische – führen im primären Reaktionsschritt offensichtlich jeweils zur gleichen difunktionellen Zwischenverbindung, deren sekundäre Reaktionen – Fragmentierung oder Kopplung – das Olefin und die Cyclobutan-Derivate liefern.

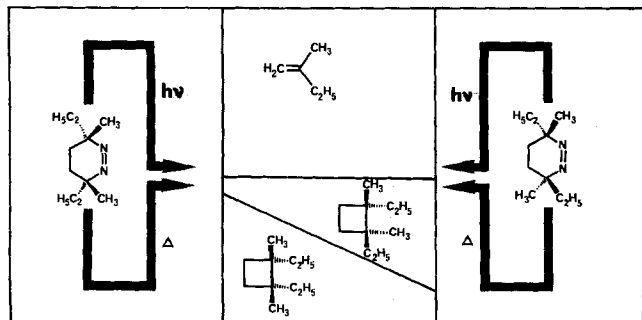


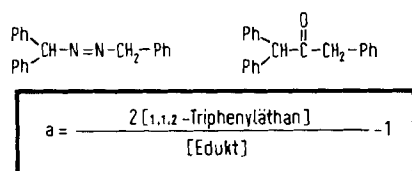
Abb. 2

Abb. 2. Thermische und photochemische Denitrogenierung der stereoisomeren 1,2-Diaza-3,6-dimethyl-3,6-diäthylcyclohexene [11].

Da die innere Beweglichkeit der difunktionellen Zwischenverbindung von der Viskosität des verwendeten Mediums beeinflusst wird, sind drastische Effekte auf die Produktzusammensetzung zu erwarten, wenn derartige Fragmentierungen bei tiefer Temperatur, in einem Kunststoffilm oder in kristalliner Phase^[12] statt unter Normalbedingungen in Lösung ausgeführt werden – unter Bedingungen also, die einer lichtinduzierten Denitrogenierung nicht, einer thermoinduzierten hingegen vielleicht hinderlich sind.

2.1. Kristallgitter-bedingter Käfigeffekt bestimmt die Simplizität des Photoprodukts

Die Photo-Denitrogenierung oder -Decarbonylierung der in Abbildung 3 aufgeführten Verbindungen ergibt Kohlenwasserstoff-Produkte, die um so einfacher zusammengesetzt sind, je stärker bei der Vereinigung intermediär gebildeter Radikale der Käfigeffekt zum Zuge kommt^[13].



Edukt \ Bedingung	in Benzol		Kristall	
	a	T [°C]	a	T [°C]
Azo-Verbindung	0.28	27	1.0	-196
Carbonyl-Verbindung	0.0	13	1.0	13

Abb. 3

Abb. 3. Der Käfigeffekt nimmt zu, wenn die lichtinduzierte Denitrogenierung von Diphenylmethylazotoluol oder die lichtinduzierte Decarbonylierung von 1,1,3-Triphenylacetone in kristalliner Phase statt in Lösung geschieht [13].

Wird eine Benzollösung von 1,1,3-Triphenylacetone bei 13 °C mit 313nm-Licht bestrahlt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das 1,2-Diphenyläthan, 1,1,2-Triphenyläthan und 1,1,2,2-Tetraphenyläthan im Verhältnis 1:2:1 enthält; d. h. es findet keine Kopplung der phenylsubstituierten Methylradikale im Lösungsmittelkäfig statt: a=0. Bestrahlt man die kristalline Verbindung unter sonst gleichen Bedingungen, so tritt ausschließlich 1,1,2-Triphenyläthan auf: a=1. Daß die Carbonyl-Verbindung empfindlicher als die entsprechende Azo-Verbindung auf den Kristallgitter-bedingten Käfigeffekt reagiert, hängt damit zusammen, daß CO stufenweise, N₂ in einem Schritt freigesetzt wird.

2.2. Kristallgitter-bedingter Viskositätseffekt bestimmt Stereoselektivität der Produktbildung

Tritt bei analogen Fragmentierungen intermediär ein Diradikal an Stelle eines Radikalpaares auf, ist beim Übergang von der Lösung zur kristallinen Phase, wegen der Steigerung der Viskosität, mit einer Zunahme der Stereoselektivität zu rechnen. Die Photo-Decarbonylierung der in Abbildung 4 aufgeführten Konfigurations-isomeren 2-Indanon-Derivate in Äther und, unter sonst gleichen Bedingungen, im kristallinen Zustand bestätigt nachdrücklich diese Annahme^[13].

Produkt \ Edukt	Bedingung	
	11	89
cis - Keton	95	5
trans - Keton	5	95
	13	87

Abb. 4

Abb. 4. Die Stereoselektivität der Photo-Decarbonylierung nimmt zu, wenn die stereo-isomeren 1,3-diphenyl-substituierten 2-Indanonderivate in kristalliner Phase statt in Lösung reagieren [13].

Hier ist nur von der eingeschränkten Beweglichkeit primärer Reaktionsprodukte die Rede, die im Grunde genommen auch durch ein hochviskoses nichtkristallines Medium bewirkt wird. Da ein kristalliner Gesamtverband

- die individuellen Moleküle in einer kleinen Anzahl von Konformationen sowie in bestimmten Anordnungen relativ zueinander enthält,
- selbst bei molekularer Achiralität chiral zu sein vermag, sei auf die spezifischen Effekte, die ein Festkörper bestimmter Kristallstruktur auf einen Reaktionsablauf ausüben kann, wenigstens hingewiesen^[12]. Lichtinduzierten Reaktionen kommt in der Organischen Festkörperchemie deshalb besondere Bedeutung zu, weil
- das „Reagens Licht“ hinreichend tief in das Kristallgitter einzudringen vermag,
- sie durch niedrige Aktivierungsenthalpien ausgezeichnet sind, so daß sie bei Temperaturen ablaufen können, bei denen ein Schmelzen der Kristalle ausgeschlossen ist.

Wenn – wie im ersten Fall – die licht- und die wärmeinduzierte Reaktion zum gleichen Produkttypus führen, wird wohl in der Regel die thermische Umsetzung vorgezogen. Dies kann sich ändern, falls die Photoreaktion unter Bedingungen abläuft, die aus dem Spektrum möglicher Produktkomponenten zu selektieren gestatten.

3. Fall II: Zwei Elektronenisomere eines Edukts ergeben zwei unterschiedliche Produkte

In der Regel erhält man bei der thermo- oder photochemischen Umsetzung einer Verbindung verschiedenartige Produkte. Tetraphenyl-*o*-chinodimethan mag zur Illustration dieses zweiten Falls als Beispiel dienen (siehe Abb. 5)^[14]. Unter den mildesten Bedingungen für eine thermische Reaktion cyclisiert die kinetisch instabile Verbindung ausschließlich und vollständig zu Tetraphenylbenzocyclobuten. Durch Einwirkung von 519nm-Licht cyclisiert das *o*-Chinodimethan-Derivat bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs hingegen ausschließlich und vollständig zu Triphenylisodihydroanthracen.

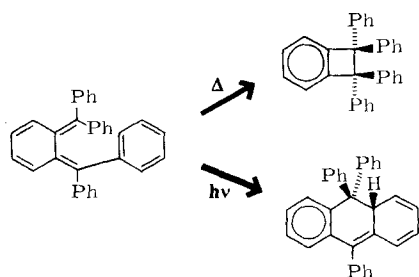


Abb. 5. Die unterschiedlichen Thermo- und Photo-Cyclisierungsprodukte von 7,7,8,8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan [14].

3.1. Ein Kapitel Semantik: Elektronen- und Spinisomere

Tetraphenyl-*o*-chinodimethan im Grundzustand der Elektronenenergie und Tetraphenyl-*o*-chinodimethan im ersten Anregungszustand zeigen demnach unterschiedliches Reaktionsverhalten. Beide Spezies besitzen die gleiche Konstitution, unterscheiden sich höchstwahrscheinlich in ihrer Geometrie; man könnte sie dann zutreffend als Stereoisomere bezeichnen, tut dies aber wohlweislich nicht. Stereoisomere sowie Konstitutionsisomere beziehen sich auf den topologischen Aspekt der Molekülstruktur, nicht aber auf den Teilbereich der Elektronenstruktur. In der Organischen Chemie reichen gewöhnlich zur Klassifizierung von Molekülstrukturen die Begriffe Konstitutionsisomere und Stereoisomere aus, wobei die letzteren nach unterschiedlichen Kriterien eindeutig in Enantiomere und Diastereomere oder mehrdeutig^[15] in Konfigurationsisomere und Konformationsisomere unterteilt werden (vgl. Abb. 6). Dem Photochemiker fehlt jedoch eine deutlich ausgedrückte Abgrenzung solcher Strukturisomere, die sich durch ihren Elektronenzustand voneinander unterscheiden, die fortan als *Elektronenisomere* bezeichnet werden; es fehlt ihm ferner eine sprachlich geregelte Differenzierung von Elektronenisomeren verschiedenen Spin-Charakters, die *Spinisomere* heißen sollen (Abb. 6). Danach sind z. B. Aceton im Grundzustand der Elektronenenergie, Aceton im ersten Anregungszustand und Aceton im zweiten Anregungszustand drei zueinander gehörige Elektronenisomere; Aceton im ersten Singulett-Anregungszustand und Aceton im ersten Triplett-Anregungszustand sind die beiden zueinander gehörigen Spinisomere.

