

# Ladungstransfer und Radikalionen in der Photochemie\*\*

Von Jochen Mattay\*

Bimolekulare Photoreaktionen verlaufen meist mehrstufig über „komplexartige“ Zwischenstufen - Excimere oder Exciplexe. Von Physikochemikern bereits seit nahezu drei Jahrzehnten untersucht (Förster, Weller) und in zahlreichen Arbeiten vermutet, gelang doch erst in den letzten zehn Jahren mit dem Nachweis einer Exciplex-Zwischenstufe bei Cycloadditionen (Caldwell) die Verbindung zwischen Spektroskopie und präparativer Photochemie. Seitdem bestätigten zahlreiche Untersuchungen Exciplexe als Zwischenstufen bimolekularer Photoreaktionen. Der photochemisch induzierte Ladungstransfer von einem Donor- auf ein Acceptor-molekül bestimmt dabei nicht nur die Bindungsstärke im Exciplex, sondern beeinflußt über den aus dem Ladungstransfer resultierenden Charge-Transfer-Charakter auch die Struktur des Exciplexes und damit die Selektivität sich anschließender Reaktionen; diese verhindern den Elektronenrücktransfer, der meist die Edukte regeneriert, d.h. lediglich zu einer Energiedissipation führt oder - seltener - eines der Eduktmoleküle im Tripletzustand erzeugt. Auch die ionische Photodissociation reduziert die Wahrscheinlichkeit des Elektronenrücktransfers; sie liefert solvatisierte Radikalionen und wird durch polare Lösungsmittel und durch Salzeffekte, insbesondere durch den speziellen Salzeffekt, gefördert. Somit gelingt es, in Lösung gezielt Radikalkationen beispielsweise von Olefinen und Dienen zu erzeugen und ihre Reaktionen zu studieren. Während in einigen Bereichen, z. B. der Physikalischen und der Biophysikalischen Chemie, Einelektronenübergänge (SET) schon lange Eingang in die Lehrbücher gefunden haben, gilt dies für die Organische Chemie noch keineswegs, obwohl - das zeigen die zahlreichen Veröffentlichungen aus jüngster Zeit - sich auch der Organiker der fundamentalen Bedeutung dieser Thematik bewußt wird. In diesem Zusammenhang kommt der Photochemie eine zentrale Bedeutung zu, da es ihr Instrumentarium ermöglicht, SET-Prozesse gezielt durchzuführen, sie zu analysieren und bei chemischen Reaktionen anzuwenden.

## 1. Einleitung

„Zu den einfachsten Elementarprozessen in Lösung gehört der Austausch eines Elektrons zwischen zwei chemischen Substraten“. Diese Aussage Ebersons<sup>[1]</sup> ist sicher für viele Bereiche der Chemie von fundamentaler Bedeutung<sup>[2-6]</sup>. Bei diesem Elementarprozeß werden weder Bindungen gespalten noch neu gebildet. Dennoch hat die Übertragung eines Elektrons deutliche Konsequenzen für die Reaktivität der Verbindung<sup>[1]</sup>. Beispielsweise wird ein nucleophiles Reagens R-Nu durch Oxidation, also durch Abgabe eines Elektrons, in ein Elektrophil überführt. Ent-

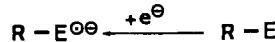
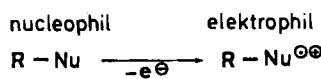


Abb. 1. Umpolung durch Elektronentransfer.

sprechend verstärkt die Reduktion eines elektrophilen Substrats R-E dessen nucleophile Eigenschaften. Elektro-

nentransfer führt also zur „Umpolung“ (Abb. 1) mit allen Konsequenzen für die weiteren Reaktionsschritte.

Die Bedeutung des Elektronentransfers für die Photochemie war durch die grundlegenden Arbeiten von Weller et al.<sup>[7]</sup>, aber auch aus Studien z. B. von Marcus<sup>[8]</sup> und Hush<sup>[9]</sup> schon länger bekannt, doch erst in den siebziger Jahren begannen zahlreiche Gruppen, sich experimentell näher mit diesem Elektronentransfer zu befassen. Parallel dazu wurden neue transientenanalytische Methoden von hoher Zeitauflösung entwickelt, beispielsweise die Laserflash-Spektroskopie, die das Studium chemischer Prozesse im ns<sup>[10-13]</sup> und ps-Bereich<sup>[13-16]</sup> ermöglicht, und die Messung der chemisch induzierten dynamischen Kernpolarisation (CIDNP)<sup>[17]</sup>, die auch zeitabhängig durchgeführt werden kann<sup>[18, 19]</sup>. Gelegentlich wurden zeitaufgelöste ESR-Spektroskopie<sup>[13, 20]</sup> und jüngst auch zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie<sup>[21]</sup> herangezogen. Mit diesen modernen Analysenmethoden können detaillierte Informationen über die Art und die Kinetik reaktiver Zwischenstufen erhalten werden. Zur gleichen Zeit verstärkte sich das Interesse an organisch-chemischen Synthesen, die über Elektronentransferprozesse ablaufen<sup>[22-24]</sup>.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Energiebetrachtungen

Warum ist gerade in der Photochemie die Aktivität so groß? Weil diese Chemie es ermöglicht, Elektronentrans-

[\*] Prof. Dr. J. Mattay

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Radikalionen und photochemische Ladungstransfer-Phänomene, 17. Mitteilung. - 16. Mitteilung: J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 307.

ferprozesse und damit Reaktionen, die über Radikalionen ablaufen, in homogener Lösung gezielt durchzuführen und dank der in Abschnitt 1 erwähnten modernen Analysenverfahren zu untersuchen. Die Lichtanregung von Elektronenacceptor- (A) oder Elektronendonormolekülen (D) ändert deren Redoxeigenschaften in definierter Weise (Abb. 2). Beispielsweise werden die Donoreigenschaften von D

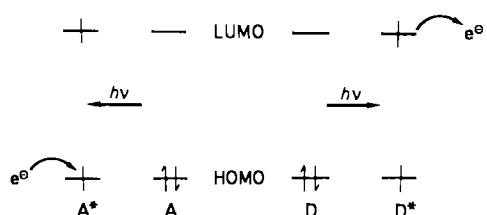


Abb. 2. Photochemische Anregung und Redoxeigenschaften von Donor- (D) und Acceptor-molekülen (A).

proportional zur Anregungsenergie ( $\Delta E(D^*) = h\nu$ ) verstkt, d. h. die Ionisierungsenergie  $IP(D)$  wird aufgrund der Promotion eines Elektrons vom HOMO ins LUMO erniedrigt [Gl. (a)]. Entsprechendes gilt für die Elektronenaffinität  $EA(A)$  des Acceptor-Moleküls [Gl. (b)]<sup>[7, 25]</sup>. Elektronenübertragungen zwischen Donor- und

$$IP(D^*) = IP(D) - \Delta E(D^*) \quad (a)$$

$$EA(A^*) = EA(A) + \Delta E(A^*) \quad (b)$$

Acceptorverbindungen sollten deshalb durch Lichtenregung eines der Reaktionspartner erleichtert werden<sup>[7]</sup>, wenn entweder  $IP(D^*) < EA(A)$  oder  $IP(D) < EA(A^*)$  gilt (Abb. 3).

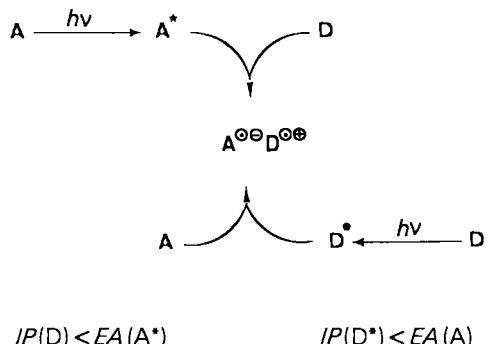


Abb. 3. Photochemisch induzierter Elektronentransfer zwischen Donor- und Acceptor-molekülen.

Einfache Energiebetrachtungen dieser Art verdeutlichen die Abhängigkeit des Elektronentransfers von den elektronischen Bedingungen der beteiligten Moleküle. Da einerseits *IP* und *EA* nur für Moleküle in der Gasphase definiert sind, andererseits die Oxidations- und Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})$  bzw.  $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})$  als die entsprechenden Parameter in Lösung experimentell leicht zugänglich sind<sup>[26]</sup> und zudem linear mit *IP* bzw. *EA* zusammenhängen<sup>[27]</sup>, lässt sich die Bedingung für die Elektronenübertragung zwischen D und A nach Lichtanregung auch durch Gleichung (c) angeben. In dieser als Weller-Gleichung bezeich-

$$\Delta G(\text{A}_s^{\ominus\ominus}\text{D}_s^{\ominus\ominus}) = F[E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})] - \Delta E_{\text{excit}} + \Delta E_{\text{coul}} \quad (\text{c})$$

neten Gleichung (c) bedeuten  $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})$  und  $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})$  das Oxidationspotential des Donors D bzw. das Reduktionspotential des Acceptors A, gemessen in Acetonitril,  $\Delta E_{\text{excit}}$  ist die zur Erzeugung des elektronisch angeregten Reaktionspartners erforderliche Energie und  $\Delta E_{\text{coul}}$  die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der beiden Radikalionen beim Abstand  $a$  in einem gegebenen Lösungsmittel<sup>[28, 29]</sup>. Der genaue Wert von  $\Delta E_{\text{coul}}$  ergibt sich nach *Born* aus Gleichung (d)<sup>[29]</sup>. Mit  $F=96\,489$  C,  $e=1.602 \times 10^{-19}$  C,

$$\Delta E_{\text{coul}} = \frac{eN}{4\pi\epsilon_0 a} \left[ \frac{1}{\epsilon} - \frac{2}{37.5} \right] \quad (d)$$

$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$  und  $N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  erhält man die freie Bildungsenthalpie  $\Delta G$  des solvensgetrennten Radikalionenpaares  $A_{\text{s}}^{\bullet\bullet}D_{\text{s}}^{\bullet\bullet}$  in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Als Abstand  $a$  für ein solvensgetrenntes Radikalionenpaar wird im allgemeinen 0.7 nm angenommen. Die Weller-Gleichung ermöglicht also in erster Näherung abzuschätzen, ob der Elektronentransfer in einem Donor-Acceptor-System thermodynamisch erlaubt ist ( $\Delta G$  negativ, exergonischer Prozeß) oder nicht ( $\Delta G$  positiv, endergonischer Prozeß). Sie zeigt darüber hinaus, daß Elektronentransferprozesse außer über die elektronischen Eigenschaften der Reaktionspartner auch entscheidend über die Lösungsmittelpolarität beeinflußt werden können. Damit hat der Chemiker eine Reihe von Möglichkeiten, Reaktionen über Radikalionen in gewünschter Weise zu steuern.

## 2.2. Radikalionenpaare, Exciplexe

Während im exergonischen Bereich des Elektronentransfers ( $\Delta G$  nach Gleichung (c)  $< 0$ ) das „Schicksal“ eines Donor-Acceptor-Paars auf den ersten Blick klar zu sein scheint – es sollten bevorzugt Radikalionspaare gebildet werden –, gilt dies nicht für den endergonischen Bereich. Neben der Energieübertragung<sup>[6]</sup>, vor allem, wenn die Energie des angeregten Reaktionspartners (Sensibilisator) höher ist als die Anregungsenergie des zweiten Reaktanten, besteht die Möglichkeit zur Bildung von Exciplexen, d.h. von Komplexen im angeregten Zustand (zur Möglichkeit der Energieübertragung via Exciplex-Zwischenstufe siehe beispielsweise *Kavarnos* und *Turro*<sup>[6]</sup>). Abbildung 4 zeigt verschiedene Löschprozesse angeregter Ac-

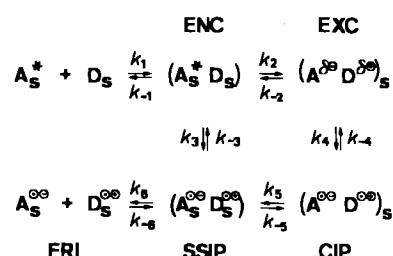


Abb. 4. Allgemeines Kinetikschema zum photochemisch induzierten Elektronentransfer in Donor-Acceptor-Systemen (nach [30]). ENC = Stoßkomplex, EXC = Exciplex, CIP = Kontaktionenpaar, SSIP = solvensgetrenntes Radikalionenpaar, FRI = freie Radikalionen.

zeptormoleküle A\* durch Donormoleküle D im Grundzustand (Spinmultiplizitäten sowie Folgeprozesse wie die Bil-

dung von Triplet- und Produktmolekülen bleiben der Einfachheit halber zunächst unberücksichtigt<sup>[30]</sup>. Der durch  $k_3$  charakterisierte Weg zeigt die direkte Bildung von SSIPs aus dem Stoßkomplex im exergonischen Bereich. Der Elektronentransfer ist aber auch auf dem Umweg über Exciplex-Zwischenstufen möglich ( $k_2$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ). Dafür spricht, daß entgegen der Erwartung der Marcus-Theorie<sup>[8]</sup> in den meisten Fällen ein Abfallen der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers im stark exergonischen Bereich nicht beobachtet wurde<sup>[30]</sup>. Kürzlich fanden *Miller, Closs et al.*<sup>[31]</sup> jedoch deutliche Hinweise auf die Existenz der „Marcus inverted region“ bei intramolekularen Elektronentransferprozessen.

Exciplexe bilden sich nach *Weller et al.*<sup>[27, 32, 33]</sup> durch Kopplung lokal angeregter Zustände mit dem Charge-Transfer(CT)-Zustand [(e) und (f)]. Das Gewicht der Wellenfunktion  $\psi(A^{\circ\circ}D^{\circ\circ})$  bestimmt den CT-Charakter des Exciplexes: Für  $c_3 > c_1$  und  $c_2$  handelt es sich um einen stark polaren Exciplex, der in polaren Lösungsmitteln leicht in solvatisierte Radikalionen dissoziieren kann (ionische Photodissociation<sup>[34]</sup>). Im extremen Fall  $c_3 \gg c_1$  und  $c_2$  kann der Exciplex auch als Kontaktionenpaar bezeichnet werden<sup>[29]</sup>.