Struktur-Isomerie		
Topologischer	Aspekt	Elektronischer
Konstitutions- Stereo-	Isomerie	Elektronen- Spin-

Abb. 6

Abb. 6. Klassifizierung von Struktur-Isomeren unter Berücksichtigung topologischer oder elektronischer Aspekte.

Turro machte schon vor einigen Jahren einen ähnlichen Vorschlag:

For each excited electronic configuration there exist two states, S_1 and T_1 , that are "electronic isomers" of the ground state. The singlet and triplet are "spin isomers" of each other^[16].

Der Begriff „Elektronenisomerie“ erschien bereits in „Einführung in die theoretische organische Chemie“ von Staab, wird aber dort im Sinne unserer Spinisomerie und nicht in der Bedeutung unserer Elektronenisomerie benutzt:

Der Singulettzustand und der Triplettzustand stehen zueinander im Verhältnis der „Elektronenisomerie“, für die ein diskontinuierlicher Übergang zwischen zwei selbständigen, durch ihre Elektronenkonfiguration unterschiedenen Molekelformen charakteristisch ist. Diese Elektronenisomerie ist also etwas ganz anderes als die Mesomerie^[17].

Unlängst ist in Publikationen von Dewar et al. der Terminus „Orbitalisomerie“ gebraucht worden, und zwar im Sinne unserer Spinisomerie:

A general type of isomerism which may be termed orbital isomerism involves alternative occupation of distinguishable orbitals by electrons^[18].

Da Observable eines Systems, z. B. die Anzahl und Struktur von Isomeren der Verbindung CH_2 , mit dem zugehörigen Zustand korreliert werden sollten, ist zu befürchten, daß eine Verbreitung des Begriffes „Orbitalisomerie“ zur Klassifizierung von Struktur-Isomeren vor allem einer Konfessionalisierung in der Chemie nützen würde.

Man mag sich über diesen semantischen Exkurs wundern. Ist man jedoch mit Wittgenstein der Meinung, daß die Sprache Vehikel des Denkens ist, wird man sich in der Chemie elektronenangeregter Verbindungen – landläufig als Photochemie bekannt – um eine klarere Ausdrucksweise in Sprache und Formelbild bemühen. Studenten und Steuerzahler werden es zu schätzen wissen. Die einen, weil sie weniger „Beulen“ zählen, „die sich der Verstand beim Anrennen an die Grenzen der Sprache geholt hat“^[19]; die anderen, weil sie es auch dann noch schwierig genug finden werden, den eigenen Vorteil in der Finanzierung von Grundlagenforschung zu erkennen.

Nach solcher Vorbereitung erscheint es kaum nötig darauf hinzuweisen, daß bei der Formel-Beschreibung der beiden Cyclisierungsreaktionen neben dem *o*-Chinodimethan-Derivat im Grundzustand der Elektronenenergie auch das hieraus durch Lichtabsorption entstehende Elektronenisomer – wenigstens symbolisch – berücksichtigt wird (siehe Abb. 7). Im allgemeinen Fall ist seine Elektronenstruktur von vornherein

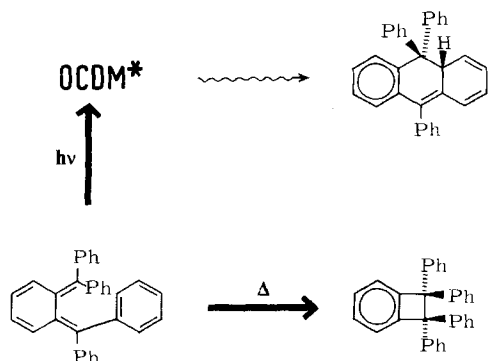


Abb. 7. Die elektronen-isomeren 7,7,8,8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethane des Grundzustands bzw. des ersten Anregungszustands (OCDM*) cyclisieren regioselektiv zu konstitutions-isomeren Produkten [14].

nicht sicher bekannt; im vorliegenden Beispiel gibt es jedoch kaum Zweifel. Die langwellige Absorption des konjugiert-ungesättigten, alternierenden Kohlenwasserstoffs – das Maximum liegt bei 519 nm – entspricht in der Kashaschen Notation^[20] einem Elektronenübergang vom obersten besetzten MO zum untersten unbesetzten MO, also hier einem π^*,π -Übergang.

3.2. Matrix-Photochemie und Matrix-Absorptionsspektroskopie bei tiefen Temperaturen

Die electrocyclischen Reaktionen des Tetraphenyl-*o*-chinodimethans sind auf den ersten Blick sowohl für die Stereochemie des Cyclisierungsmodus – konrotatorisch oder disrotatorisch – als auch für die Konstitution des Cyclisierungsprodukts – Benzocyclobuten- oder Isodihydroanthracen-Derivat – offen. Tatsächlich cyclisieren die beiden Elektronen-isomere jeweils mit einer bemerkenswerten Regioselektivität, die sich anschaulich aus den nodalen Eigenschaften ihrer Grenzorbitale ableiten läßt (Abb. 8).

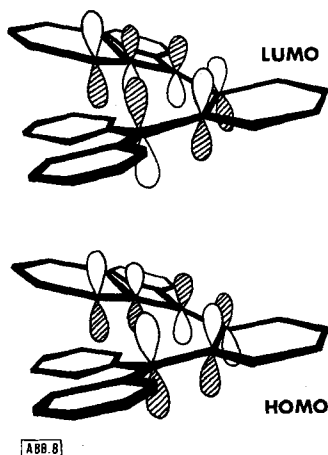


Abb. 8. Aus den nodalen Eigenschaften der Grenzorbitale von 7,7,8,8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan läßt sich die Regioselektivität der Thermo- und der Photo-Cyclisierung ablesen [14].

Ehe man sich diese Bilder im Detail ansieht, ist zu bedenken, daß wegen der sterischen Behinderung der beiden nach innen gerichteten Phenylgruppen Tetraphenyl-*o*-chinodimethan eine helicale Struktur besitzt. Dies hat zur Folge, daß die konrotatorische Cyclisierung – aufgrund einer geringeren Wechselwirkung zwischen den erwähnten Phenylgruppen – gegenüber dem disrotatorischen Verlauf begünstigt ist. Unter dieser Voraussetzung folgt aus den nodalen Eigenschaften des HOMOs,

daß das Elektronen-isomer des Grundzustands einen Vierring schließt; aus den nodalen Eigenschaften des LUMOs ergibt sich, daß das Elektronen-isomer des π^*,π -Anregungszustands einen neuen Sechsring bildet.

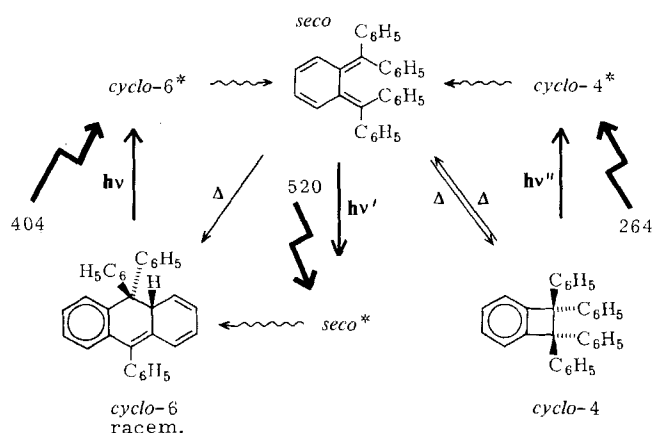


Abb. 9. Ein komplexes photochromes System, dessen Komponenten durch ihre charakteristische Absorption (siehe Abb. 10) und deren dynamische Beziehungen durch kinetische Spektrophotometrie ermittelt wurden (siehe Abb. 12) [14].

Wie Abbildung 9 zeigt, gibt es mehr Wechselbeziehungen zwischen dem *seco*-Isomer und seinen beiden *cyclo*-Isomeren als bisher erörtert worden sind. Anstatt hier näher auf sie einzugehen, sei die kinetische Stabilität der drei Konstitutions-isomere hervorgehoben. Allein das gelbe Isodihydroanthracen-Derivat kann bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Das farblose Benzocyclobuten- und das purpurrote *o*-Chinodimethan-Derivat sind konventionellen Untersuchungsmethoden nur unterhalb von -25 bzw. -110°C zugänglich. In solchen Fällen erweisen sich glasige Medien bei tiefen Temperaturen, in denen Verbindungen, die bei Raumtemperatur kinetisch

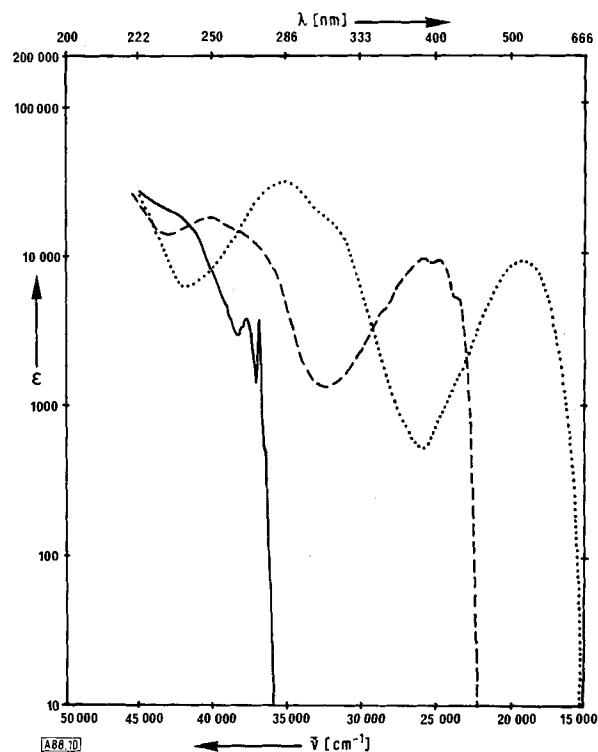


Abb. 10. Elektronenabsorptionsspektren des Tetraphenylbenzocyclobutens (—), Triphenylisodihydroanthracens (----) und Tetraphenyl-*o*-chinodimethans (.....) bei ca. -185°C in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) [14].

instabil sind, lichtinduziert dargestellt, durch Einfrieren konserviert und spektroskopisch identifiziert werden können, als ein außerordentlich nützliches Hilfsmittel in der Werkstatt des Photochemikers.