Exciplexe werden häufig als Zwischenstufen photochemischer Reaktionen diskutiert<sup>[25, 35-37]</sup>; dies gilt auch für einige photochemische Reaktionen von Arenen und Carbonylverbindungen, die in unserem Laboratorium untersucht wurden<sup>[38-45]</sup>. Gibt sich solch ein Exciplex durch eine gegenüber der Monomerlumineszenz langwellig verschobene Emission zu erkennen<sup>[27, 46]</sup> (Abb. 5), dann ist der experi-

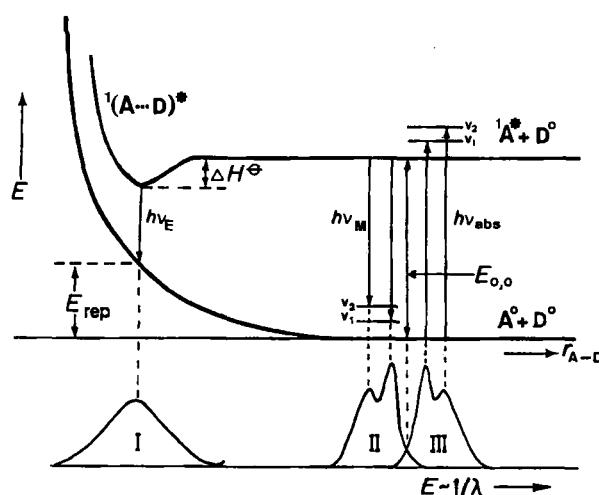


Abb. 5. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs für die Bildung von Exciplexen (nach [27]).  $\Delta H^\ominus$  = Enthalpie der Exciplexbildung,  $h\nu_E$  /  $h\nu_M$  = Energie der Emission des Exciplexes/Monomers,  $E_{rep}$  = Repulsionsenergie im Grundzustand,  $v$  = Schwingungsquantenzahl. I/II = Fluoreszenz des Exciplexes/Monomers, III = Absorption des Monomers.

mentelle Nachweis einer reaktiven Zwischenstufe bei einer photochemischen Reaktion verhältnismäßig einfach. Beispielsweise konnten *Caldwell et al.*<sup>[47]</sup> den 9-Phenanthren-

carbonitril-Anethol-Exciplex durch Acetylendicarbonsäuredimethylester gezielt löschen (Lösung von  $h\nu_E$ , jedoch nicht von  $h\nu_M$ , vgl. Abb. 5) und damit den reaktiven Charakter dieser Zwischenstufe nachweisen. Ähnliche Beispiele wurden auch von anderen Autoren beschrieben<sup>[35, 36, 38, 39]</sup>.

Obwohl die Beobachtung von Exciplex-Emissionen nicht unbedingt die Regel ist<sup>[22]</sup>, ist heute die Existenz von Exciplexen und deren Rolle als reaktive Zwischenstufen unbestritten. Zahlreiche Studien zeigen, daß auch indirekte Beweise gefunden werden können. Beispielsweise geben sich reversibel gebildete Exciplexe durch den biexponentiellen Abfall der Monomerlumineszenz zu erkennen<sup>[48]</sup>. Auch das Abweichen der Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlösung vom Rehm-Weller-Verhalten [Korrelation zwischen  $\lg k_q$  und  $\Delta G$  mit  $k_q$  = Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Löschprozesses,  $\Delta G$  = Freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers nach Gleichung (c)] deutet auf die Existenz zusätzlicher Zwischenstufen hin<sup>[40, 41, 44, 45]</sup>. Weitere Beispiele finden sich in zahlreichen Übersichten<sup>[6, 23, 25, 32, 34-37, 43]</sup>.

### 2.3. Umfang und Ziel dieses Beitrags

Bei unseren Studien zur Photochemie von Donor-Acceptor-Systemen konnten wir zeigen, daß die Selektivität einer Reaktion stark durch den photochemisch induzierten Ladungstransfer beeinflußt wird<sup>[40-45, 49, 50]</sup>. Reaktionen über Radikalionen nehmen in der Regel einen anderen Verlauf als solche über Exciplex-Zwischenstufen. Aber auch letztere werden durch das Ausmaß des Ladungstransfers bestimmt, d. h. die Reaktivität stark polarer Exciplexe unterscheidet sich von der schwach polarer. Als geeignetes ordnendes Kriterium hat sich dabei die nach *Weller* berechnete freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  des Elektronentransfers erwiesen<sup>[41-43, 45]</sup>. Im folgenden wollen wir an einigen ausgewählten eigenen Arbeiten diese Korrelation zwischen der Reaktionsselektivität und den  $\Delta G$ -Werten vorstellen. Beispiele aus anderen Bereichen werden den allgemeinen Charakter dieser  $\Delta G$ -Korrelation verdeutlichen. Transientenanalytische Methoden ermöglichen es, die beteiligten Zwischenstufen nachzuweisen und ihre Kinetik zu untersuchen. Im einzelnen wird gezeigt, wie beispielsweise das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaaren und solvensgetrennten Radikalionenpaaren bzw. freien Radikalionen durch die Wahl des Reaktionsmediums beeinflußt und damit der Reaktionsverlauf gesteuert werden kann. Grenzfälle wie die Beteiligung ternärer Komplexe bei Photoreaktionen werden diskutiert. Dieser Beitrag beschränkt sich auf die Photochemie von Elektronendonator-Elektronenacceptor-Systemen; die Erzeugung von Radikalionen durch Photoionisation<sup>[51]</sup> soll hier nicht behandelt werden; der an Elektronentransferprozessen in mikroheterogenen Systemen und an den Zusammenhängen zwischen Energie- und Elektronentransfer interessierte Leser sei auf andere Übersichten verwiesen<sup>[5, 6, 22, 52-54]</sup>. Reaktionen von Radikalionen in homogener Lösung sind darüber hinaus auch von *Chanon et al.*<sup>[22]</sup>, *Farid et al.*<sup>[23]</sup> und *Mariano*<sup>[24]</sup> zusammengefaßt worden.

### 3. Das Konzept

#### 3.1. Photochemisch induzierter Ladungstransfer, Zwischenstufen und Reaktionsverlauf

Tabelle 1 zeigt vereinfacht mögliche Zwischenstufen und den Reaktionsverlauf von Photoreaktionen zwischen Elektronendonor- und Elektronenacceptormolekülen. Dieses Schema wurde für Reaktionen von Arenen mit Olefinen entwickelt<sup>[42, 43]</sup>, hat jedoch, wie wir sehen werden, seine Gültigkeit auch für andere Systeme. Entscheidendes

Tabelle 1. Photoreaktionen von Elektronendonor-Elektronenacceptor-Systemen.

Reaktion	$\Delta G$	Zwischenstufe	Produkt	Beispiel
Donor-Acceptor-Reaktionen A + D	(AD)*	unpolarer Exciplex	[AD]	Cycloaddition
	> 0	Exciplex	[AD]'	
	(A <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup> ), polarer		[AD]''	
Reaktionen der Radikalationen (A) <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup>	≤ 0 (A <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup> ), CIP			
	≤ 0 (A <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup> ), SSIP		[DD]	Cycloaddition, nucleophile Addition
(A) <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup>	A <sup>0+</sup> D <sup>0-</sup>	FRI		
(A)D + D'				

Kriterium für den Reaktionsverlauf ist die Art der Zwischenstufe und damit das Ausmaß des Ladungstransfers, das sich mit den freien Reaktionsenthalpien für die Bildung der SSIPs korrelieren lässt. So sollte ein positiver oder negativer  $\Delta G$ -Wert [berechnet nach Gl. (c)] in erster Näherung zeigen, ob die Bildung von SSIPs thermodynamisch verboten bzw. erlaubt ist, d. h. ob bevorzugt Reaktionen freier oder zumindest solvensgetrennter Radikalionen(paare) auftreten, sofern die Polarität des Reaktionsmediums für deren Solvatisierung ausreicht.

Komplizierter ist der Sachverhalt im endergonischen Bereich des Elektronentransfers. Die Freie Bildungsenthalpie eines Exciplexes kann nur berechnet werden, wenn molekulare Parameter wie das Dipolmoment, der Radius und der Abstand der Komponenten bekannt sind<sup>[29]</sup>, was in der Regel nicht der Fall ist; jedoch bietet Gleichung (c) einen Ausweg aus diesem Dilemma. Abbildung 6 zeigt den Potentialverlauf für einen Exciplex und ein SSIP in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität  $\epsilon$ . Da sich die Potentialkurven

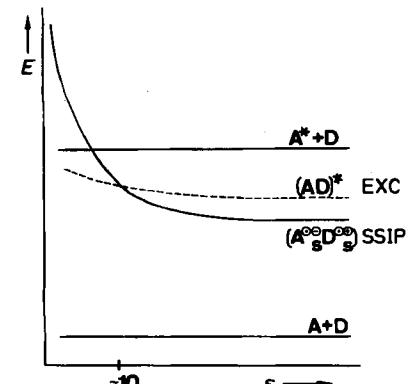


Abb. 6. Abhängigkeit des Exciplex- und des SSIP-Potentials von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Lösungsmittels (nach [55]).

im Bereich  $\epsilon \leq 10$  schneiden<sup>[55]</sup>, können die experimentell leicht zugänglichen  $\Delta G$ (SSIP)-Werte zur Abschätzung der Exciplexenthalpien herangezogen werden. Gleichung (c) liefert damit die Möglichkeit, den CT-Charakter eines Exciplexes abzuschätzen [siehe auch (e) und (f)].

Dieses Verfahren sollte vor allem für Korrelationen mit  $\Delta G$ -Werten des Elektronentransfers innerhalb einer Reihe verwandter Verbindungen anwendbar sein, da die Parameter, die die Exciplexenergien bestimmen, molekülspesifisch sind.

#### 3.2. Steuerung des Ladungtransfers durch Lösungsmittelpolarität und Salzeffekte (transientenanalytische Studien)

Das Reaktionsmedium spielt eine entscheidende Rolle bei Prozessen, die über polare Zwischenstufen ablaufen<sup>[56, 57]</sup>. Beispielsweise wird nach den Gleichungen (c) und (d) die Bildung von SSIPs in Acetonitril ( $\epsilon = 37.5$ ) um 0.98 eV (= 94.4 kJ mol<sup>-1</sup>) gegenüber der in *n*-Hexan ( $\epsilon = 1.89$ ) begünstigt. Ionische Photodissociationen von Donor-Acceptor-Paaren<sup>[34]</sup> zu solvatisierten Radikalionen erfordern deshalb ein polares Lösungsmittel. Häufig lässt sich dieser Einfluss des Lösungsmittels transientenanalytisch aufgrund der spezifischen UV/VIS-Absorption der beteiligten Zwischenstufen verfolgen.

Fluoren 1 als Acceptor eignet sich dafür besonders gut, da die Konzentrations-, Lösungsmittel-, Temperatur- und Kationenradius-Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Paaren aus Metallkation und Fluoren-Radikal-anion bereits von früheren Arbeiten bekannt waren<sup>[58, 59]</sup>. Zwei Einflüsse auf die Photoreaktion von 1 mit elektronenreichen Olefinen wie 2 und 3, der des Lösungsmittels und der von Salzzusätzen, sind in Abbildung 7 bzw. 8 dargestellt<sup>[60]</sup>. Während in polaren Solventien bevorzugt solvatisierte Radikalionen gebildet werden, können im unpolaren Medium lediglich Kontaktionenpaare oder parama-

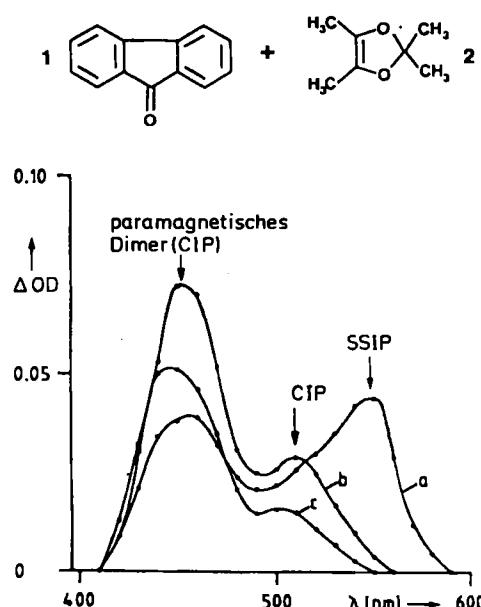


Abb. 7. Transientenabsorptionsspektren (mit  $\Delta OD$  = Absorptionsdifferenz) 100  $\mu$ s nach der blitzlichtphotolytischen Anregung von 1 in Gegenwart von Tetramethyl-1,3-dioxol 2 in verschiedenen Lösungsmitteln (nach [60]). a) Acetonitril. b) Benzol. c) Cyclohexan.

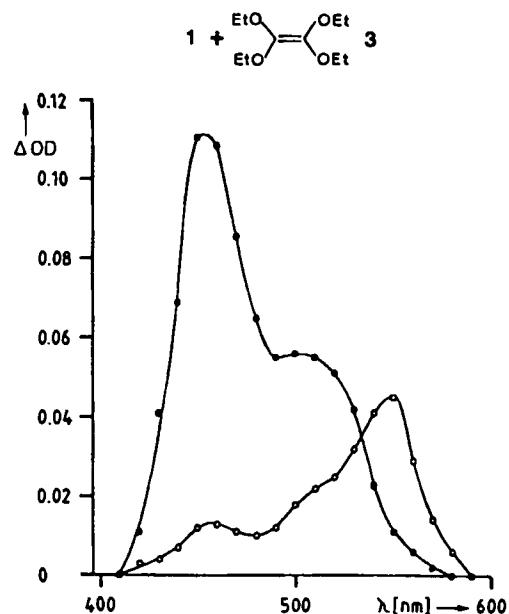
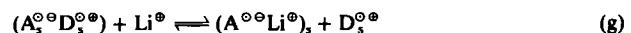


Abb. 8. Abhängigkeit des Transientenspektrums von zugesetztem Lithiumperchlorat 100  $\mu$ s nach der blitzlichtphotolytischen Anregung von 1 und Tetraethoxyethen 3 in Acetonitril - spezieller Salzeffekt (nach [60]). ○ Ohne  $\text{LiClO}_4$ , ● 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ .

gnetische Dimere beobachtet werden. Beachtenswert ist, daß auch in unpolaren Lösungsmitteln die Elektronen unter Bildung von Kontaktionenpaaren zwischen elektronenreichem Olefin und 1 übertragen werden.

Salzeffekte sind nach den grundlegenden Arbeiten von *Hughes, Ingold* et al.<sup>[62]</sup> sowie von *Winstein* et al.<sup>[63]</sup> häufig in der Organischen Chemie untersucht worden<sup>[57]</sup>. Der „normale“ Salzeffekt wird im wesentlichen durch die Ionenstärke bestimmt; ein bei niedrigen Salzkonzentrationen manchmal zu beobachtendes Abweichen der Reaktionsgeschwindigkeit vom normalen Verhalten dagegen wird nach *Winstein* et al.<sup>[63]</sup> als spezieller Salzeffekt bezeichnet. Man nimmt an, daß dieser Effekt durch einen Ionenaustauschprozeß verursacht wird, der eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen dem SSIP und dem CIP bewirkt: Währ-

rend die langwellige Absorption bei ca. 550 nm in Abbildung 8 dem SSIP aus  $1^{\bullet\bullet}$  und  $3^{\bullet\bullet}$  zugeschrieben werden kann, entsteht bei Zugabe von Lithiumperchlorat ein neues Ionenpaar (aus  $\text{Li}^{\bullet}$  und  $1^{\bullet\bullet}$ ). Die hypsochrome Verschiebung der Absorption zeigt, daß es sich dabei um ein Kontaktionenpaar handelt [Gl. (g)]. Unter Ausnutzung des spe-



ziellen Salzeffekts kann also zumindest das Gleichgewicht zwischen SSIP und CIP beeinflußt werden.

Die Separierung von  $A^{\bullet\bullet}$  und  $D^{\bullet\bullet}$  gemäß (g) sorgt darüber hinaus für eine längere Lebensdauer der Radikalionen, da offenbar der Elektronenrücktransfer langsamer wird. Beispielsweise konnten wir in Benzophenon- und Benzil-Olefin-Systemen die Laserflash-spektroskopisch bestimmten Lebensdauern durch Lithiumperchlorat-Zugabe um etwa den Faktor 15 verlängern<sup>[44, 64]</sup>. Darüber hinaus bewirkt der spezielle Salzeffekt mitunter auch eine höhere Ausbeute an Radikalionen<sup>[44, 64]</sup>. Bei den bisher vorgestellten Systemen konnten nur die langwellig absorbierenden Radikalionen spektroskopisch verfolgt werden. Die simultane Analyse beider Radikalionspezies gelang aufgrund der günstigen Absorptionsverhältnisse mit *p*-Chloranil 4 als Acceptor und 2-Methoxy-1,1-diphenylethen 5 als Donor<sup>[44, 65]</sup> (Abb. 9). Sowohl das Radikalion  $4^{\bullet\bullet}$  als auch das Radikalkation  $5^{\bullet\bullet}$  zerfallen nach einer Kinetik zweiter Ordnung mit nahezu gleicher Lebensdauer im  $\mu$ s-Bereich, wie man es für einen Elektronenrücktransferprozeß erwartet. Eine Zugabe von Lithiumperchlorat verlängert die Lebensdauer beider Spezies um den Faktor zehn, beeinträchtigt die Kopplung beider Radikalionen also nicht (Tabelle 2).

Tabelle 2. Einfluß von  $\text{LiClO}_4$  auf die Lebensdauern  $\tau_{1/2}$  von  $4^{\bullet\bullet}$  und  $5^{\bullet\bullet}$ .

$\lambda$ [nm]	$\tau_{1/2}$ [μs] ohne $\text{LiClO}_4$	$\tau_{1/2}$ [μs] 1 M $\text{LiClO}_4$
450	0.9	8.9
600	1.3	11.2

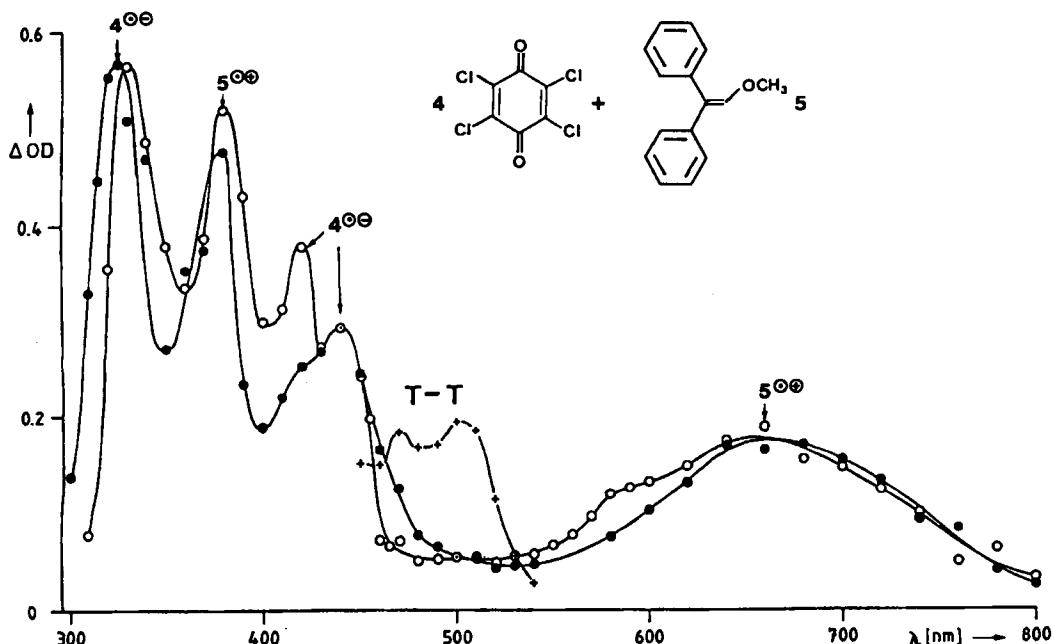
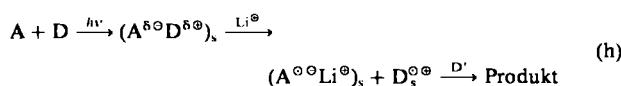


Abb. 9. Transientenabsorptionspektrum von 4 und 5 in Acetonitril 50 ns (+, T-T = Absorption) und 800 ns nach Zünden des Laserblitzes (nach [44, 61]). ● Ohne  $\text{LiClO}_4$ , ○ 1 M  $\text{LiClO}_4$ .

Weitere transientenanalytische Methoden, z. B. die ESR-Spektroskopie unter in-situ-Photolysebedingungen<sup>[40,45]</sup>, können Informationen über die Strukturen der beteiligten Radikalion-Zwischenstufen liefern, jedoch weniger über deren Dynamik. Es sei darauf verwiesen, daß Salzeffekte in photochemisch induzierten Elektronentransferprozessen auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht wurden. So konnten beispielsweise *Goodman* und *Peters*<sup>[66]</sup> durch ps-Laserflash-Spektroskopie zeigen, daß sowohl der Elektronenrücktransfer als auch die Dissoziation von Kontaktionspaaren aus *trans*-Stilben und elektronenarmen Olefinen durch Zugabe von Salzen beschleunigt werden. Dieser der Ionenstärke zugeschriebene Effekt beeinflußt jedoch die Dissoziation stärker, so daß in der Summe die Ionenpaartrennung überwiegt. *Goodson* und *Schuster*<sup>[67]</sup> fanden darüber hinaus, daß Exciplexe auch in unpolaren Lösungsmitteln bei Zusatz von Ammoniumsalzen in hohen Konzentrationen in freie Radikalionen dissoziieren können. Dies wird auf die Bildung höherer Salzaggregate zurückgeführt. Dieselben Autoren zeigten in einer weiteren Arbeit, daß Magnesiumsalze die Lebensdauer von 1,4-Naphthalindicarbonitril-Radikalionen aufgrund einer Komplexbildung drastisch verlängern können<sup>[68]</sup>. *Masnovi* und *Kochi*<sup>[69]</sup> untersuchten ausführlich das dynamische Verhalten von Ionenpaaren, die durch CT-Anregung von Elektronendonor-Elektronenacceptor-Komplexen aus Anthracen und Tetranitromethan entstehen, und beobachteten dabei sowohl normale als auch spezielle Salzeffekte mit Tetra-*n*-butylammoniumtrinitromethanid und -perchlorat.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Lösungsmittel und Salze die ionische Dissoziation photochemisch angeregter Elektronendonor-Elektronenacceptor-Paare stark beeinflussen. Elektronenacceptoren, z. B. Mischungen aus Carbonylverbindungen oder Arencarbonitrilen und Metallsalzen, sind deshalb geeignete Katalysatoren für chemische Reaktionen, die über Radikalkationen ablaufen [Gl. (h)]<sup>[50,61]</sup>.



#### 4. Photochemische Reaktionen zwischen Donor- und Acceptorverbindungen

Photoreaktionen zwischen Donor- und Acceptor-molekülen verlaufen meist über Exciplex-Zwischenstufen (siehe Abschnitt 2.2). Das Schema, innerhalb dessen eine Vielzahl von Reaktionen charakterisiert werden kann, ist in Abbildung 10 dargestellt (vgl. auch Tabelle 1). Danach be-

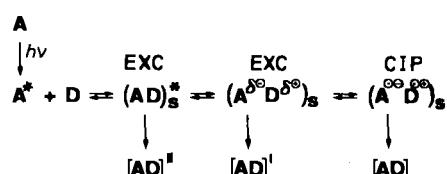


Abb. 10. Reaktionen zwischen Donor- und Acceptor-molekülen aus Exciplex- und Kontaktionspaar-Zwischenstufen (alternativ ist auch die Anregung des Donormoleküls möglich) – vgl. auch Tabelle 1.

stimmt das Ausmaß des Ladungstransfers die Art der Zwischenstufe und damit den Reaktionsverlauf. Am Beispiel der Photoreaktionen von Arenen mit Olefinen soll dieses Konzept besprochen werden. Drei Typen von Zwischenstufen können unterschieden werden: Polare und unpolare Exciplexe reagieren zu Cycloaddukten, jedoch mit unterschiedlicher Selektivität; Exciplexe mit vollständiger Ladungstrennung (Kontaktionspaare)<sup>[29]</sup> zeigen in der Regel ein anderes Reaktionsverhalten – geeignet substituiert bilden sie durch heterolytische Bindungsspaltung Radikalpaare, die miteinander kuppeln („Substitution“), andernfalls zerfallen sie unter Bildung von Molekülen im Triplettzustand; die Dissoziation in solvatisierte Radikalionen und deren präparative Nutzung wird in den Abschnitten 5.1–5.3 besprochen.

#### 4.1. Photoreaktionen von Benzol und monosubstituierten Benzolen mit Olefinen

##### 4.1.1. Das $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol-Beispiel

Die Diskussion über den Mechanismus der Cycloaddition von Olefinen 7 an photochemisch angeregtes Benzol und seine Derivate 6 hält bereits seit der Entdeckung der *ortho*-<sup>[70–73]</sup> (zu 9) und der *meta*-Cycloaddition<sup>[74,75]</sup> (zu 8) an<sup>[76]</sup>. Aufbauend auf Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen konnten wir in den letzten Jahren zeigen, daß der Exciplex-Mechanismus gegenwärtig die experimentellen Befunde am vollständigsten beschreibt, zumal er neben den Cycloadditionen auch die Substitutionen (zu 11 und 12) umfaßt (Abb. 11)<sup>[42,43]</sup>. Bei den Photoreaktionen von

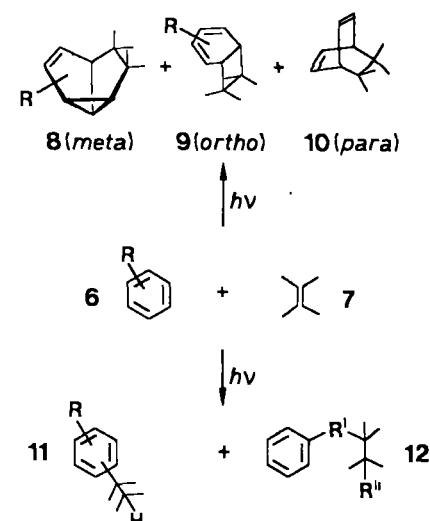


Abb. 11. Photoreaktionen von Arenen mit Olefinen.

$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol 13 mit Olefinen können sämtliche Produkttypen in guten Ausbeuten (50–72%) gebildet werden (Abb. 12)<sup>[41]</sup>. Es sei darauf verwiesen, daß die *para*-Cycloaddition zu 10 nur selten beobachtet wurde und daß 10 in einigen Fällen durch photochemische Sekundärprozesse aus den *ortho*-Addukten 9 entsteht<sup>[43]</sup>.

13 bildet nach Lichtanregung mit elektronenreichen Olefinen wie 2 und 14 bevorzugt die Substitutionspro-

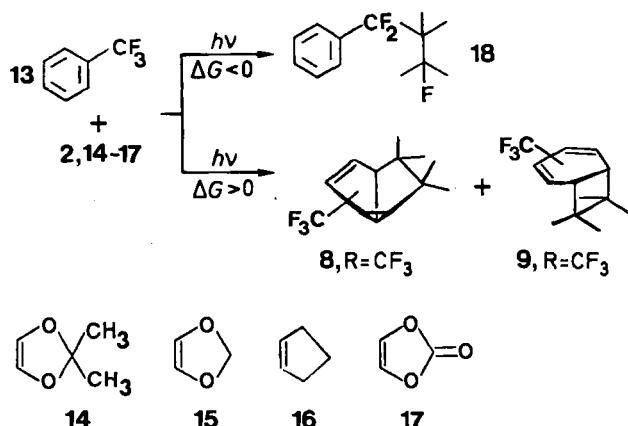


Abb. 12. Photoreaktionen von 13 mit Olefinen. Man beachte, daß im System 13/17 das Olefin 17 als Acceptor reagiert (Tabelle 3).

dukte 18, während mit elektronenarmen Reaktionspartnern wie 16 und 17 hauptsächlich *meta*-Cycloaddition zu 8, R=CF<sub>3</sub> beobachtet wird (Tabelle 3). Dieser Trend spiegelt sich in den Oxidationspotentialen der Olefine wider.

Tabelle 3. Bevorzugter Reaktionstyp bei der Photoreaktion von 13 mit den Olefinen 2 und 14-17 in Abhängigkeit vom Oxidationspotential der Olefine und von  $\Delta G$  [Gl. (c)] [a].

Olefin	$E_{1/2}$ [V]	$\Delta G$ [eV] [b]	Substitution	Cycloaddition
2	0.42	-0.23	+	-
14	0.69	+0.04	+	-
15	0.76	+0.11	+	+
16	1.83	+1.18	-	+
17	-2.64	+1.72	-	+

[a]  $E_{1/2}^{\text{red}}(13) = -3.18$  V,  $E_{1/2}^{\text{ox}}(13) = 2.91$  V,  $\Delta E_{\text{excit}} = 4.65$  eV. [b] In Dioxan.

Die nach Gleichung (c) berechneten Freien Enthalpien des Elektronentransfers zeigen eindeutig, daß Substitution ausschließlich bei  $\Delta G \approx 0$  sowie im exergonischen und Cycloaddition im endergonischen Bereich beobachtet wird. Die Reaktion von 13 mit 15 nimmt sowohl hinsichtlich der Selektivität als auch des Ladungstransfers eine Mittelstellung ein. Entsprechend dem nur schwach positiven  $\Delta G$ -Wert (in Dioxan,  $\epsilon = 2.2$ ) handelt es sich hier um einen sehr polaren Exciplex (zur indirekten Beweisführung siehe <sup>[41]</sup>), der außer zu den Substitutionsprodukten 18 überwiegend zu den *ortho*- und *meta*-Cycloaddukten 8 bzw. 9 (R=CF<sub>3</sub>) reagiert. Nach Gleichung (c) und (d) sollte der Elektronentransfer für dieses System in Lösungsmitteln mit  $\epsilon > 3$  bereits exergonisch sein. Tatsächlich wird die Cycloaddition vollständig unterdrückt, wenn die Photoreaktion in polareren Lösungsmitteln als Dioxan durchgeführt wird (Abb. 13): Es entstehen nur noch die Substitutionsprodukte 18. Überlagert wird dieser spezielle Lösungsmittelleffekt durch den normalen Lösungsmittelleffekt, d. h. die Produktbildung wird zugunsten der ionischen Photodissociation zurückgedrängt – ein Effekt, der bei allen Reaktionen im Bereich des exergonischen Elektronentransfers beobachtet wird. Die Weller-Gleichung kann also unter Einbeziehung des Coulomb-Terms [Gl. (d)] zur Steuerung der Reaktionsselektivität genutzt werden.