Die Elektronenabsorptionsspektren des Tetraphenylbenzocyclobutens, Triphenylisodihydroanthracens und Tetraphenyl-*o*-chinodimethans, aufgenommen in einem Glas aus Methylcyclohexan/Isopentan bei -185°C , sind in Abbildung 10 wiedergegeben. Ein Skeptiker könnte fragen, ob dieselben Isomerisierungen, die spektroskopisch bei tiefen Temperaturen festgestellt werden können, auch bei Raumtemperatur eintreten. Die spektroskopische Analyse blitzlicht-photolytischer Experimente wird ihn davon überzeugen.

3.3. Matrix-Technik und Blitzlicht-Technik ergänzen einander

Als Meßmethode eignet sich hervorragend die Spielart der kinetischen Spektrophotometrie, bei der „geblitzte“ Lösungen eines Substrats über einen mehr oder minder großen Zeitbereich, bei jeweils einer Wellenlänge, absorptionspektroskopisch untersucht werden (siehe Abb. 11)^[21]. Als Substrat bietet sich das gelbe Isodihydroanthracen-Derivat an, das als einziges aus dem Satz der hier interessierenden konstitutionsisomeren Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur kinetisch hinreichend stabil ist.

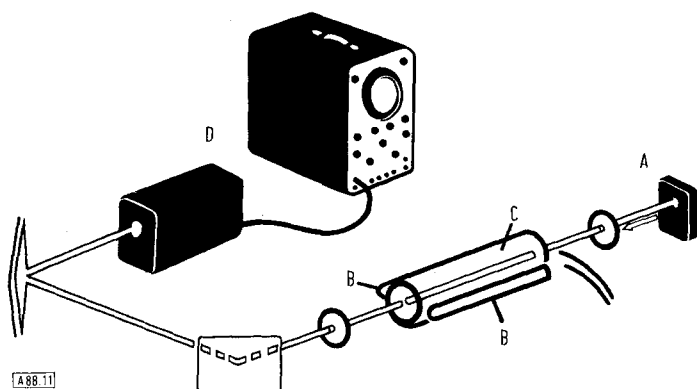


Abb. 11. Apparative Einrichtung für kinetische Spektrophotometrie (schematisch). A: Analysenlampe, B: Blitzlichtlampe, C: Küvette, D: Monochromator und Detektor.

In einer zeitlich recht aufwendigen, bei einer Vielzahl von Wellenlängen an einer Methylcyclohexan-Lösung bei -35°C durchgeführten Analyse resultiert durch Punkt-für-Punkt-Entwicklung das inzwischen bereits vertraut gewordene Absorptionsspektrum des transienten *seco*-Isomers (Abb. 10).

Die Oszillographenbilder in Abbildung 12 enthalten zeitabhängige Abklingkurven von Zwischenverbindungen, die jeweils durch Blitzlicht-Photolyse aus den entsprechenden Edukten erzeugt wurden.

Die Oszillogramme a) und b) informieren über die *cyclo*-Isomerisierung des Tetraphenyl-*o*-chinodimethans, das bei 450 nm intensiver, bei 400 nm weniger stark als das Edukt (Triphenylisodihydroanthracen) absorbiert (vgl. Abb. 10). Die Isomerisierung folgt der ersten Reaktionsordnung, die mittlere Lebensdauer des *seco*-Isomers beträgt bei 23°C in Methylcyclohexan-Lösung $3.6 \cdot 10^{-5}\text{ s}$, und die Arrhenius-Parameter E bzw. A belaufen sich auf 15.3 kcal/mol bzw. $3.2 \cdot 10^{15}\text{ s}^{-1}$. Ändert man die Wellenlänge des analysierenden Monochromators (Abb. 11) von 450 nm [siehe a) in Abb. 12] nach 400 nm [siehe b) in Abb. 12], so erkennt man, daß es sich beim

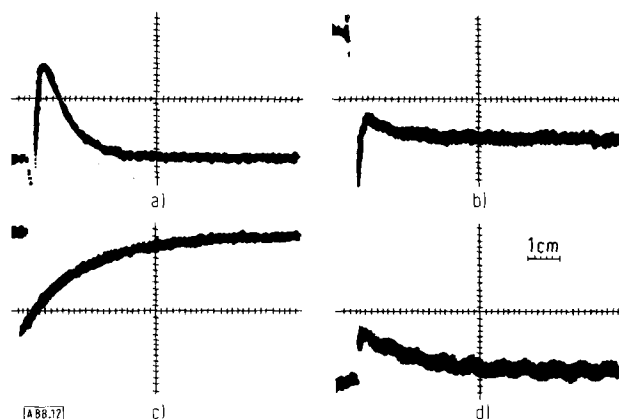


Abb. 12. Oszillographenbilder der Blitzlicht-Photolyse einer $1.66 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ Lösung von Triphenylisodihydroanthracen (a bis c) und von Tetraphenylbenzocyclobuten (d) in Methylcyclohexan. Zur Erläuterung der einzelnen Oszillogramme siehe Text sowie [21]. a) $\lambda = 450\text{ nm}$, $t = 0.05\text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; b) $\lambda = 400\text{ nm}$, $t = 0.05\text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; c) $\lambda = 400\text{ nm}$, $t = 1000\text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$; d) $\lambda = 400\text{ nm}$, $t = 10\text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$.

primären Cyclisierungsprodukt – wegen der Nichtidentität mit dem Isodihydroanthracen-Derivat – um das Benzocyclobuten-Derivat handeln muß. Durch eine Dehnung der Zeitskala um den Faktor 20000 [siehe c) in Abb. 12] kehrt man schließlich zu Verhältnissen zurück, wie sie vor dem Blitzen existierten. Das Benzocyclobuten-Derivat ist demnach das kinetisch, das Isodihydroanthracen-Derivat das thermodynamisch bevorzugte *cyclo*-Isomer. Das letzte Oszillogramm [siehe d) in Abb. 12] demonstriert, daß Tetraphenylbenzocyclobuten durch UV-Bestrahlung bei -35°C thermo-reversibel zum zugehörigen *seco*-Isomer ringöffnet.

All dies bedeutet, daß

- speziell die bei tiefen Temperaturen zu beobachtenden Strukturänderungen auch bei Raumtemperatur stattfinden,
- allgemein Matrix-Technik und Blitzlicht-Technik sich ausgezeichnet ergänzen.

Als Quintessenz des soeben erörterten Falls gilt festzuhalten: Durch Einstrahlen geeigneten Lichts in eine Verbindung erzeugt man ein zum Elektronenisomer des Grundzustands angeregtes Elektronenisomer. Da beide sich natürlich in ihrem Energieinhalt, häufig auch in ihrer Topologie und in ihrem Reaktionsverhalten voneinander unterscheiden, hat man es mit verschiedenartigen Verbindungen zu tun. Ein an Einfachheit kaum zu überbietendes Verfahren zur Synthese neuer Verbindungen bedient sich daher des Reagens Licht.

4. Fall III: Drei Elektronenisomere eines Edukts ergeben drei unterschiedliche Produkte

2,4,6-Trimethyl-6-acetoxy-2,4-cyclohexadienon^[22] verhält sich noch chameleonartiger als 7,7,8,8-Tetraphenyl-*o*-chinodimethan; es ist dadurch charakterisiert, daß drei seiner Elektronenisomere zu drei verschiedenen Produkten reagieren. Diese Verbindung ist Mitglied einer Substanzklasse, die nach intensiver Untersuchung^[23, 24] den Anstoß zur Entwicklung eines einfachen Konzepts^[25, 26] gab, welches das Schicksal strukturell zusammengehöriger Elektronen- und Spinisomere auf den diversen Energiehyperflächen aufzufinden hilft.