Der Mechanismus, der die Zusammenhänge zwischen photochemisch induziertem Ladungstransfer und Reakti-

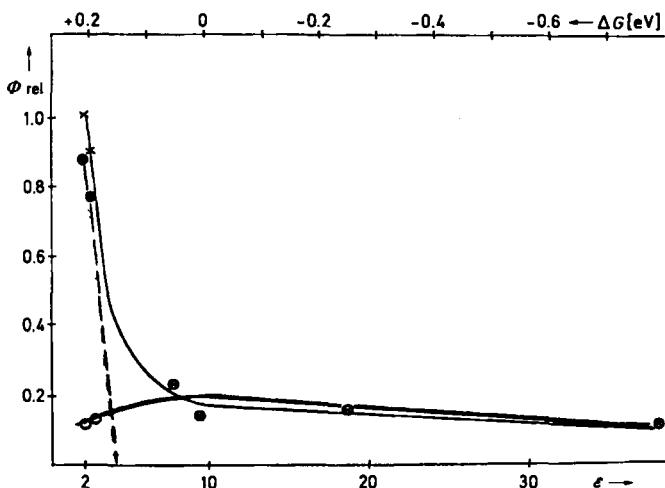


Abb. 13. Reaktionsselektivität (gemessen als Produktquantenausbeute  $\phi_{\text{rel}}$ ) in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bei der Photoreaktion von 13 und 15. x = Gesamtausbeute, ○ = Ausbeute an 18, ● = Ausbeute an 8 und 9 (R=CF<sub>3</sub>).

onsverlauf befriedigend deutet, ist in Abbildung 14 dargestellt. Schaltstelle ist die Zwischenstufe: bei  $\Delta G > 0$  ver-

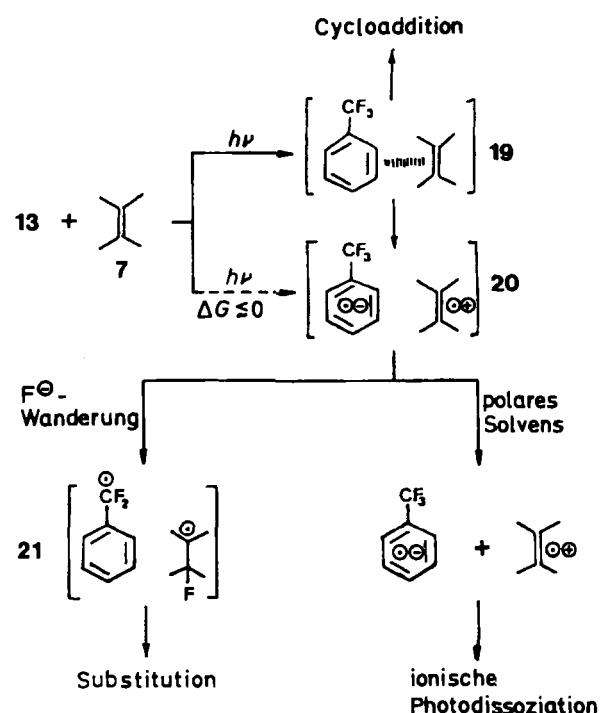


Abb. 14. Mechanismus der Photoreaktion von 13 mit Olefinen.

läuft die Reaktion über einen Exciplex 19 unter Cycloaddition, und nur bei  $\Delta G < 0$  bildet sich ein CIP 20, das entweder im polaren Reaktionsmedium dissoziert oder unter heterolytischer Spaltung zum Radikalpaar 21 und anschließend durch Rekombination zu den Substitutionsprodukten reagiert.

#### 4.1.2. Verallgemeinerung der $\Delta G$ -Korrelation

Abbildung 15 zeigt die Korrelation zwischen der Mōduselektivität (Substitution, *ortho*- und *meta*-Cycloaddi-

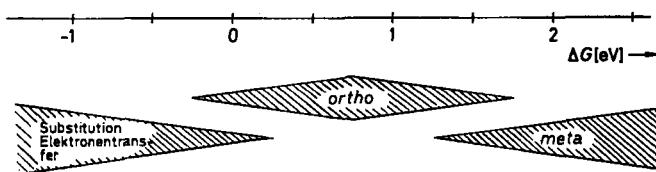
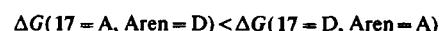


Abb. 15. Modenselektivität in Abhängigkeit von der Freien Enthalpie des Elektronentransfers bei der Photoreaktion von 6, R = H, mit Olefinen 7.

tion) und den  $\Delta G$ -Werten des Elektronentransfers am Beispiel der Photoreaktion von Benzol 6, R = H, mit Olefinen 7<sup>[42]</sup>. Relativ polare Exciplexe (gekennzeichnet durch  $\Delta G \leq 1.5$  eV) bilden bevorzugt *ortho*-Cycloaddukte, während die *meta*-Cycloaddition hauptsächlich zwischen Reaktionspartnern mit  $\Delta G \geq 1.5$  eV beobachtet wird. Ähnliche Korrelationen ließen sich auch für die Photoreaktionen anderer Arene aufstellen<sup>[42]</sup>. Beispielsweise konnte im Fall von Benzonitril sogar die Cycloaddition an die Nitrilgruppe in die Korrelation einbezogen werden. Man sollte bei der Interpretation dieser Korrelationen jedoch stets deren empirischen Charakter berücksichtigen, d. h. die Aussagekraft kann sich auf eine Reihe verwandter Verbindungen beschränken<sup>[42, 43]</sup>.

Die Einteilung der Photocycloadditionen von Olefinen an Arene nach der Art der Zwischenstufe entsprechend den  $\Delta G$ -Werten ermöglicht auch einige Rückschlüsse auf die Stereo- und Regioselektivität. Beispielsweise kann mit Hilfe von Gleichung (c) leicht entschieden werden, welcher der Reaktionspartner als Donor und welcher als Acceptor agiert. So ist in zahlreichen Systemen Vinylencarbonat 17 der Acceptor, denn es gilt<sup>[41–43, 77]</sup>



Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den polaren Komponenten der Zwischenstufe beeinflussen den stereochemischen Verlauf der Cycloaddition in drastischer Weise<sup>[43]</sup> (vgl. 22 und 23 in Abb. 16). Weitere Aspekte der

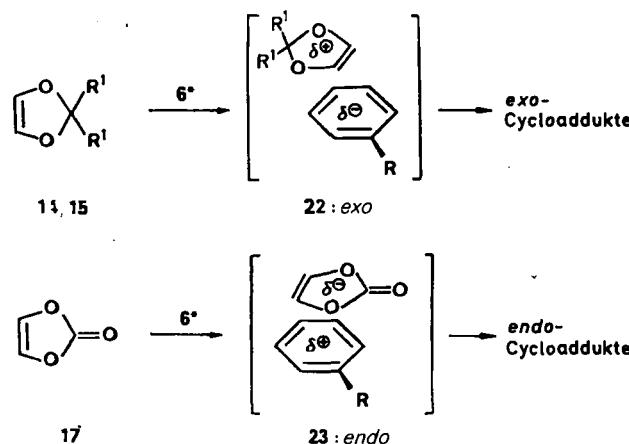


Abb. 16. Richtung des Ladungstransfers und Stereoselektivität bei Photocycloadditionen der 1,3-Dioxolderivate 14, 15 und 17 an Arene.

Stereo- und auch der Regioselektivität sind bereits ausführlich diskutiert worden<sup>[42, 43]</sup>.

## 4.2. Photoreaktionen mehrfach-substituierter Benzole und höherer Arene

Photoreaktionen höherer, vor allem acceptorsubstituierter Arene mit Donorverbindungen sind schon mehrfach untersucht worden. In der Regel handelt es sich um Systeme, bei denen der Elektronentransfer nach Gleichung (c) thermodynamisch erlaubt ist und die demnach bevorzugt Substitutionsprodukte liefern. Im folgenden sollen einige charakteristische Beispiele vorgestellt werden.

### 4.2.1. Reaktionen angeregter Acceptorarene

Wie wir bereits an einfachen Benzolderivaten demonstriert haben, bilden sich die Substitutionsprodukte nicht durch direkte Kupplung der Radikalion-Spezies des Kontaktionenpaares, sondern in den meisten Fällen verläuft die Reaktion mehrstufig über die heterolytische Abspaltung

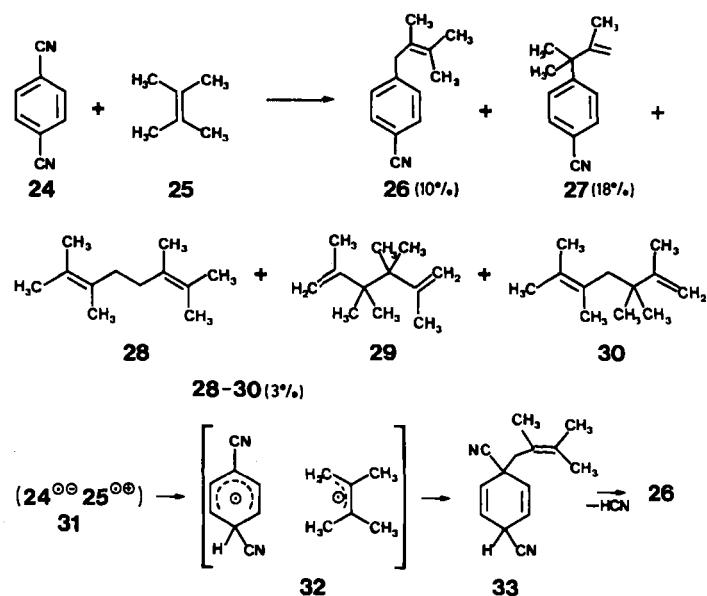
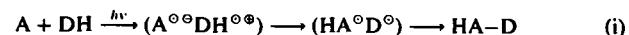


Abb. 17. Photoreaktion von 24 mit 25 in Acetonitril.

einer elektrofugen oder nucleofugen Gruppe und anschließende Rekombination der so entstandenen Radikale (Ausnahmen sind beispielsweise die Reaktionen von 34 und 35 sowie von Anthracen und *N,N*-Dimethylanilin, siehe unten sowie Abschnitte 4.3 und 4.4). Sehr häufig wird die Deprotonierung des Radikalkations durch das Radikalanion beobachtet [Gl. (i)]. Erste Hinweise fanden beispielsweise



in den siebziger Jahren McCullough et al.<sup>[78, 79]</sup> und Arnold et al.<sup>[80]</sup> bei Photoreaktionen von Arenecarbonitrilen mit Olefinen sowie Ohashi et al.<sup>[81]</sup> und später Albini et al.<sup>[82]</sup> bei entsprechenden Reaktionen mit Alkylarenen als Elektronendonoren. Bei der Lichtanregung von Terephthalsäuredinitril 24 in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten 25 entstehen neben den Substitutionsprodukten 26 und 27 auch Dimerisierungsprodukte von 25 (28–30)<sup>[80]</sup>. Die nach Gleichung (c) berechneten Freien Enthalpien für die Radikalkationenpaarbildung betragen  $-0.96$  eV und stützen somit einen Mechanismus mit Elektronen- und anschlie-

ßendem Protonentransfer zu 31 bzw. 32 als Schlüsselschritte (Abb. 17). 26 wird dann vermutlich über 33 gebildet. Auch die entsprechenden Reaktionen mit 1,4-Naphthalindicarbonitril<sup>[80]</sup> und 9-Phenanthrencarbonitril<sup>[83]</sup> zeigen ähnliche Befunde. Mizuno, Otsuji et al. konnten diese mit unterschiedlich guten Ausbeuten ablaufenden Photosubstitutionen durch Einführung der leicht als Kation abspaltbaren Trimethylsilylgruppe am Olefin zu einer effizienten Allylierungsmethode ausbauen<sup>[84,85]</sup> (Abb. 18).

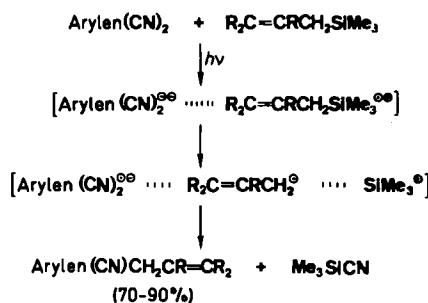


Abb. 18. Photochemische Allylierung von Arendicarbonitriilen mit Allylsilanen.

Ausführlich untersucht wurden die Photoreaktionen von Arencarbonitriilen mit Alkylbenzolen von Albini et al.<sup>[82,86]</sup>. Auch hier wird zunächst photochemisch induziert ein Elektron unter Bildung eines Radikalionenpaares übertragen, das dann im allgemeinen der Deprotonierung mit anschließender Rekombination der Radikale unterliegt. Bei peralkylierten Toluol- und Dibenzyllderivaten, bei denen ein Protonentransfer nicht möglich ist, wurde sogar die entsprechende Heterolyse einer C–C-Bindung beobachtet<sup>[86]</sup>. Die hochstereoselektive Addition von Cumol 35 an 1,4-Naphthalindicarbonitril 34 zu den Produkten 36 und 37 (Abb. 19) deutet darauf hin, daß die Reaktion inner-

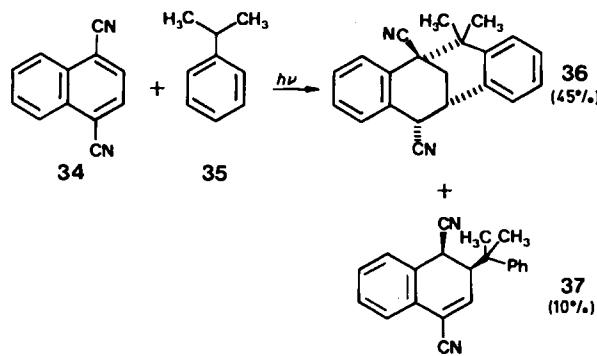


Abb. 19. Photochemische Addition von 35 an 34.

halb des Lösungsmittelkäfigs, also über Radikalionen- oder Radikalpaare, abläuft. Nur dissozierte Radikale oder Radikalionen gehen die typischen Reaktionen freier, nicht korrelierter Zwischenstufen ein. Die nach Weller berechneten  $\Delta G$ -Werte deuten auch hier auf einen exergonischen Elektronentransfer hin<sup>[87]</sup>.