Das Blei(IV)-acetat-Oxidationsprodukt des Mesitols isomerisiert bei leichtem Erwärmen in einem polaren Lösungsmittel zum gekreuzt-konjugierten Cyclohexadienon (Abb. 13)^[22a]. Das angeregte Elektronenisomer hauptsächlich mit π^*, n -Cha-

rakter geht vollständig eine Ringöffnung zu den stereoisomeren Dienylketenen ein, die in Abwesenheit protonischer Nucleophile bei Raumtemperatur zum Edukt thermo-recyclisieren (siehe Abb. 13). Das angeregte Elektronenisonomer vornehmlich mit π^*,π -Charakter lagert sich zu einem Bicyclo[3.1.0]-hexenon-Derivat um (siehe Abb. 13).

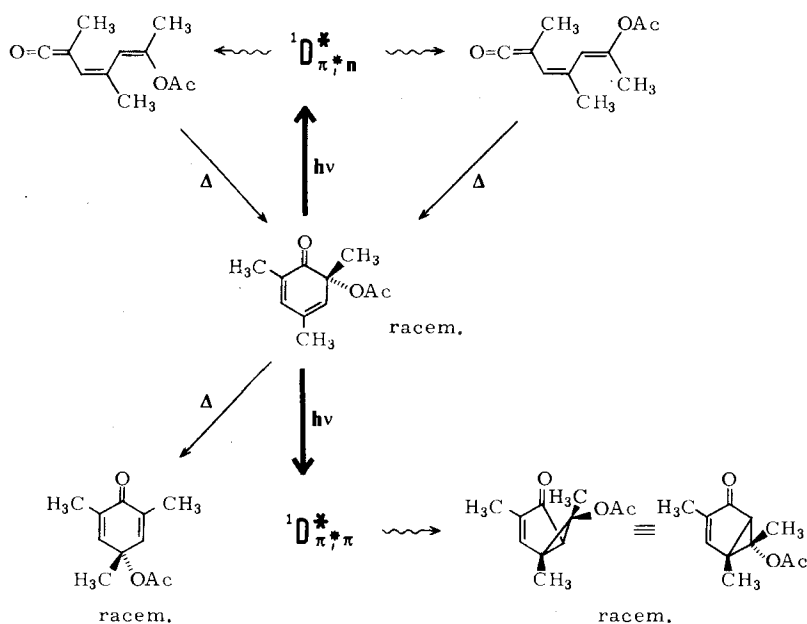


Abb. 13. Separate Reaktionswege führen von drei elektronenisonomeren 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxycyclohexadienonen (des Grundzustands, des Anregungszustands hauptsächlich mit π^*,n -Charakter sowie des Anregungszustands vornehmlich mit π^*,π -Charakter) zu konstitutionell verschiedenen Produkten [22, 24].

Zwei Fragen drängen sich auf: Erstens, wie gelangt man selektiv zum Elektronenisonomer des linear-konjugierten Cyclohexadienons hauptsächlich mit π^*,n -Charakter oder zum Elektronenisonomer vornehmlich mit π^*,π -Charakter und zweitens, wie deutet man ihr unterschiedliches Reaktionsverhalten?

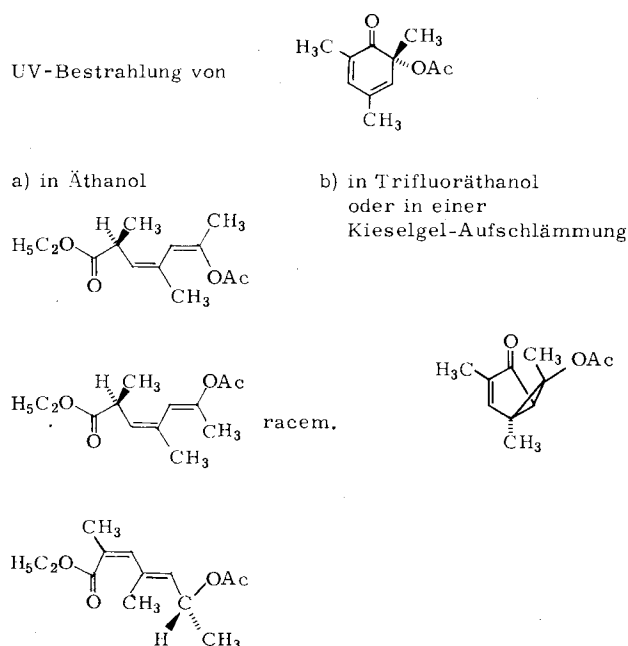


Abb. 14. Medium-abhängige Photoprodukte, die bei der UV-Bestrahlung in a) Äthanol (durch 1,2- oder durch 1,6-Addition des Lösungsmittels an primär entstandene Dienylketen-Stereoisomere) oder in b) Trifluoräthanol oder einer Aufschlammung von Kieselgel in Cyclohexan aus 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxycyclohexadienon entstanden sind [22, 24].

4.1. Wellenlängen- und/oder medium-abhängige Photochemie

Im Hinblick auf die erste der beiden aufgeworfenen Fragen erscheint der Versuch naheliegend, durch selektive Einstrahlung in die π^*,n - oder die π^*,π -Absorptionsbande eine wellenlängenabhängige Photochemie zu initiieren. Ein Erfolg ist al-

lerdings an die Voraussetzung geknüpft, daß die Konstitutionsisomerisierung des höher-angeregten Dienon-Elektronenisonomers der Desaktivierung zum nieder-angeregten Dienon-Elektronenisonomer den Rang abläuft. Da sowohl 365nm-Licht als auch 313nm-Licht mit gleicher Quantenausbeute eine *seco*-Isomerisierung bewirken – daß intermediär ein dienylketenischer Transient auftritt, läßt sich durch Tieftemperatur-UV-, -IR- und -NMR-Spektroskopie bequem und sicher nachweisen^[23, 24] – ist offensichtlich die zuvor genannte Prämisse hier nicht erfüllt. Man kann daher annehmen, daß die chemische Reaktion beide Male vom Dienon-Elektronenisonomer hauptsächlich mit π^*,n -Charakter als dem untersten angeregten Elektronenisonomer aus beginnt.

Die Alternative, die beiden angeregten Elektronenisonomere ins Spiel zu bringen, liegt in der Wahl eines geeigneten Reaktionsmediums. Da jedes der zueinander gehörenden Elektronenisonomere in individueller Weise auf seine Umgebung reagiert, ist es grundsätzlich möglich, durch Variation der molekularen Umweltbedingungen den Charakter einer photochemischen Umsetzung zu beeinflussen. Sollte es nämlich gelingen, die für ein bestimmtes Medium zutreffende Reihenfolge der Elektronenisonomere durch Verwendung eines anderen Mediums zu ändern, wäre unter Umständen eine drastische Änderung des chemischen Reaktionsverlaufs zu erwarten. Die Beobachtung (siehe Abb. 14), daß bei Bestrahlung von 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxycyclohexadienon

- in Äthanol drei Ester auftreten,
- in Trifluoräthanol oder in einer Aufschlammung von Kieselgel in Cyclohexan ein Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivat entsteht,

ist bereits früher^[22–24] in diesem Sinn gedeutet worden. Danach kommt es zu einer medium-abhängigen Photochemie, weil

- in einer relativ unpolaren Umgebung das Elektronenisomer hauptsächlich mit π^*,n -Charakter, in einer relativ polaren Umgebung das Elektronenisomer vornehmlich mit π^*,π -Charakter jeweils das unterste der angeregten Elektronenisomere darstellt^[27];
- die photochemische Reaktion jeweils vom untersten angeregten Elektronenisomer aus beginnt.

Unser Untersuchungsobjekt aus der Familie linear-konjugierter Cyclohexadienone hat die Existenz dreier, auf unterschiedlichen Energiehyperflächen ablaufenden Isomerisierungen erkennen lassen^[27a]. Nachdem man weiß, von welchem Elektronenisomer des Edukts aus die Umsetzungen jeweils beginnen, sucht man nach weiteren Details der einzelnen Energiehyperflächen.

4.2. α -Spaltung elektronen-angeregter 2,4-Cyclohexadienone

Abbildung 15 faßt unsere Kenntnis von der lichtinduzierten *cyclo/seco*-Isomerisierung linear-konjugierter Cyclohexadienone zusammen. Den stereoisomeren Säurederivaten entsprechen die stereoisomeren Dienylketene als Vorläufer. Die beiden *seco*-Isomere des cyclischen Edukts bilden sich – durch Drehung in der einen wie in der entgegengesetzten Richtung um die 5,6-Bindung – zwanglos aus einem Diradikal, das als normales α -Spaltungsprodukt aus dem elektronisomeren Cyclohexadienon hauptsächlich mit π^*,n -Charakter hervorgeht.

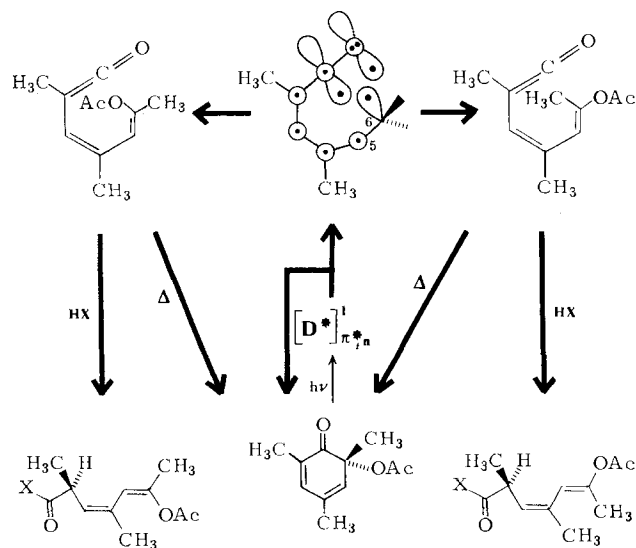


Abb. 15. Zur Chemie des Elektronen-Isomers von 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxy-2,4-cyclohexadienon hauptsächlich mit π^*,n -Charakter und seiner dienylketenischen Stereo-Isomeren [22, 24]. Wahrscheinlich geht die *cyclo/seco*-Isomerisierung vom Singulett-Spinisomer aus; falls das Triplett-Spinisomer sehr kurzlebig ist und deshalb durch konjugierte Diene nicht gelöscht werden kann, kommt auch dieses in Frage.

Dem Diradikal ist eine definierte Elektronenstruktur zugeordnet worden (vgl. Abb. 15). Nimmt man, um Unterschiede zu anderen möglichen Elektronenstrukturen zu verdeutlichen, Vereinfachungen in Kauf, kann man hier von einem diradikalischen α -Spaltungsprodukt mit σ,π -Charakter sprechen. Man hat dann natürlich stillschweigend angenommen, daß das Cyclohexadienon eine molekulare Symmetrieebene besäße, die

während der Primärreaktion erhalten bliebe und eine Differenzierung in π -Elektronen und an der Reaktion unmittelbar beteiligte σ -Elektronen gestatte.

Es ist das Verdienst von Salem, von unseren Vorstellungen über die α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone^[23, 24] ausgehend.

- unter Berücksichtigung ihrer difunktionellen Primärprodukte schließlich eine Klassifizierung photochemischer Prozesse^[26, 28],
- zunächst eine differenzierte Erörterung der zueinander gehörigen diradikalischen und zwitterionischen Elektronenisomere^[29]

vorgenommen zu haben. Der damit erreichte Fortschritt im Verständnis photochemischer Reaktionen wird klar, wenn man sich die Situation davor vergegenwärtigt:

The understanding of photochemical reaction mechanisms has been hindered by ignorance of the electronic states of the chemical intermediates. In many photochemical reactions a diradical or zwitterionic intermediate is postulated even though the nature of the electronic surface to which this intermediate belongs is shrouded with mystery^[25].

Elektronenisomere und eine Diskussion über ihre energetisch richtige Reihenfolge gibt es also nicht nur auf der Seite des linear-konjugierten Cyclohexadienons, sondern auch auf der Seite des α -Spaltungsprodukts. Verknüpft man jedes Elektronenisomer auf der Eduktseite mit dem zugehörigen Elektronenisomer auf der Produktseite, so erhält man das Salemsche Korrelationsdiagramm für die α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone (Abb. 16).

Auf der linken Seite von Abbildung 16A erkennt man die Elektronenisomere des Cyclohexadienons, nach steigender Energie von unten nach oben angeordnet und durch jeweils eine bestimmte Resonanzstruktur symbolisiert: unten das Elektronenisomer des Grundzustands, in der Mitte dasjenige des π^*,n -Anregungszustands, darüber dasjenige des π^*,π -Anregungszustands.

Auf der rechten Seite von Abbildung 16A erkennt man unten das bereits vorgestellte diradikalische Elektronenisomer des α -Spaltungsprodukts mit σ,π -Charakter (vgl. Abb. 15) wieder; darüber erscheint das diradikalische Elektronenisomer mit σ,σ -Charakter. Man könnte die Reihe fortsetzen und würde auf Elektronenisomere mit zwitterionischem Charakter stoßen; doch für den Augenblick brechen wir hier ab.

Am einfachsten findet man den Korrelationspartner auf der Produktseite, indem man für ein bestimmtes Elektronenisomer des Edukts die zu spaltende CC-Einfachbindung dehnt, ohne die Elektronenstruktur des reagierenden Moleküls darüber hinaus unnötig zu verändern. Man gelangt so zu Paaren mit gleicher Anzahl an der Reaktion direkt beteiligter σ - und π -Elektronen und demzufolge mit gleicher Symmetrie.

Das Grundzustands-Elektronenisomer des Cyclohexadienons korreliert mit dem diradikalischen Elektronenisomer des α -Spaltungsprodukts mit σ,σ -Charakter; beide sind symmetrisch und weisen sechs π - und vier unmittelbar beteiligte σ -Elektronen auf. Das Elektronenisomer des Cyclohexadienons mit π^*,n -Charakter korreliert mit dem diradikalischen Elektronenisomer des α -Spaltungsprodukts mit σ,π -Charakter; beide sind antisymmetrisch und besitzen sieben π - und

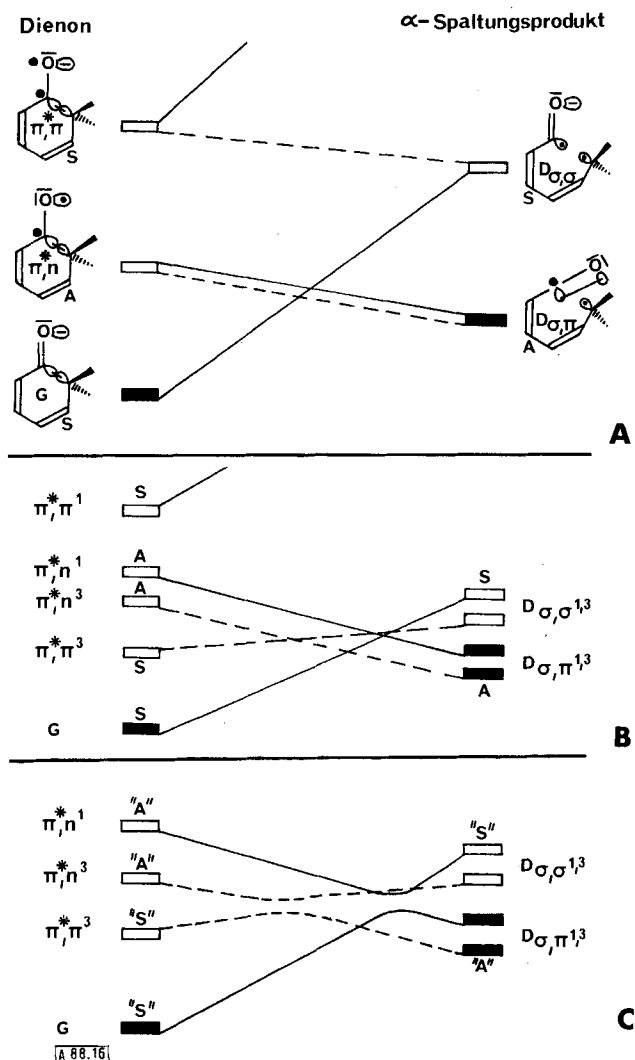


Abb. 16. Qualitative Zustands-Korrelationsdiagramme für die α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone im ungestörten Fall (in relativ unpolarer molekularer Umgebung) [26, 28]. A: planare Reaktionsgeometrie; Berücksichtigung der Elektronenisiomere, die jeweils durch eine charakteristische Resonanzstruktur symbolisiert sind. B: planare Reaktionsgeometrie; Mitberücksichtigung der Spinisomere. C: durch helicale Reaktionsgeometrie verändertes Korrelationsdiagramm B. Die Korrelationslinien zwischen zueinander gehörigen Singulett-Strukturen (Triplett-Strukturen) des gleichen Symmetriecharakters sind durchgezogen (unterbrochen) [29a].

drei unmittelbar beteiligte σ -Elektronen. Das Elektronenisomer des Cyclohexadienons mit π^*,π -Charakter wiederum ist symmetrisch. Sein Triplett-Spinisomer korreliert mit dem diradikalischen Triplett-Spinisomer mit σ,σ -Charakter, sein Singulett-Spinisomer mit einem (in Abb. 16 nicht aufgeführten) symmetrischen Singulett-Spinisomer mit zwitterionischem Charakter.

Das Korrelationsdiagramm B in Abbildung 16 entspricht dem Korrelationsdiagramm A. Es erscheint übersichtlicher, weil hier auf die symbolhafte Beschreibung von Elektronenisomeren durch jeweils eine charakteristische Resonanzstruktur verzichtet worden ist; es ist komplexer, weil nun versucht wird, sich der physikalischen Realität insofern anzupassen, als auf der Seite des Ketons die Energie-Separierung zwischen den zueinander gehörigen Spinisomeren berücksichtigt worden ist, die beim Elektronenisomer mit π^*,π -Charakter stärker ins Gewicht fällt als beim Elektronenisomer mit π^*,n -Charakter.

Für jemand^[23], der eine photochemische Reaktion lediglich als besonderen Fall der strahlungslosen Desaktivierung einer

elektronen-angeregten Verbindung auffaßt und der eine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Desaktivierungsprozessen als künstlich ansieht, ist ein Salemsches Korrelationsdiagramm ein um die bisher vernachlässigte Dimension einer geeigneten Reaktionskoordinate erweitertes Jablonski-Diagramm. Es hilft dem mechanistisch interessierten Photochemiker, der letztlich eine detaillierte Information über das dynamische Verhalten eines Moleküls auf einer komplexen Energiehyperfläche sucht, sich grosso modo anhand eines qualitativen physikalischen Modells^[30] im Bereich der Multihyperflächen-Chemie zurechtzufinden.