Aufgrund ihres niedrigen Oxidationspotentials wurden Amine oft als Donorkomponenten bei photochemischen Elektronentransferreaktionen eingesetzt (siehe auch Ab-

schnitt 4.3), so auch bei Reaktionen angeregter Acceptorarene. Beispielsweise entsteht aus lichtangeregtem Anthracen und *N,N*-Dimethylanilin über eine direkte Kupplung der Radikalionen 9-(4'-Dimethylaminophenyl)-9,10-dihydroanthracen in 70% Ausbeute neben geringen Anteilen Dimerisierungs- und H-Additionsprodukten<sup>[88]</sup>. Im Gegensatz dazu reagiert *trans*-Stilben mit Triethylamin über einen mehrstufigen Elektronen-Protonen-Transfer zu Disproportionierungs- und Rekombinationsprodukten (Käfigreaktion) sowie symmetrischen Dimerisierungsprodukten (Fluchtreaktion)<sup>[89]</sup>.

#### 4.2.2. Reaktionen angeregter Donorarene

Bereits 1974 berichteten McCullough et al.<sup>[90]</sup> über die Photoreaktion von Naphthalin 38 mit Acrylnitril 39, die neben den Cycloaddukten 40 auch die Substitutionsprodukte 41 liefert (Abb. 20). In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril sollte der Elektronentransfer nach Gleichung (c) thermodynamisch erlaubt sein (zu den Redoxpotentiale und den Anregungsenergien siehe<sup>[42,90]</sup>). Demnach kann

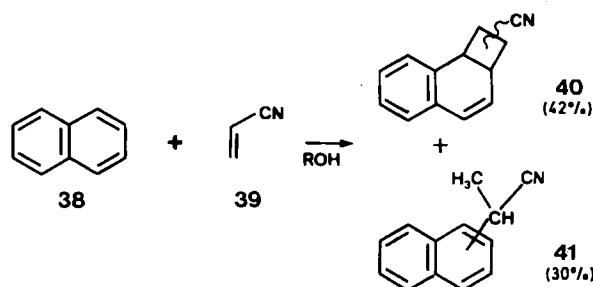


Abb. 20. Cycloaddition und Substitution bei der Photoreaktion von 38 mit 39.

auch hier zunächst die Bildung eines Radikalionenpaares angenommen werden, der ein Protonentransfer auf das Acrylnitril-Radikal an folgt (entweder vom Lösungsmittel oder bei anderen Donorarenen, z.B. Inden, vom entsprechenden Radikalkation). Gestützt wird diese Annahme durch die katalysierende Wirkung protischer Lösungsmittel ROH und durch die Ergebnisse von Isotopenmarkierungsexperimenten<sup>[90]</sup>. Bei schwächeren Donoren wie Anthracen und Phenanthren ist der Elektronentransfer endergonisch, so daß keine Substitutionsprodukte entstehen<sup>[91]</sup>.

Sehr intensiv haben sich Kochi, Rentzepis et al. mit der Rolle von Ionenpaaren bei Photoreaktionen von CT-Komplexen befaßt<sup>[92,93]</sup>. Die Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande von CT-Komplexen aus 9-substituierten Anthracenen 42 und Tetranitromethan 43<sup>[94]</sup> bewirkt gemäß der Mulliken-Theorie<sup>[95]</sup> einen schnellen Elektronentransfer ( $\tau < 25$  ps) unter Bildung eines Radikalionenpaares. Innerhalb weniger ps fragmentiert Tetranitromethan. In zwei langsameren Schritten schließen sich ionische (zu 44) und radikalische Kupplung (zu 45) an (Abb. 21). Entsprechendes gilt für die Nitrierung von Methoxybenzolen<sup>[96]</sup> und Olefinen<sup>[94]</sup>.

Mit Tetracyanethylen (TCNE) bilden die Anthracene 42 keine Produkte<sup>[93]</sup>. Transientenanalytische Studien im ps-Bereich zeigen jedoch eindeutig die Bildung von Ionen-

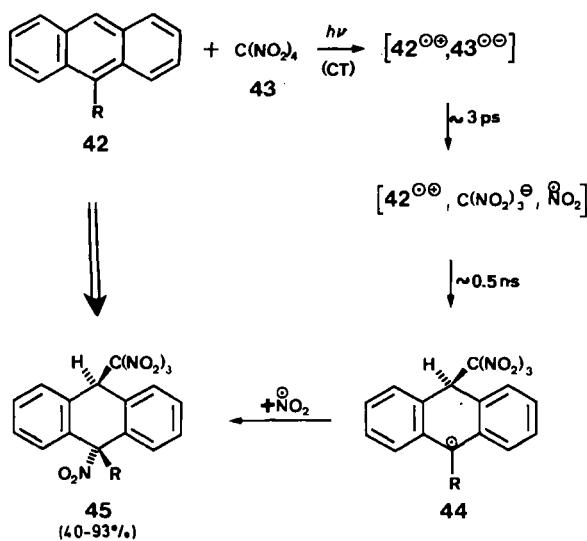


Abb. 21. Ionische Kupplung innerhalb eines Kontaktionenpaares und radikalische Kupplung über freie Radikale bei der Photoreaktion von 42 und 43.

paaren. Ein Protonentransfer von  $42^{\bullet\bullet}$  auf  $\text{TCNE}^{\bullet\bullet}$  oder die Bildung von Diels-Alder-Produkten kann offenbar mit dem schnellen Elektronenrücktransfer nicht konkurrieren. Dagegen ist das System **38**/N-Methyl-dihydrotriazoldion reaktiv: Wie *Sheridan* et al.<sup>[97]</sup> zeigen konnten, wird hier jedoch die langwellig absorbierende Olefin-Komponente angeregt, die aus dem Singulett- oder Tripletztzustand mit **38** als Donor ein Kontaktionenpaar bildet. Dieses liefert in 40% Ausbeute ein Diels-Alder-Addukt. Dieselbe photochemische Diels-Alder-Reaktion wird auch bei direkter Anregung des CT-Komplexes beobachtet.

In einer ausführlichen Übersicht berichtete *Sundberg*<sup>[98]</sup> über Chloracetamid-Cyclisierungen aromatischer Systeme, bei denen der auslösende Schritt ein photochemisch induzierter Elektronentransfer ist und die in breiter Variation zu Lactamen führen.

#### 4.3. Photoreaktionen von Carbonylverbindungen mit Olefinen, Alkylbenzolen und Aminen

Die Photoreaktionen von Carbonylverbindungen gehören sicherlich zu den bestuntersuchten Reaktionen seit den frühen Tagen der Photochemie<sup>[99, 100]</sup>. Insbesondere die [2+2]-Cycloaddition mit Olefinen, die zu Oxetanen **48**

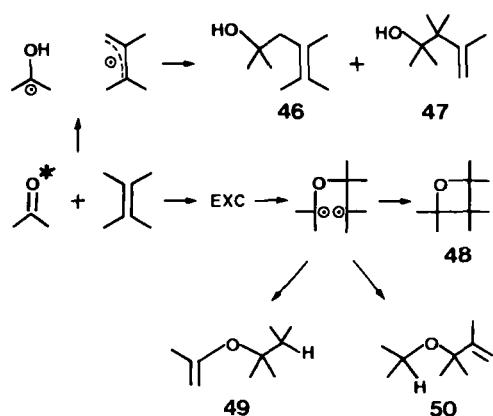


Abb. 22. Produkte der Photoreaktion von Ketonen mit Olefinen.

führt (Paterno-Büchi-Reaktion), hat große präparative Bedeutung erlangt<sup>[100-102]</sup>, obwohl in Abhängigkeit von den Substituenten eine Reihe von Nebenprodukten (**46**, **47**, **49**, **50**) auftreten können (Abb. 22).

Im allgemeinen wird der Exciplex-Diradikal-Mechanismus<sup>[100]</sup> zur Deutung des Reaktionsverhaltens von Carbonylverbindungen gegenüber einfachen Olefinen herangezogen. Dank der leichten Zugänglichkeit extrem elektronenreicher Olefine wie beispielsweise **2**, **14** und **15** konnten in jüngster Zeit jedoch auch Elektronentransferprozesse nachgewiesen werden<sup>[40, 44, 45, 49]</sup>. Während mit „normalen“ Olefinen häufig eine Vielzahl von Produkten beobachtet wird<sup>[100]</sup> (Abb. 22), kann der photochemisch induzierte Elektronentransfer zu einem Regulativ für die Selektivität von Reaktionen mit elektronenreichen Olefinen werden. Das Ketenacetal **53** bildet mit Biacetyl **54** nach Lichtanregung ausschließlich das Oxetan **51**<sup>[45, 49]</sup>. Afsangpro-

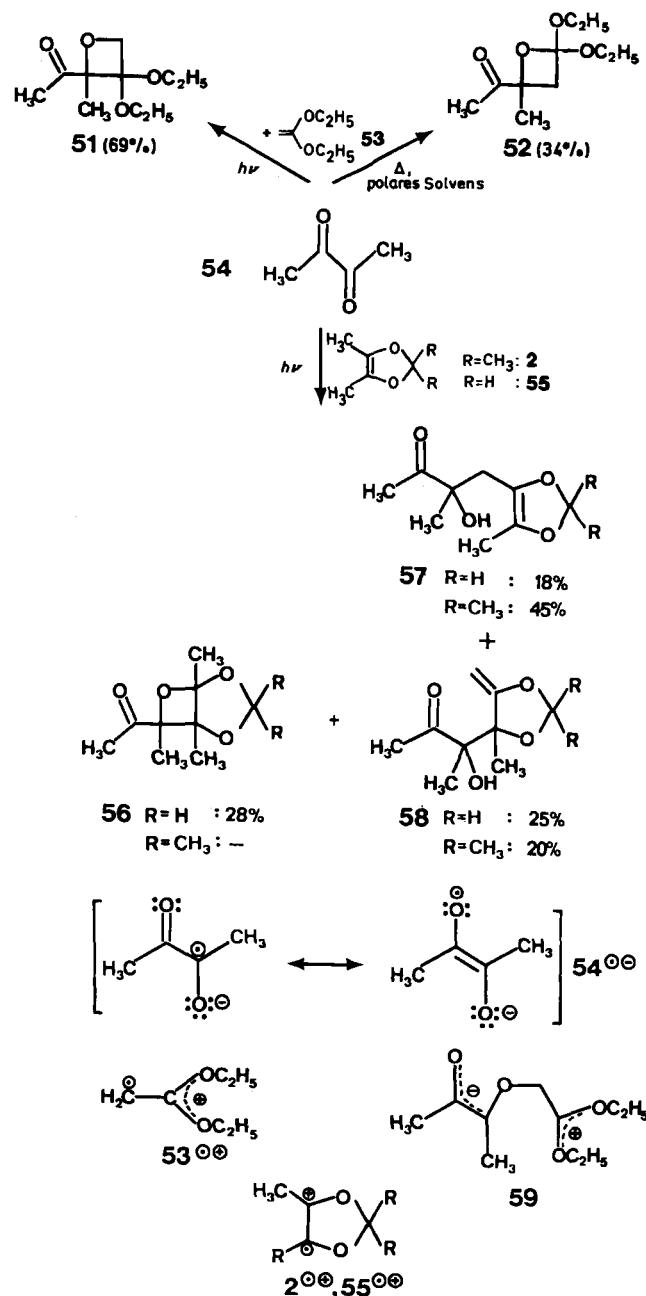


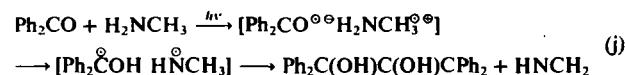
Abb. 23. Photoreaktion von **54** mit elektronenreichen Olefinen.

dukte des Radikalkations **53** deuten auf einen Elektronentransfer als photochemischen Primärschritt hin. Die durch eine hohe Spindichte ausgezeichneten Radikalionen des Kontaktionenpaares rekombinieren über die Radikalpositionen zunächst zum Zwitterion **59** und danach zu **51** (wichtigste Grenzformeln der beteiligten Radikalionen siehe Abb. 23). Da **53** und **54** in einer aldolartigen Cycloaddition (über dipolare Zwischenstufen) auch das regiosomere Oxetan **52** liefern<sup>[49, 103]</sup>, handelt es sich im vorliegenden Fall um die Umpolung der Reaktivität einer Carbonylgruppe durch photochemisch induzierten Elektronentransfer<sup>[49]</sup>.

Die extrem elektronenreichen Olefine **2** und **55** zeigen eine andere Reaktivität: Aufgrund des Allyl-H-Atoms kommt es zur Deprotonierung von **2** bzw. **55** durch **54** unter Bildung eines Radikalpaares, das zu den Produkten **57** und **58** rekombiniert [siehe auch Gl. (i)]<sup>[40, 45]</sup>. Die Abhängigkeit des Verhältnisses (**57** + **58**) : **56** vom Oxidationspotential des Olefins und ESR-spektroskopische transientenanalytische Untersuchungen stützen diesen erweiterten Mechanismus der Photoreaktion von Carbonylverbindungen mit Olefinen<sup>[40, 45]</sup>.

Den Einfluß des Ladungstransfers auf die Photoreaktion von Phenylketonen mit Alkylbenzolen als Donoren haben Wagner et al.<sup>[104]</sup> zusammenfassend beschrieben. Die Ketone reagieren sowohl aus dem  $n\pi^*$ - als auch aus dem  $\pi\pi^*$ -Tripletzustand nach einem CT-Mechanismus, wobei das Ausmaß des Ladungs- und Elektronentransfers durch die elektrochemischen Redoxpotentiale der beteiligten Reaktionspartner gesteuert wird. Obwohl  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zustände sich in dieser Hinsicht gleichen, zeigen sie doch unterschiedliches Verhalten aufgrund unterschiedlicher Strukturen der beteiligten Exciplexe. Darüber hinaus kann die H-Abstraktion (auslösender Schritt für die Bildung der Photoreduktionsprodukte) von einem einstufigen (H-Transfer) zu einem zweistufigen Mechanismus ( $e^-$ - und H $^\circ$ -Transfer) wechseln (vgl. auch Photoreaktionen von **54** mit **2** und **55**, Abb. 23 sowie<sup>[40, 45]</sup>).

Auch Amine wurden als potente Elektronendonoren in Photoreaktionen mit Ketonen eingesetzt. Ein frühes Beispiel<sup>[105, 106]</sup> zeigt Gleichung (j). Seebach et al.<sup>[107]</sup> konnten



diese Methode auf eine asymmetrische Photopinakolisierung anwenden. Die Beteiligung von Kontaktionenpaaren und der Einfluß von Salzeffekten wurden von Peters et al.<sup>[108]</sup> eingehend untersucht. Über präparative Anwendungen wurde bereits berichtet<sup>[24, 106]</sup>.

Starke Oxidationsmittel – besonders nach Lichtanregung – sind Chinone, über deren Reaktionen vielfach berichtet wurde<sup>[100, 109]</sup>. An dieser Stelle sollen kurz die Photoreaktionen von 1,4-Naphthochinonen **60** mit 1,1-Diarylethenen wie **61** erwähnt werden, da hier ähnlich wie bei  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluortoluol (Abschnitt 4.1.1) eine direkte Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den  $\Delta G$ -Werten des Elektronentransfers beobachtet wurde (Abb. 24)<sup>[110]</sup>.

Elektronisch angeregte Naphthochinone **60** bilden zwei Typen von Produkten mit 1,1-Diarylethenen wie **61**. Die Cyclobutane **62** entstehen nur, wenn der Elektronentransfer nach Gleichung (c) endergonisch ist, und zwar vermut-

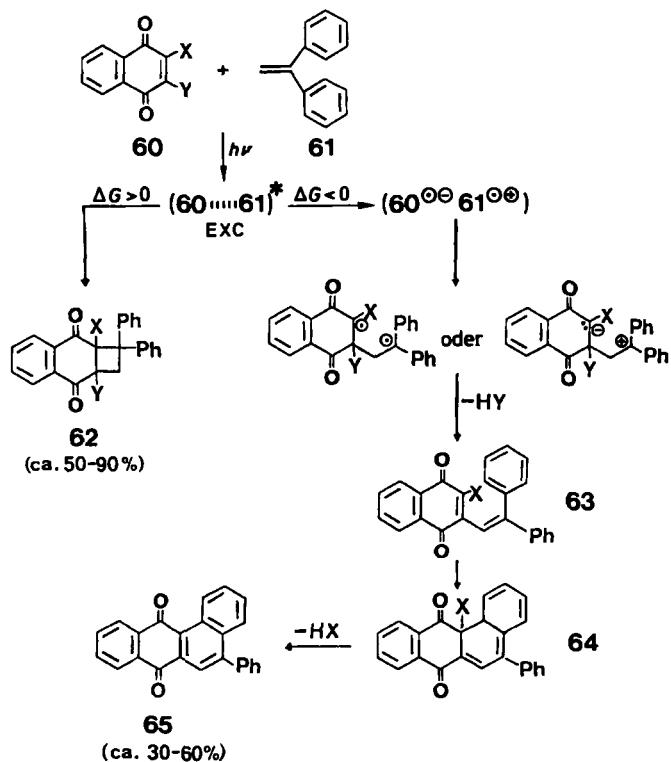


Abb. 24. Ladungstransfer und Reaktionsverlauf bei der Photoreaktion von **60** mit 1,1-Diphenylethen **61**.

lich über Exciplex-Zwischenstufen. Bei thermodynamisch erlaubtem Elektronentransfer beobachtet man ausschließlich Ethenaddukte **63**. Die Annahme von Kontaktionenpaaren und Diradikal- oder Zwitterion-Zwischenstufen wird durch CIDNP-Studien gestützt. Durch eine photochemische Folgereaktion über **64** werden auf diese Weise physiologisch interessante Benz[a]anthrachinone wie **65** zugänglich.

#### 4.4. Photoreaktionen von Phthalimiden

Neben den Ketonen gilt das Interesse der Photochemie auch anderen Carbonylverbindungen wie den Carbonsäuren und deren Derivaten<sup>[111-114]</sup>. Wir wollen uns hier auf Photoreaktionen von *N*-Methylphthalimid **66** mit Olefinen **7** beschränken, deren Selektivität ebenfalls durch den Ladungstransfer (vom Olefin auf das Imid) bestimmt wird und die zu interessanten Synthesebausteinen führen.

In grundlegenden Arbeiten haben Mazzocchi et al.<sup>[115]</sup> die Photoreaktionen von **66** mit verschiedenen Olefinen **7** untersucht. Zwei Reaktionstypen werden dabei beobachtet (Abb. 25): die regio- und stereospezifische Addition des Olefins an eine Carbonylgruppe von **66** unter Ringerweiterung zu den Dihydrobenzazepindionen **67**<sup>[116]</sup> (I) und die Photoreduktion zu **68** und **69**, die in Gegenwart von Methanol zu **70** führt<sup>[115]</sup> (II). Die nach Gleichung (c) berechneten  $\Delta G$ -Werte zeigen eindeutig die regulative Wirkung des Elektronentransfers: Im endergonischen Bereich wird nur die ( $\sigma^2 + \pi^2$ )-Addition (I) und im exergonischen Bereich nur die Photoreduktion (II) beobachtet. Ablangexperimente mit Methanol als Nucleophil belegen die Existenz von Radikalion-Zwischenstufen. Erst kürzlich konnten

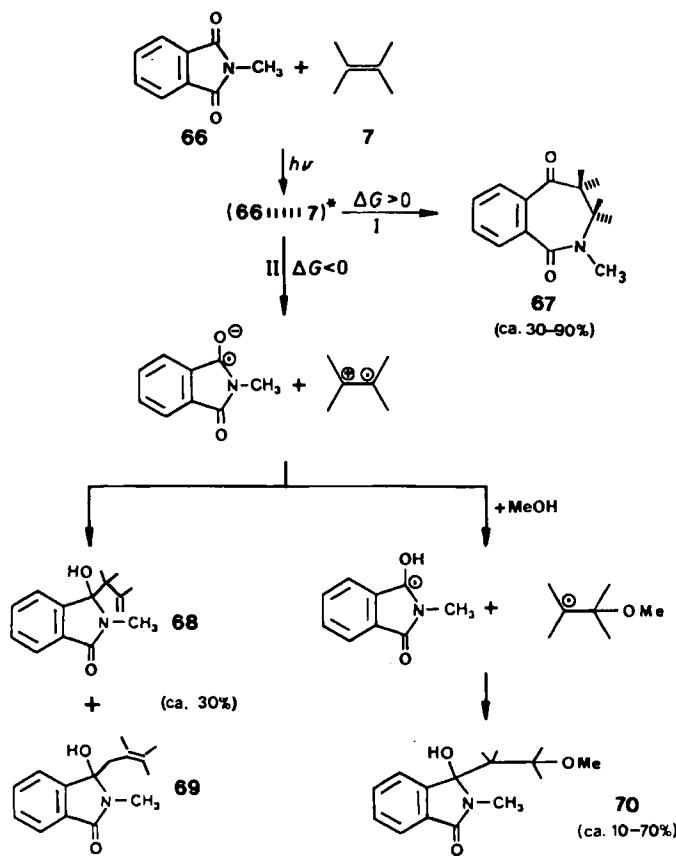


Abb. 25. Addition und Reduktion bei Photoreaktionen von 66 mit Olefinen 7.

Mazzocchi et al. an intramolekularen Systemen zeigen, daß eine direkte Kupplung der Radikalionen des Kontaktionenpaares über die Radikalzentren ebenfalls möglich ist<sup>[117]</sup>. Jüngst demonstrierten Kubo et al.<sup>[118]</sup> und Machida et al.<sup>[119]</sup> das Synthesepotential solcher intramolekulärer Reaktionen, die anellierte Dihydrobenzazepindione oder makrocyclische Spiroverbindungen liefern. Weitere Anwendungen in der Synthese sind in Übersichten von Kanakoa<sup>[112]</sup>, Mazzocchi<sup>[113]</sup> und Coyle<sup>[114]</sup> beschrieben worden.

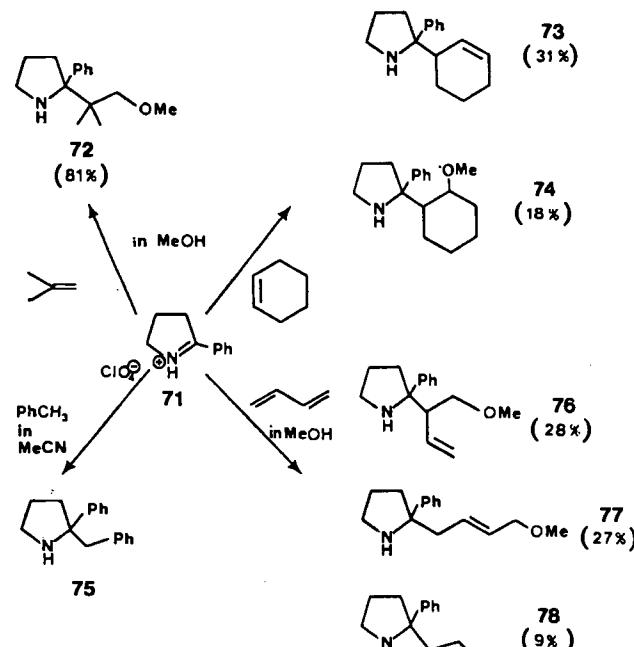
#### 4.5. Photoreaktionen von Alkylenammoniumsalzen

Alkylenammoniumsalze wie 71 sind bereits im Grundzustand starke Elektronenacceptoren. Diese Eigenschaft sollte sich im angeregten Zustand noch verstärken. Dementsprechend werden photochemische Elektronentransferprozesse schon mit einfachen Olefinen beobachtet<sup>[120]</sup>; sie führen zu Produkten wie 72–78. In Abbildung 26 ist der wahrscheinliche Mechanismus beschrieben, dessen auslösender Schritt die Übertragung eines Elektrons vom Donormolekül auf das Alkylenammoniumsalz 71 unter Bildung eines  $\alpha$ -Aminoradikal-Radikalkation-Paars ist. Dieses rekombiniert entweder direkt über die Radikalpositionen oder nach Abfangen des Radikalkations mit Nucleophilen (z. B. Methanol). Auch hier können die nach Gleichung (c) berechneten  $\Delta G$ -Werte des Elektronentransfers als Kriterium für den Reaktionsverlauf herangezogen werden<sup>[120, 121]</sup>.

Mit dieser Methode ist eine ganze Palette von N-Heterocyclen zugänglich<sup>[24, 120]</sup>. Dadurch wird das Synthesepo-

tential der auch sonst sehr vielseitig einsetzbaren Alkylenammoniumsalze außerordentlich erweitert (siehe beispielsweise<sup>[122–124]</sup>).

Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, wird aus Radikal-kationen bei geeigneter Substitution leicht eine Elektrofuge Gruppe unter Bildung eines Radikals abgespalten – im einfachsten Fall das Proton [siehe Gl. (i)]. Dieses Verfahren konnten Mariano et al. zu einer effizienten Allylierungsmethode von Alkylenammoniumsalzen mit Allylsilanen ausbauen<sup>[125]</sup>. Eine intramolekulare Variante zur Synthese von Isochinolinalkaloid-Bausteinen zeigt Abbildung 27<sup>[126]</sup>.



#### Mechanismus:

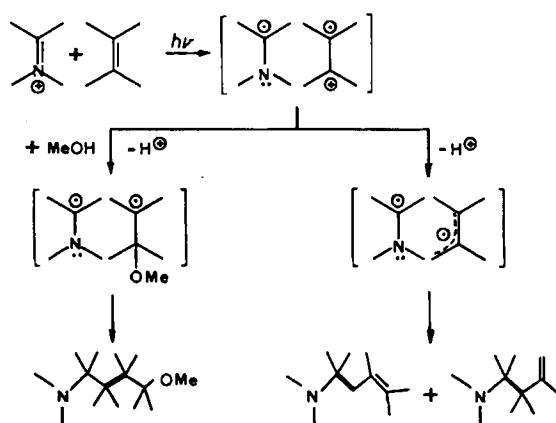
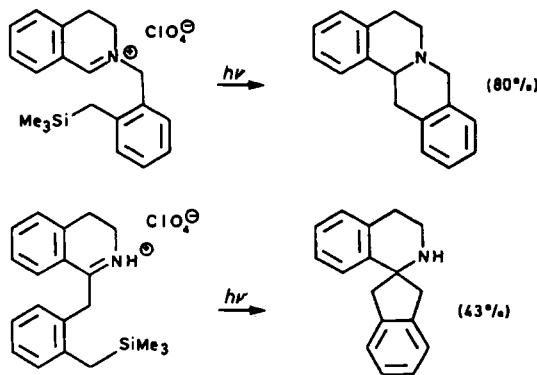


Abb. 26. Photoreaktionen von Alkylenammoniumsalzen.

#### 5. Reaktionen der Radikal-kationen von Olefinen und Dienen

Im polaren Lösungsmittel können die Komponenten eines Kontaktionenpaares durch Solvatation „getrennt“ werden, entweder zu solvensgetrennten Radikalionenpaaren oder zu freien Radikalionen. Dieser Prozeß kann durch



Mechanismus:

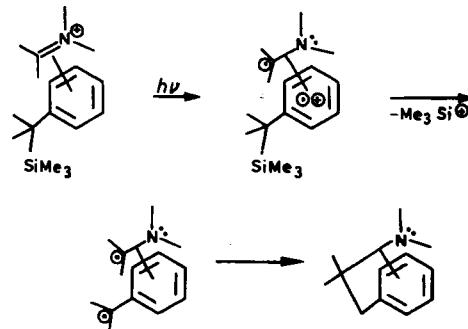


Abb. 27. „Diradikalische Cyclisierungsmethode“ zur Synthese von Isochinalkoid-Bausteinen.

Salzeffekte unterstützt werden, gegebenenfalls kann durch Ionenaustauschreaktionen die Lebensdauer und auch die Ausbeute an Radikalionen drastisch erhöht werden [spezieller Salzeffekt: siehe auch Abschnitt 3.2 und Gl. (g)]. Diese Beeinträchtigung des Elektronenrücktransfers ermöglicht oft erst die gezielte Erzeugung von Radikalionen und dadurch auch das Studium ihrer Reaktionen „ohne Beteiligung“ des Radikalion-Partners, d.h. ohne chemische Reaktion [Gl. (h), Abb. 28].

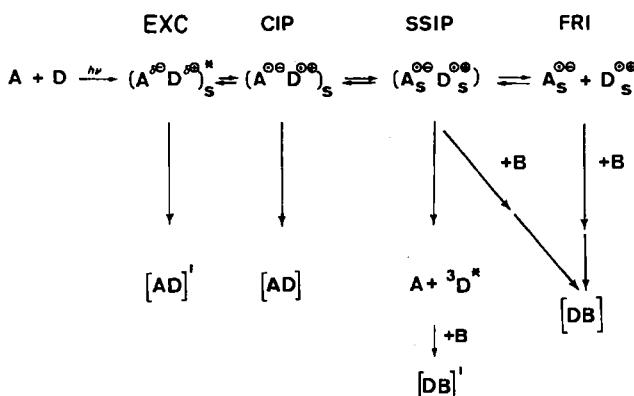


Abb. 28. Zwischenstufen und Reaktionsverlauf bei Elektronentransferprozessen zwischen Donor- und Acceptor-molekülen. Abkürzungen siehe Legende zu Abbildung 4.

Dieser Beitrag beschränkt sich auf die Reaktionen von Radikalionen insbesondere von Olefinen und Dienen.