Für die Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone interessieren z. B. Antworten auf folgende Fragen: Von welchem Edukt-Elektronenisomer (Spinisomer) aus gelangt man zu welchem Produkt-Elektronenisomer (Spinisomer)? Was läßt sich über die Reaktivität, was über die Quantenausbeute aussagen? Welchen Einfluß hat die Natur des Reaktionsmediums auf die Art des Photoprodukts?

Geht man davon aus, daß die stereoisomeren Dienylketene aus dem diradikalischen α -Spaltungsprodukt-Elektronenisomer mit σ,π -Charakter entstehen (vgl. Abb. 15), legt Korrelationsdiagramm 16 folgende Vermutungen nahe: Das diradikalische α -Spaltungsprodukt-Elektronenisomer (hauptsächlich) mit σ,π -Charakter (beide Spinisomere) ist aus dem Cyclohexadienon-Elektronenisomer (hauptsächlich) mit π^*,n -Charakter (beide Spinisomere) zugänglich. Bei planarer Reaktionsgeometrie (Abb. 16B) ist der jeweilige Prozeß adiabatisch; die Energiehyperfläche, welche die beiden antisymmetrischen Edukt- und Primärprodukt-Elektronenisiomere enthält, kreuzt die Energiehyperfläche mit symmetrischen Edukt- und Primärprodukt-Elektronenisomeren. Bei helicaler Reaktionsgeometrie (Abb. 16C) stoßen sich die beiden Energiehyperflächen ab (Kreuzungsverbot), ohne daß hierdurch die hohe Reaktivität (abwärts gerichtete Energiehyperfläche) oder die hohe Quantenausbeute (die interne Umwandlung ist bei geringem Abstand zwischen den beiden für planare Reaktionsgeometrie sich kreuzenden Energiehyperflächen rascher als die Relaxation des Moleküls im Energieminimum auf der oberen Hyperfläche) gemindert würden.

Das Triplett-Spinisomer des diradikalischen α -Spaltungsprodukt-Elektronenisomers (hauptsächlich) mit σ,π -Charakter kann auch aus dem Triplett-Spinisomer des Cyclohexadienon-Elektronenisomers (vornehmlich) mit π^*,π -Charakter entstehen; und zwar bei planarer Reaktionsgeometrie (Abb. 16B) durch Übergang von der symmetrischen Triplett-Energiehyperfläche zur antisymmetrischen Triplett-Energiehyperfläche und bei helicaler Reaktionsgeometrie (Abb. 16C) durch Verbleiben auf der untersten Triplett-Energiehyperfläche. Die Reaktivität ist nun geringer als im zuvor diskutierten Fall, da die Triplett-Energiehyperfläche, die das Triplett-Spinisomer des Cyclohexadienon-Elektronenisomers vornehmlich mit π^*,π -Charakter enthält, weniger steil abwärts fällt (vgl.^[29a]); die Quantenausbeute sollte etwa von gleicher Größenordnung sein.

Ein stark polares Medium, das – wie bereits erwähnt (siehe Abb. 14) – einen gravierenden Einfluß auf die Natur der Photoprodukte aus 2,4-Cyclohexadienonen nimmt, beeinflusst die Energiehyperflächen im multidimensionalen Raum. Die energetische Lage der Elektronenisiomere auf der Edukt- wie auf der Produktseite der α -Spaltung wird sich ändern; kommt es gar zu einer Umgruppierung in der Aufeinanderfolge der Elektronenisiomere, sind Konsequenzen bereits einem qualita-

tiven Korrelationsdiagramm zu entnehmen. Abbildung 17 enthält derartige Diagramme für die α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone unter stark polaren molekularen Umweltbedingungen. Auf der Eduktseite liegt nun das Elektronenisomer mit π^*,π -Charakter (beide Spinisomere) energetisch tiefer als dasjenige mit π^*,n -Charakter (vgl. Abschnitt 4.1). Auf der Seite des α -Spaltungsprodukts werden die diradikalischen Elektronenisomere wenig, die zwitterionischen Elektronenisomere dagegen stark beeinflusst. Diese „Störung“ kann im Extremfall bewirken, daß das zwitterionische Elektronenisomer den Grundzustand repräsentiert, und ist für die mediumabhängige Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone (siehe Abb. 14) möglicherweise der viel stichhaltigere Grund als die Tatsache, daß das Cyclohexadienon-Elektronenisomer mit π^*,π -Charakter energetisch tiefer liegt als das Elektronenisomer mit π^*,n -Charakter (vgl. Abschnitt 4.1).

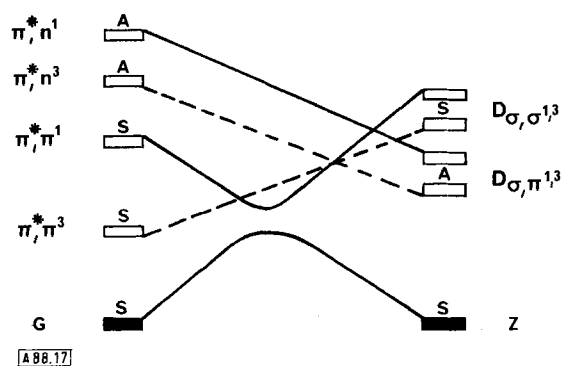
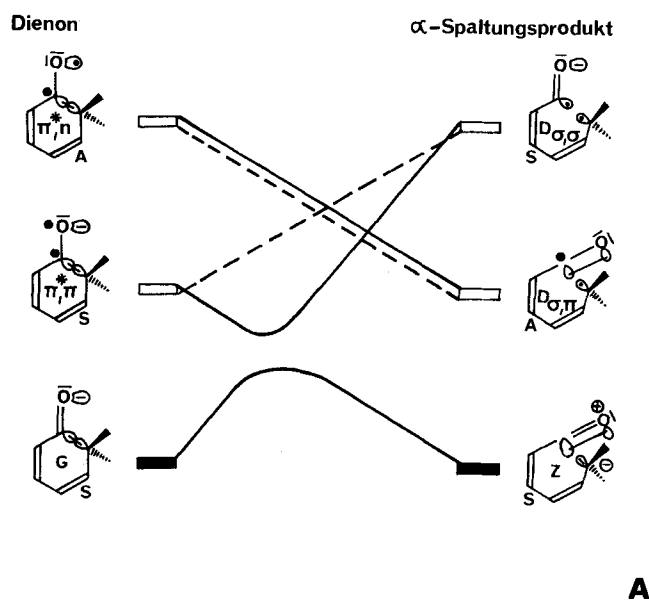


Abb. 17. Qualitative Zustands-Korrelationsdiagramme für die α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone im gestörten Fall (in stark polarer Umgebung) bei planarer Reaktionsgeometrie [26, 28]. A: Berücksichtigung der Elektronenisomere, die jeweils durch eine charakteristische Resonanzstruktur symbolisiert sind. B: Mitberücksichtigung der Spinisomere. Die Korrelationslinien zwischen zueinander gehörigen Singulett-Strukturen (Triplett-Strukturen) des gleichen Symmetriecharakters sind durchgezogen (unterbrochen) [29a].

In der Anfangsphase der Dehnung der zu spaltenden CC-Bindung tendieren die Elektronenisomere des linear-konjugierten Cyclohexadienons zunächst auch im stark polaren Reaktionsmedium dazu, mit den gleichen Elektronenisomeren des α -Spaltungsprodukts wie im ungestörten Fall (Abb. 16)

zu korrelieren. Im weiteren Reaktionsverlauf wird jedoch ein Kreuzen der beiden Energiehyperflächen, die übereinstimmend symmetrische Edukt- und Produkt-Elektronenisomere miteinander verknüpfen, vermieden. Die Diagramme in Abbildung 17 lassen vor allem erwarten, daß das zum Cyclohexadienon-Elektronenisomer mit π^*,π -Charakter zugehörige Singulett-Spinisomer mit hoher Reaktivität^[29a] und möglicherweise hoher Quantenausbeute – nach Überwechseln von der höheren zur untersten Singulett-Hyperfläche („innere Umwandlung“) – zum Grundzustands-Elektronenisomer des α -Spaltungsprodukts mit zwitterionischem Charakter und von dort aus zum Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivat reagiert.

Als Fazit des dritten Falls gilt: Die Chemie von Verbindungen in ihrem jeweiligen elektronen-energetischen Grundzustand ist eine Unihyperflächen-Chemie. Der Kontakt mit photochemischen Reaktionen öffnet den Weg zur Multihyperflächen-Chemie. Salemsche Korrelationsdiagramme sind hier wertvolle Wegweiser. Sie machen experimentelle Untersuchungen keineswegs überflüssig, sondern präzisieren die zu beantwortenden Fragen und tragen damit wesentlich zur Orientierung im Dickicht der Multihyperflächen-Chemie bei. Sie animieren den experimentell tätigen Photochemiker, die unterschiedliche Bedeutung von Reaktivitätsgrößen und Quantenausbeuten zu beachten und deren numerische Werte zur Überprüfung der mehr oder weniger intuitiv angenommenen Hyperflächenstrukturen zu bestimmen. Sie weisen auf den eminenten Einfluß hin, den Lösungsmittel- und natürlich auch Substituenten-Effekte auf die Entscheidung für einen von mehreren möglichen Reaktionswegen nehmen können^[31]. Sie öffnen schließlich dem theoretisch engagierten Photochemiker ein weites Feld und ermuntern ihn, durch Rechnungen die korrekte Aufeinanderfolge der Elektronen- und Spinisomere auf der Edukt- wie auf der Produktseite sowie die detaillierte, im Vergleich zu den grobschlächtigen Aussagen der qualitativen Korrelationsdiagramme viel komplexere Topologie^[32] der Energiehyperflächen festzulegen.