## 5.1. Dimerisierungen und Cycloadditionen

### 5.1.1. Reaktionen von Olefinen

Zu den ersten Beispielen photochemisch induzierter Reaktionen von Olefin-Radikalkationen gehört die Dimerisierung von *N*-Vinylcarbazol 79a, die von Ellinger<sup>[127]</sup> ent-

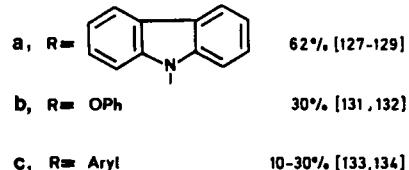
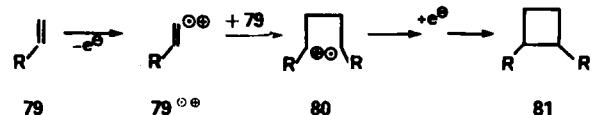


Abb. 29. Dimerisierung von Olefinen über Radikalkationen.

deckt und von Ledwith<sup>[128, 129]</sup> grundlegend untersucht wurde (Abb. 29). Entscheidende Schritte sind hierbei die Oxidation des Olefins zum Radikalkation 79a<sup>•+</sup> durch Elektronenacceptoren wie *p*-Chloranil 4 oder halogenierte aromatische Ketone (primärer Elektronentransfer) und die Reduktion eines acyclischen radikalionischen Dimers 80a oder eines Cyclobutan-Radikalions 81a<sup>••</sup> (sekundärer Elektronentransfer). Da bei dieser Reaktion die Quantenausbeuten größer als 100% ( $\Phi$  bis 66) sind, handelt es sich um eine Kettenreaktion (I in Abb. 30), bei der der sekun-

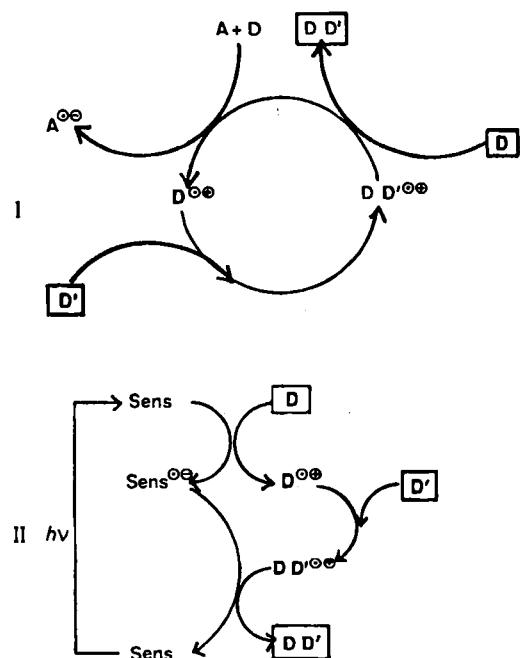


Abb. 30. Kettenmechanismus (I) und Elektronentransfer-Sensibilisierung (II) bei radikalkation-katalysierten Reaktionen.

däre Elektronentransfer vom Monomer 79a auf das Dimer 80a oder 81a<sup>••</sup> erfolgt. Entsprechendes gilt für die Dime-

risierung des Enolethers **79b** und des Arylderivats **79c**, wenn auch hier aus den kleineren Quantenausbeuten kürzere Kettenlängen folgen<sup>[132]</sup>. Eine detaillierte Analyse der Kinetik und der Thermodynamik der Elementarprozesse findet man bei *Evans et al.*<sup>[132]</sup>.

Über weitere Dimerisierungen berichten beispielsweise *Farid et al.*<sup>[130]</sup>, *Arnold et al.*<sup>[135]</sup>, *Pac et al.*<sup>[136, 137]</sup> und andere<sup>[23, 24]</sup>. Die Regioselektivität dieser Reaktionen ist in der Regel größer als die entsprechender Tripletreaktionen über Diradikal-Zwischenstufen, die meist Gemische von Regioisomeren liefern<sup>[23]</sup>. Auch Unterschiede in der Stereoselektivität wurden beobachtet: z. B. dimerisiert 1,3-Dioxol **15** unter Triplettsbedingungen nach einem Energie-transfer-Mechanismus zu einem Gemisch von *endo*- und *exo*-Bis(methylendioxy)cyclobutan im Verhältnis 0.6 : 1<sup>[38]</sup>, während bei einer Reaktion über  $15^{\bullet\bullet}$  das Isomerenverhältnis *endo* : *exo* = 1.5 : 1 beträgt<sup>[51, 65]</sup>. Auch ein weiterer Mechanismus wird diskutiert, den man als „Elektronen-transfer-Sensibilisierung“<sup>[138]</sup> bezeichnen kann (II in Abb. 30). Hier findet der sekundäre Elektronentransfer zwischen dem Produkt-Radikalkation und dem Radikal-anion des Acceptors statt. Da der Acceptor dadurch regeneriert wird, kann man ihn auch als Sensibilisator bezeichnen (Sens in Abb. 30). Dieser Mechanismus spielt bei vielen Elektronentransferreaktionen eine Rolle, häufig auch in modifizierter Form, z. B. als „Triplex-Mechanismus“<sup>[39, 137, 139]</sup>. Quantenausbeuten unter 100% sind ein notwendiges Kriterium für den Mechanismus II, jedoch kein hinreichendes, da aufgrund der komplexen Kinetik einzelne ineffiziente Elementarprozesse die Quantenausbeute auch beim Mechanismus I drastisch reduzieren können. Es sollten deshalb zumindest Vergleichsexperimente mit thermischen Elektronenacceptoren wie Ammoniumsalzen  $R_3N^{\bullet\bullet}X^{\bullet\bullet}$ <sup>[129, 140]</sup> durchgeführt werden, bei denen eindeutig ein Kettenmechanismus auftritt. Ein weiteres Kriterium wäre im Fall des Mechanismus I der Kettenstart durch unabhängige Erzeugung einer der Zwischenstufen beispielsweise durch Elektrolyse.

In einigen Fällen kann die Effizienz der Dimerisierung von Olefinen über Radikalkationen durch die Verwendung eines Ladungsüberträgers („hole transfer“) gesteigert werden. Dieser Mechanismus wurde von verschiedenen japanischen Arbeitsgruppen untersucht<sup>[136, 141–143]</sup> und kann nach *Pac et al.*<sup>[136]</sup> als „Redox-Photosensibilisierung“ bezeichnet werden (Abb. 31) – vgl. auch *Pac*<sup>[137]</sup>.

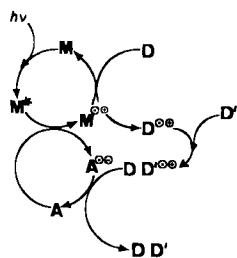


Abb. 31. Redox-Photosensibilisierung nach *Pac et al.* [136] (M = Mediator für „hole transfer“, z. B. Phenanthren).

In einer grundlegenden Arbeit demonstrierten *Farid et al.*<sup>[144]</sup> die unterschiedliche Reaktivität von Radikalanionenpaaren und freien Radikalionen bei der Dimerisierung von

1,1-Diphenylethen **61** zum Cyclobutan **84** bzw. „[4 + 2]-Dimer“ **87** (Abb. 32). Das primär gebildete Kontaktionen-

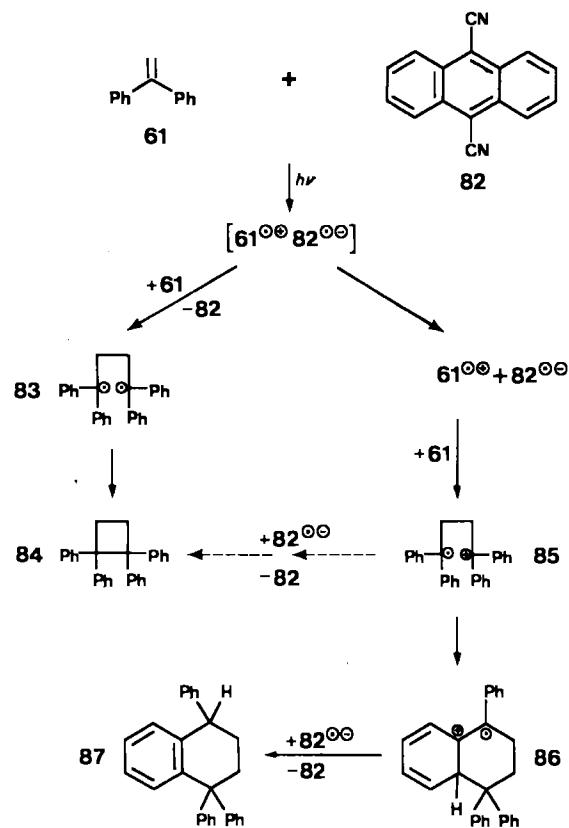


Abb. 32. Elektronentransfer-sensibilisierte Dimerisierung von **61** über Radikalanionenpaare und freie Radikalionen zu **84** bzw. **87**.

paar  $[61^{\bullet\bullet} 82^{\bullet\bullet}]$  reagiert mit einem neutralen Olefin **61** unter C-C-Verknüpfung und anschließendem Elektronen-rücktransfer zum 1,4-Diradikal **83**, das zu **84** cyclisiert. Dieser Reaktionsverlauf gleicht weitgehend dem Triplex-Mechanismus<sup>[39, 137, 139]</sup>. Werden dagegen die Radikalanionenpaare durch Solvatation getrennt, verläuft die Reaktion völlig anders. Jetzt bildet sich zunächst mit **61** das acyclische Addukt-Radikalkation **85**, das aufgrund seiner höheren Lebensdauer zum radikalionischen [4 + 2]-Dimer **86** cyclisiert und erst dann durch Elektronenrücktransfer **87** ergibt. Konzentrationsabhängigkeiten (höhere Konzentration an **61** begünstigt die Käfigreaktion zu **84**) und Lösch-experimente mit Radikalkationenfängern stützen diesen Mechanismus.

Nach den ersten radikalkation-katalysierten Dimerisierungen von Olefinen folgten schnell gemischte Cycloadditionen<sup>[130, 145, 146]</sup>. Entscheidend für die Selektivität ist die gezielte Oxidation nur eines der beiden Reaktionspartner (Abb. 33), was sich leicht nach Gleichung (c) abschätzen

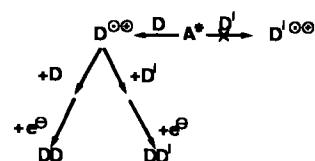


Abb. 33. Reaktionswege bei der radikalkation-katalysierten Reaktion zwischen verschiedenen Donorverbindungen bei Oxidation nur eines Partners, d. h. die Bedingungen (k) und (l) sind erfüllt.

lässt. Im günstigsten Fall sollte die Bedingung (k) gelten,

$$\Delta G(A^{\circ\circ}D^{\circ\circ}) < 0 < \Delta G(A^{\circ\circ}D'^{\circ\circ}) \quad (k)$$

d.h. nur die Oxidation von D sollte thermodynamisch erlaubt sein. Bei genügend hoher Konzentration des Reaktionspartners D' gelingt es dann häufig auch, die unerwünschte Dimerisierung zu DD zurückzudrängen. Im weniger günstigen Fall, d.h. wenn beide Reaktionspartner oxidiert werden könnten (nur Bedingung (l) gilt), kann in

$$E_{1/2}^{\circ\circ}(D) < E_{1/2}^{\circ\circ}(D') \quad (l)$$

der Regel durch optimale Wahl der Konzentrationen zumindest die Dimerisierung zu DD verhindert werden<sup>[146]</sup> (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Da die Reaktionen mehrstufig ablaufen, können jedoch auch andere Effekte wie die Stabilisierung von acyclischen Zwischenstufen durch Substituenten, Gegenioneneinflüsse oder gegebenenfalls auch andere Mechanismen den Reaktionsverlauf beeinflussen (vgl. Abschnitt 5.1.2).

### 5.1.2. Reaktionen von Dienen (Diels-Alder-Reaktionen)

Zu den wichtigsten Reaktionen der Diene gehört die Diels-Alder-Reaktion<sup>[147]</sup>, deren Anwendung jedoch durch eine Grundregel der thermischen  $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition Grenzen gesetzt sind: Ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren nur, wenn die Grenzorbitale der Edukte (das heißt HOMO und LUMO) energetisch ähnlich sind<sup>[147-149]</sup>. Solche idealen Bedingungen liegen nicht immer vor, und es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, Verbesserungen bei schlecht ablaufenden Diels-Alder-Reaktionen zu finden. Neben Reaktionen unter Höchstdruck<sup>[150-152]</sup> sind hier die Katalyse durch Lewis-Säuren<sup>[153-155]</sup> und die Ausnutzung des hydrophoben Effekts bei Reaktionen im wässrigen Medium<sup>[156, 157]</sup> zu nennen.

Eine weitere Methode beruht auf folgendem Prinzip: Durch Oxidation eines der Reaktionspartner wird die Wechselwirkung der Grenzorbitale verstärkt, und das sollte zu einer Beschleunigung der Diels-Alder-Reaktion führen. Wie Freeman et al.<sup>[167b]</sup> und Hammond et al.<sup>[167c]</sup> zeigten, lässt sich die von Schenck et al.<sup>[167a]</sup> beschriebene strahlenchemische Dimerisierung von Cyclohexadien so verstehen. Einen ähnlichen Effekt beobachteten Mizuno et al.<sup>[158]</sup> bei der Diels-Alder-Reaktion von Furan und Inden in Gegenwart von Naphthalincarbonitrilen als photochemischen Elektronenacceptoren: diese Reaktion läuft wahrscheinlich nach Mechanismus II (Abb. 30) ab. Später übertrugen Bauld et al.<sup>[159]</sup> dieses Prinzip auf thermische Elek-

tronenacceptoren und prägten die Bezeichnung „cation-radical catalyzed Diels-Alder reaction“; dieser Reaktion liegt ein Kettenmechanismus zugrunde (Abb. 30, J). Nach theoretischen Überlegungen sollte die radikalkation-katalysierte Diels-Alder-Reaktion dem „Prinzip der Rollenselektivität“ gehorchen, nach dem diese Cycloadditionen bevorzugt über das Radikalkation des Dienophils ablaufen<sup>[160]</sup>. In der Zwischenzeit haben sich mehrere Arbeitsgruppen mit dieser Thematik befasst. Obwohl eine zusammenfassende Darstellung zur Zeit noch nicht möglich ist, seien hier einige mechanistische Aspekte behandelt, da sie in direktem Zusammenhang mit dem Thema dieses Beitrags stehen (vgl. Abschnitt 3).

Die Dimerisierung von einfachen Dienen zu Diels-Alder-Addukten über photochemisch erzeugte Radikalkationen bereitet in der Regel keine großen Schwierigkeiten, sofern das Dien oxidierbar ist, was nach Gleichung (c) abgeschätzt werden kann. Eine Ausnahme ist 2-Acetoxy-1,3-cyclohexadien (siehe Abb. 39 und zugehörigen Text). Als Acceptoren wurden verwendet: Arencarbonitrile<sup>[139, 161, 162]</sup>, Ketone und Chinone in Gegenwart von Lithiumperchlorat (spezieller Salzeffekt)<sup>[61, 65, 162-164]</sup> und Pyryliumsalze<sup>[61, 65, 162-165]</sup>.