4.3. Synthetische Nutzung der α -Spaltung linear-konjugierter Cyclohexadienone

Bedenkt man die gar nicht genau zu erfassenden finanziellen Mittel, die Steuerzahler in Großbritannien, Frankreich, den USA und der Bundesrepublik Deutschland mehr oder weniger indirekt in das in Laboratorien dieser Länder aktuelle Forschungsgebiet der Photochemie linear-konjugierter Cyclohexadienone investiert haben, wird man nach dem erzielten Nutzeffekt fragen dürfen. Nun werden Ergebnisse der Grundlagenforschung der jeweiligen Generation zu Recht auf der Habenseite international verwobener Kulturleistungen gutgeschrieben. Sofern sie in Dissertationen aus Hochschullaboratorien enthalten sind, hat ihre Erarbeitung bereits der Ausbildung von Chemikern gedient.

Das Beispiel des Studiums elektronen-angeregter 2,4-Cyclohexadienone zeigt aber auch anschaulich, wie Untersuchungen, die zunächst mit dem bloßen Vor-Urteil begonnen worden sind, derartige Verbindungen, die im experimentell bequem zugänglichen Wellenlängenbereich absorbieren, „müßten“ sich bei Einwirkung des geeigneten Lichts chemisch verändern, bis dahin im Laboratorium des Organischen Chemikers weniger gebräuchliche Tieftemperatur-Methoden^[33] populär machten und nicht unwesentlich zum besseren Verständnis photochemischer Reaktionen beitrugen.

In the last decade photochemistry has grown from a minor to a major activity in organic chemical laboratories. Many striking and (thermally) unusual processes can be observed and the mechanistic problems posed in their interpretation demand new dimensions in organic chemical thought. However, in spite of the large number of new photochemical reactions which have been discovered in recent years, rather few have yet found use in organic synthesis and fewer still have been of economic value in industry^[34].

nicht so sehr als kontemplative Analyse, sondern eher als eine Aufforderung zur Änderung der Situation, wird man bemüht sein, die im präparativen Maßstab durchführbare Ringöffnung linear-konjugierter Cyclohexadienone – und da diese nach verschiedenen Methoden bequem aus Phenolen zugänglich sind, letztlich die Ringspaltung benzenoider Verbindungen zu substituierten Hexadiensäure-Derivaten – für die Synthese eines potentiell wirtschaftlich interessanten Produkts zu nutzen. Dieses Ziel ist nun durch Realisierung eines Synthesekonzepts^[35] zur Darstellung von Dimethylcrocetin als einem natürlich vorkommenden Lebensmittelfarbstoff der Farbnuance „zitronengelb“ erreicht worden.

Die Synthese^[36] ist dadurch gekennzeichnet, daß

- sie mit einer Gesamtausbeute von größer als 15% verläuft,
- sie nur wenige Reaktionsschritte umfaßt,
- die lichtinduzierte α -Spaltung eines 2,4-Cyclohexadienons hierbei eine Schlüsselrolle spielt (Abb. 18).

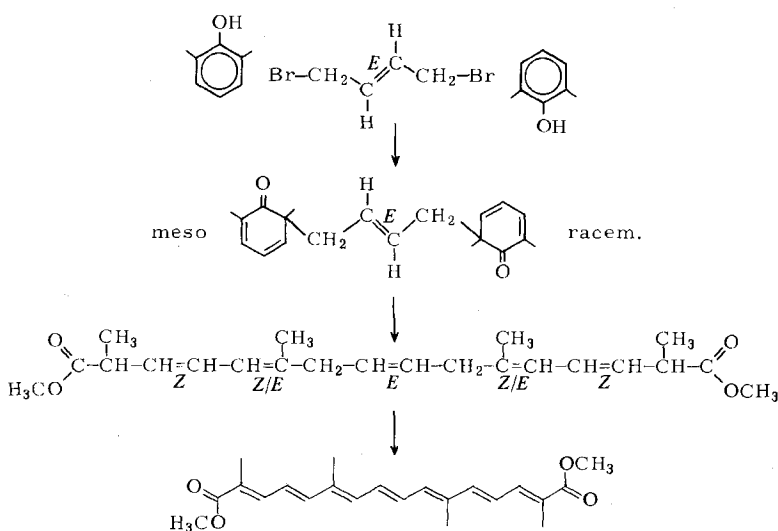


Abb. 18. Schema einer einfachen Synthese von Dimethylcrocetin mit einer photochemischen Schlüsselreaktion.

In der ersten Phase geht man von den beiden wohlfeilen Verbindungen 2,6-Dimethylphenol und 1,4-Dibrom-2E-buten aus und heftet durch zweimalige CC-Verknüpfung an jedes der beiden Enden des Kettenbausteins den Ringbaustein an. Nach diesem $C_8 + C_4 + C_8$ -Aufbauprinzip entsteht ein Produkt mit bereits sämtlichen 20 C-Atomen des Crocetins. Da außer der erwünschten CC-Alkylierung OO- sowie die statistisch begünstigten CO-Alkylierungen stattfinden, ist die Ausbeute an beiden möglichen stereoisomeren Bisdienonen von vornherein nicht hoch zu veranschlagen. Durch heterogene Reaktions-

führung in Benzol bei 10–15 °C sowie einem 10proz. Überschuß an Phenolat erreicht man eine Ausbeute von 28 %. Die Separierung der drei Konstitutionsisomere der Molekularformel $C_{20}H_{24}O_2$ gelingt relativ leicht durch einmalige Säulenchromatographie an Kieselgel. Die Trennung der beiden, etwa zu gleichen Anteilen entstandenen stereoisomeren Bisdienone, die zum Zweck ihrer Identifizierung vorgenommen wurde, jedoch für den Gang der Synthese nicht nötig ist, geschieht mühsam und verlustreich durch Plattenchromatographie an Kieselgel. Die Unterscheidung zwischen den Stereoisomeren, von denen das eine achiral, das andere chiral ist, gelingt NMR-spektroskopisch mit Hilfe eines optisch aktiven Lanthanoid-Verschiebungsreagens.

In der zweiten Phase öffnet man photochemisch die beiden terminalen Dienonringe und erhält hierbei die gesamte C_{16} -Kette mit korrekter Lage der vier Methylverzweigungen des Crocetins sowie – falls die Umsetzung in Methanol vorgenommen wurde, das sich an die zunächst entstehenden Ketengruppierungen addiert – die endständigen Methylestergruppen des Dimethylcrocetins. Die UV-Bestrahlung des Bisdienons (in Form der individuellen oder der gemischten Diastereomere) liefert mit 95proz. Ausbeute ein Stereoisomeren-Gemisch eines Tetrahydrodimethylcrocetins mit Absorptionsmaximum bei 244 nm. Gaschromatographisch lassen sich drei Fraktionen im Verhältnis von 17:3:1 erkennen. Es handelt sich hierbei, ihren NMR-Spektren zufolge, jeweils um Stereoisomeren-Paare mit unterschiedlicher Relativanordnung der Liganden an den Chiralitätszentren C^2 und C^2' sowie entweder der ZZZZ-, ZZZE- oder ZEEE-Orientierung an den fünf CC-Doppelbindungen.

In der dritten Phase schließlich wird die volle Konjugation des Polyensystems komplettiert. Durch Dehydrierung mit Dichlordicyan-p-benzochinon erhält man aus den Stereoisomeren-Paaren (individuell oder als Gemisch) mit 41proz. Ausbeute all-E-Dimethylcrocetin^[36a].

5. Schlußbemerkung

Der Frage, was passiert, wenn einer Verbindung die zur chemischen Reaktion notwendige Energie statt durch einen

Bunsenbrenner durch eine Bestrahlungsampe zugeführt wird, ist seit zehn Jahren einige Aufmerksamkeit sicher; seit Woodward und Hoffmann^[37] Übereinstimmungen zwischen den nodalen Eigenschaften der Molekülorbitale von Edukt und Produkt als Kriterium für den glatten Ablauf von licht- oder wärmeinduzierten Synchronreaktionen erkannt und damit Denkbarrieren nicht nur für den Bereich der „no mechanism“-Reaktionen^[38], sondern für die Entwicklung der Theorie organischer Reaktionen insgesamt abgebaut haben. Spätestens seit diesem Zeitpunkt gibt es keine überzeugende Rechtfertigung mehr für eine Sonderstellung elektronen-angeregter Verbindungen und ihrer chemischen Umsetzungen in der Organischen Chemie. Dies wird offenbar, wenn man sich den konkreten Anlaß – Studien zur Synthese von Vitamin B₁₂ – ins Gedächtnis zurückruft, der zu den Regeln über die Richtung der Stereospezifität von elektrocyclischen Thermo- und Photoreaktionen führte^[39], und wenn man sich der bis dahin gegebenen unbehaglichen Lage erinnert, die unterschiedliche Art und Weise der Cyclisierung nicht deuten zu können, der Präciferol bei der thermischen oder photochemischen Aktivierung unterliegt^[40]. Synthetisch ebenso wie reaktionsmechanistisch orientierte Chemiker haben längst diese Konsequenz mit Vorteil für das eigene Forschungsanliegen gezogen. Autoren von Lehrbüchern oder Grundvorlesungen sollten solcher Einsicht überall rasch folgen.

An den erwähnten Arbeiten aus unserem Laboratorium waren die in der zitierten Literatur^[13, 14, 21–24, 33, 36] genannten Herren beteiligt. Frl. G. Stracke half bei der Synthese des Dimethylcrocetins, Frau U. Dörr sorgte für spektroskopisch reine Lösungsmittel. Die Blitzlicht-Experimente wurden unter Leitung von Herrn Dr. K. H. Grellmann, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, ausgeführt.

Unsere Untersuchungen wurden von der Hoechst AG, der BASF AG, der Schering AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung großzügig gefördert.

Eingegangen am 13. März 1975 [A 88]

- [1] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).
- [2] Biographie siehe R. Fabre in E. Farber: Great Chemists. Wiley-Interscience, New York 1961, S. 1085.
- [3] G. Ciamician, Science 36, 385 (1912).
- [4] P. de Mayo, Adv. Org. Chem. 2, 367 (1960).
- [5] J. M. Mellor, D. Phillips u. K. Salisbury, Chem. Br. 10, 160 (1974).
- [6] A. L. Hammond, W. D. Metz u. Th. H. Maugh II: Energie für die Zukunft. Umschau Verlag, Frankfurt am Main 1974; ungezeichnete Artikel in Nachr. Chem. Tech. 20, 391 (1972) und in Chem. Eng. News 17 (1973).
- [7] Zum Zusammenhang zwischen chemischer Ausbeute, Wirkungsgrad und Reaktivität bei einer photochemischen Reaktion siehe N. J. Turro, J. Chem. Educ. 44, 536 (1967); zur Definition der Reaktivität elektronen-angeregter Moleküle siehe besonders auch G. Porter, Reactiv. Photocyclized Org. Mol., Proc. Conf. Chem. 13th 1965 (Publ. 1967).
- [8] H. E. Zimmerman, D. P. Werthemann u. K. S. Kamm, J. Am. Chem. Soc. 96, 439 (1974).
- [9] Zur Problematik analoger oder trivialer Forschung siehe D. H. R. Barton, Inaugural Lecture, Imperial College of Science and Technology, 3. Dezember 1967.
- [10] J. P. Simons: Photochemistry and Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1971.
- [11] P. D. Bartlett, Q. Rev. Chem. Soc. 24, 473 (1970).
- [12] Zur Photochemie organischer Festkörper siehe M. D. Cohen, Pure Appl. Chem. 9, 567 (1964); J. Z. Gougoutas, ibid. 27, 305 (1971); G.

- M. J. Schmidt, ibid. 27, 647 (1971); M. D. Cohen u. B. S. Green, Chem. Br. 9, 490 (1973); M. D. Cohen, Angew. Chem. 87, 439 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 386 (1975).
- [13] G. Quinkert, T. Tabata, E. A. J. Hickmann u. W. Dobrat, Angew. Chem. 83, 212 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 198 (1971).
- [14] G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz u. F.-G. von der Haar, Chem. Ber. 101, 2302 (1968).
- [15] Siehe Appendix 1 zu IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, J. Org. Chem. 35, 2862 (1970).
- [16] N. J. Turro, Chem. Eng. News 84 (1967).
- [17] H. A. Staab: Einführung in die Theoretische Organische Chemie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 464.
- [18] M. J. S. Dewar, S. Kirschner u. H. W. Kollmar, J. Am. Chem. Soc. 96, 5240 (1974).
- [19] L. Wittgenstein: Philosophische Untersuchungen, Satz 119, Edit. G. E. M. Anscombe u. R. Rhees. Basil Blackwell, Oxford 1953.
- [20] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950).
- [21] K. H. Grellmann, J. Palmowski u. G. Quinkert, Angew. Chem. 83, 209 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 196 (1971).
- [22] G. Quinkert, B. Bronstert u. K. R. Schmieder, Angew. Chem. 84, 638 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 637 (1972).
- [22a] D. H. R. Barton, P. D. Magnus u. M. J. Pearson, J. Chem. Soc. C 1971, 2231.
- [23] G. Quinkert, Angew. Chem. 84, 1157 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1072 (1972).
- [24] G. Quinkert, Pure Appl. Chem. 33, 285 (1973).
- [25] L. Salem, W. G. Dauben u. N. J. Turro, J. Chim. Phys. 70, 694 (1973).
- [26] L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 96, 3486 (1974).
- [27] J. Griffiths u. H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 90, 5296 (1968).
- [27a] Natürlich können sich auch die Singulett- und Triplett-Spinisomere der beiden erwähnten angeregten Elektronenisiomere jeweils noch durch ihr charakteristisches Reaktionsverhalten voneinander unterscheiden. In der Abwesenheit protonischer Nucleophile mit geringer Quantenausbeute ($\Phi \leq 10^{-2}$) stattfindende lichtinduzierte Umlagerung von 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxy-2,4-cyclohexadienon zu Acetoxymesitol [s. D. H. R. Barton u. G. Quinkert, J. Chem. Soc. 1960, 1] läßt sich nach unveröffentlichten Versuchen von H.-Ch. Steinmetzer durch Triplett/Triplett-Energieübertragung erreichen. Da Sensibilisatoren bis zu einer Triplett-Energie von 42 kcal/mol wirksam sind, gehört das Triplett-Spinisomer, von dem aus die Isomerisierung beginnt, zweifelsohne zum Elektronen-isomer vornehmlich mit π^*, π -Charakter; das zugehörige Singulett-Spinisomer steht dann am Anfang der Oxa-di- π -methan-Umlagerung des 2,4,6-Trimethyl-6-acetoxy-2,4-cyclohexadienons zum Bicyclo[3.1.0]hexenon-Derivat.
- [28] W. G. Dauben, L. Salem u. N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975).
- [29] Zum diradikalischen oder zwitterionischen Charakter elektronen-angeregter Diradikale siehe L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 92 (1972).
- [29a] In der angedeuteten Weise erhaltene Korrelationslinien sind jeweils Geraden; als zweidimensionale Schnitte durch multidimensionale Hyperflächen ebnet sie dort vorhandene Maxima oder Minima „großzügig“ ein. Dies ist besonders mißlich, wenn solche Unebenheiten zu Beginn eines Elementarschritts auftreten. Falls die entsprechenden Korrelationen zwar vom Standpunkt der betroffenen Elektronen- oder Spinisomere „erlaubt“, bei Berücksichtigung der zugrundeliegenden Orbitalasymmetrie jedoch „verboten“ sind, lassen sich durch solche Verfeinerungen Woodward-Hoffmann-Energiebarrieren erkennen. Das gilt z. B. für die Korrelationslinie zwischen π^*, π und $D_{\sigma, \sigma'}$ (in Abb. 16A) oder π^*, π^3 und $D_{\sigma, \sigma'}$ (in Abb. 16B). Ebenso tritt am Anfang der Korrelationslinie zwischen π^*, π^1 und $D_{\sigma, \sigma'}$ (s. Abb. 17) eine Barriere auf, da das Elektronen-isomer mit zwitterionischem Charakter auf der Seite des α -Spaltungsprodukts orbitalmäßig mit dem Singulett-Spinisomer des Elektronen-isomers mit σ^*, n -Charakter verknüpft ist.
- [30] Ein physikalisches Modell ist anschaulich und ausführlich von J. Michl [Fortschr. Chem. Forsch. 46, 1 (1974)] beschrieben worden; vgl. auch [26, 28].
- [31] Zur Beeinflussbarkeit durch polare Lösungsmittel siehe L. Salem u. W.-D. Stohrer, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 140.
- [32] Vgl. zitierte Literatur in [30].
- [33] G. Quinkert, Photochem. Photobiol. 7, 783 (1968) sowie [24], dort weitere Literaturangaben.
- [34] D. H. R. Barton, Pure Appl. Chem. 16, 1 (1968).
- [35] D. H. R. Barton u. G. Quinkert, US-Pat. No. 3173942 (1965).
- [36] K. R. Schmieder, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1975; K. Hache, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 1973.
- [36a] In einer Synthese-Variante verwendet man statt 2,6-Dimethylphenol das in 4-Stellung bromierte Derivat. Dadurch gelingt es, die nur mit mäßiger Ausbeute verlaufende Dehydrierung durch die wirksamere Dehydrobromierung zu ersetzen.
- [37] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [38] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962).
- [39] R. B. Woodward: Aromaticity. Spec. Publ. No. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 217.
- [40] E. Haringa u. J. L. M. A. Schlattmann, Tetrahedron 16, 146 (1961).