Die Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien **88** wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht (Abb. 34, Tabelle 4). Unter thermischen Bedingungen bilden sich trotz langer Reaktionszeit die [4+2]-Dimere **89** und **90** in schlechten Ausbeuten<sup>[166, 167]</sup>. Nur im Höchstdruckbereich (bis 7 kbar) verläuft die Dimerisierung besser, jedoch entstehen dabei auch die Cyclobutanderivate **91** und **92** sowie einige acyclische Dimere offenbar über nicht-konzer-

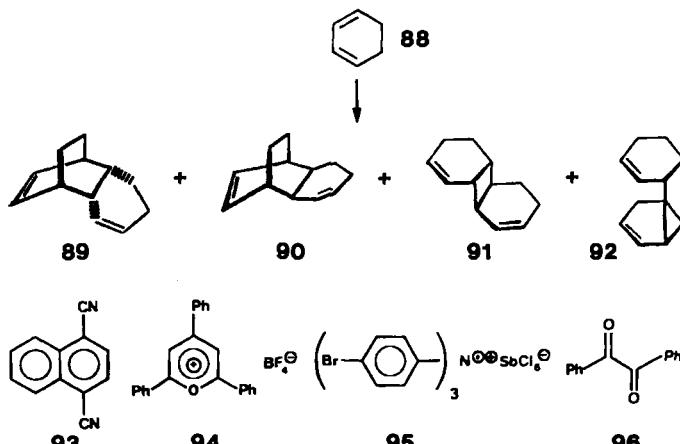


Abb. 34. Dimerisierung von **88** unter thermischen Bedingungen, Energie-transfer- und Elektronentransferbedingungen. **93-96**: Elektronenacceptoren. Siehe auch Tabelle 4.

Tabelle 4. Reaktionsbedingungen und Produktverhältnisse bei der Dimerisierung von **88**.

Nr. Reaktion	Ausbeute [%]	<b>89</b>	:	<b>90</b>	:	<b>91</b>	:	<b>92</b>	Lit.
1 $\Delta$	32	4		1		—		—	[166, 167]
2 $h\nu$ , direkt				1		1		1	[167]
3 $h\nu$ , Triplet	92	Spuren		1		3		1	[166, 167]
4 $h\nu$ , <b>93</b> , Benzol	75	(1)		6		Hauptprodukte			[139]
5 $h\nu$ , <b>93</b>	60-80	4		1		Nebenprodukte			[139]
6 $h\nu$ , <b>94</b> , $CH_3CN$	80	6		1		Spuren		Spuren	[61, 162-165]
7 $h\nu$ , $R_2CO$ [a], $LiClO_4$ , $CH_3CN$	60	1		1		Spuren		Spuren	[61, 162-165]
8 $\Delta$ , <b>95</b> , $CH_2Cl_2$	77	4		1		—		—	[61, 159, 162-164]

[a]  $R_2CO = 1, 4, 96$ .

tierte Prozesse<sup>[168]</sup>. Unter Radikalkation-Katalyse werden dagegen sehr effizient und bevorzugt die Diels-Alder-Produkte **89** und **90** erhalten<sup>[61, 165, 139, 159, 162-165]</sup>. Dabei ist es unerheblich, ob man mit thermischen Aczeptoren nach einem Kettenmechanismus arbeitet (Tabelle 4, Nr. 8), oder ob man photochemische Aczeptoren verwendet (Nr. 5-7). Lediglich die Stereoselektivität (*endo/exo*-Verhältnis) ändert sich, was auf unterschiedliche Mechanismen hindeutet. Man sollte beachten, daß die Dimerisierung unter Energietransferbedingungen hauptsächlich die Cyclobutanderivate **91** und **92** liefert (Nr. 2, 3)<sup>[139, 166, 167]</sup>.

Die Frage nach der Gültigkeit der „Rollenselektivität“ bei radikalkation-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen läßt sich bei Dimerisierungen von Dienen nicht durch Produktstudien klären. Eine gemischte Cycloaddition zwischen **88** und 1,3-Dioxol **15** ergab allerdings deutliche Hinweise darauf, daß die Diels-Alder-Reaktion sowohl über das Radikalkation des Dienophils (hier **15**) als auch über das Radikalkation des Dien (hier **88**) ablaufen kann<sup>[162]</sup>. Während bei der Reaktion über **15<sup>0+</sup>** das *endo*-Isomer **97** bevorzugt gebildet wird, sind bei der über **88<sup>0+</sup>** beide Reaktionskanäle nahezu gleichberechtigt (Abb. 35).

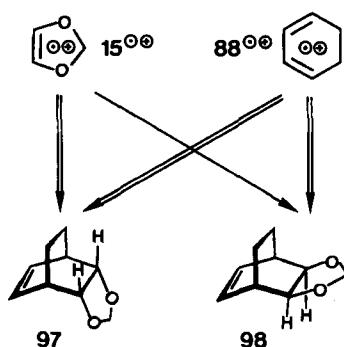


Abb. 35. Reaktionskanäle bei der radikalkation-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zwischen **88** und **15** (→ bevorzugt, → weniger bevorzugt).

Damit kann zumindest die Cycloaddition über das Dien-Radikalkation nicht konzertiert sein. Die Ergebnisse der Reaktion von Furan **99** mit Inden **100**<sup>[158, 163]</sup> oder 2,3-Dihydro-1,4-dioxin **103**<sup>[163]</sup> bestätigen einen mehrstufigen Mechanismus, nach dem sowohl das Cycloaddukt **101** als auch die Substitutionsprodukte **102** bzw. **104** über acyclische Radikalion-Zwischenstufen gebildet werden (Abb. 36).

Auch andere Autoren fanden deutliche Hinweise auf einen mehrstufigen Mechanismus: Gross et al.<sup>[169]</sup> bei der Dimerisierung von 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen in der Gasphase, die er mit der „collision-activated decomposition“(CAD)-Methode in einem Tandem-Massenspektrometer untersuchte, und kürzlich Roth et al.<sup>[170]</sup> bei der Dimerisierung von Spiro[2.4]heptadien in Lösung, die er mit CIDNP-Methoden studierte.

Unterschiedliche Reaktionsselektivitäten für Kontaktionenpaare einerseits und solvensgetrennte Radikalionenpaare oder freie Radikalionen andererseits beobachteten wir bei der Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadienen<sup>[163]</sup>. Eine hohe Dienkonzentration und die Abwesenheit von Salzen begünstigen bei Umsätzen über 20% die Bildung der Cyclobutandimere **91** und **92** sowie des *exo*-Diels-Al-

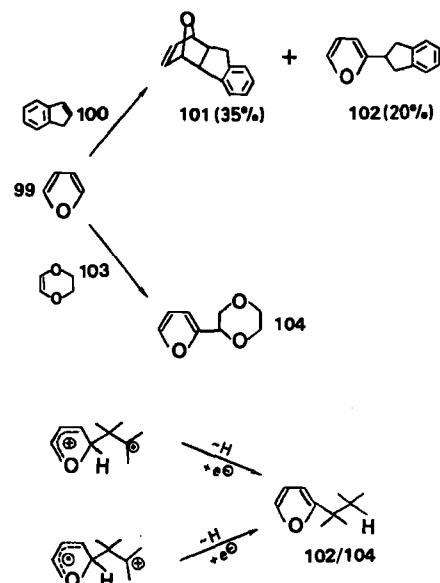


Abb. 36. Mehrstufige Reaktion zwischen **99** und **100** oder **103**; mögliche Radikalkation-Zwischenstufen auf dem Weg zu **102** bzw. **104** sind ebenfalls angegeben.

der-Addukt **90** auch in polaren Lösungsmitteln (I in Abb. 37). Bei Zugabe von Lithiumperchlorat oder bei einer niedrigen Dienkonzentration entsteht dagegen bevorzugt das *endo*-Diels-Alder-Addukt **89** (II in Abb. 37). Diese Ef-

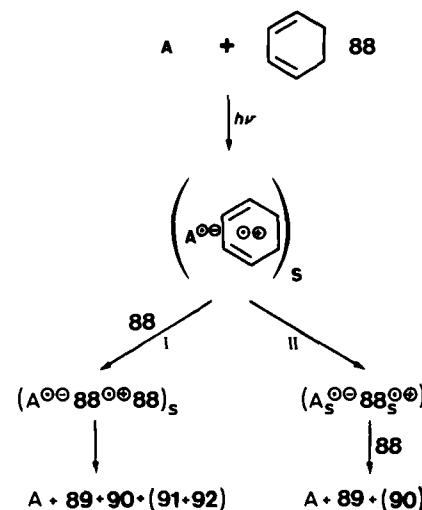


Abb. 37. Dimerisierung von **88** über Kontaktionenpaare (Exciplexe) (I) oder über solvatisierte Radikalionen (II). A: 4 und 93 ( $\text{LiClO}_4$ ), 94; Hauptprodukt: **89**.

fekte sind bei der Dimerisierung von 1-Acetoxy-1,3-cyclohexadien zu den entsprechenden [2+2]- und [4+2]-Addukten noch stärker ausgeprägt. Löschexperimente mit 1,2,4-Trimethoxybenzol (TMB,  $E^{\text{red}}_{1/2} = 0.82$  V gegen Ag/AgNO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>CN<sup>[163]</sup>) und Methanol bestätigen unsere Annahme unterschiedlich solvatisierter Radikalionenpaare: Sowohl TMB als auch Methanol löschen die Reaktion II mit hoher Effizienz und beeinflussen die Reaktion I über Kontaktionenpaare (oder Exciplexe nach Weller, vgl. Abschnitt 2.2) weniger.

Der hier vorgeschlagene Mechanismus für die Dimerisierung von Dienen über einen photochemisch induzierten Ladungstransfer gleicht dem von Farid et al. beschrieb-

nen für die Dimerisierung von 1,1-Diphenylethenen **61**<sup>[144]</sup>. Ob hier – wie Schuster et al. postulieren<sup>[139]</sup> – „Triplex-Zwischenstufen“ auftreten [Gl. (m)], kann derzeit nicht entschieden werden. Die Beteiligung ternärer Komplexe entweder als echte Zwischenstufen oder lediglich als Übergangszustand beobachteten wir auch in einem anderen Zusammenhang<sup>[39]</sup>; sie scheint in der Photochemie von allgemeiner Bedeutung zu sein<sup>[33, 137, 139, 144]</sup>.

Die Stereoselektivität bei radikalkation-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen kann beispielsweise auch durch die Wahl des Acceptors beeinflusst werden (Abb. 38, Tabelle 5). Der Radikalkation-Kettenmechanismus in Gegen-

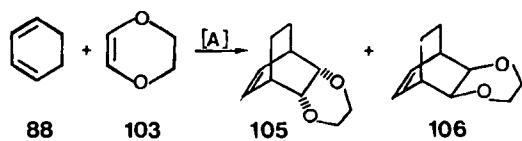


Abb. 38. Diels-Alder-Reaktion zwischen **88** und **103**.

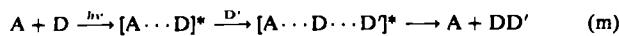
Tabelle 5. Einfluß des Acceptors A auf das Produktverhältnis bei der Reaktion von **88** und **103**.

A	Methode	<b>105</b> : <b>106</b>	Ausbeute [%]
95	$\Delta$	2:1	29% (+ 40% <b>89</b> + <b>90</b> )
94	$h\nu, S_1$	10:1	29% (+ 50% <b>89</b> + <b>90</b> )

wart von **95** zeigt nur eine geringe *endo*-Selektivität zu **105**; verstärkt wird sie durch den photochemischen Elektronenacceptor **94** (unter Singulettbedingungen). Auch hier handelt es sich wahrscheinlich um Elektronentransferprozesse, wie Löschexperimente mit 1,2,4-Trimethoxybenzol, das aufgrund seines niedrigen Oxidationspotentials Radikalkation-Zwischenstufen abfangen kann, insbesondere bei substituierten 1,3-Cyclohexadienen zeigen<sup>[163, 171]</sup>. Unter Triplet-Bedingungen mit Chloranil **4** als Sensibilisator beobachtet man eine geringere *endo*-Selektivität. Ob es sich hierbei um eine Diels-Alder-Reaktion unter Energi transferbedingungen handelt oder ob, wie bei der Cyclohexadien-Dimerisierung, Kontaktionenpaare beteiligt sind (siehe Abb. 37 und zugehörigen Text), ist zur Zeit noch ungeklärt.

Obwohl die radikalkation-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen nach verschiedenen Mechanismen ablaufen können und die Zusammenhänge noch nicht vollständig geklärt sind, bietet die Radikalkation-Katalyse, wie wir gezeigt haben, doch eine neue Möglichkeit, Selektivitäten zu beeinflussen, und macht darüber hinaus thermisch nicht durchführbare Cycloadditionen häufig erst möglich. Beispielsweise gelingt eine Diels-Alder-Reaktion zwischen **88** und **103** (Abb. 38) auch nicht unter Höchstdruckbedingungen<sup>[172]</sup>.

Es sei darüber hinaus auf den Triplex-Mechanismus<sup>[39, 137, 139]</sup> verwiesen, der in Zukunft eine weitere Möglichkeit zur Selektivitätssteuerung bieten könnte: Ein stark polarer Exciplex, der im unpolaren Lösungsmittel nicht in Radikalionen dissoziiert, wird durch ein zweites Donormolekül unter Produktbildung abgefangen [eventuell über ternäre Komplexe als Zwischenstufen, Gl. (m)]. Solche Ex-



oplexe sind durch relativ starke Bindungsenergien (bis ca. 80 kJ mol<sup>-1</sup>), durch einen ausgeprägten CT-Charakter (vgl. Abschnitt 3.1) und durch ein hohes Dipolmoment ausgezeichnet<sup>[33, 39, 175, 176]</sup>. Sie sind häufig strukturiert, wie beispielsweise unsere Studien der Aren-Photochemie gezeigt haben, und beeinflussen den Reaktionsverlauf entscheidend<sup>[43]</sup>. Daher sollte es möglich sein, auch für [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen unterschiedliche diastereomere Wechselwirkungen bei der Exciplexbildung zur Steuerung zu nutzen. Über eine sehr erfolgreiche Anwendung – allerdings bei Reaktionen über CT-Komplexe – berichteten kürzlich Lemaire et al.<sup>[177]</sup>.

Weitere Cycloadditionen von substituierten 1,3-Cyclohexadienen wurden von Bauld et al.<sup>[173]</sup> und Steckhan et al.<sup>[165]</sup> untersucht – darüber hinaus in unserem Laboratorium<sup>[61, 163, 164, 174]</sup> insbesondere im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Substitutionsmuster und Mechanismus einerseits sowie Effizienz und Selektivität andererseits. 1-Acetoxyhexadien **107** dimerisiert mit hoher Effizienz zu den Diels-Alder-Addukten **109** und **110** ( $A = 94 : 47\%$ ;  $A = 4 : 63\%$ ), während das isomere Dien **111** sehr unselektiv reagiert und in geringer Ausbeute ähnlich wie bei einer tripletsensibilisierten Reaktion (Energie transferbedingungen) mehrere Dimere liefert (Abb. 39).

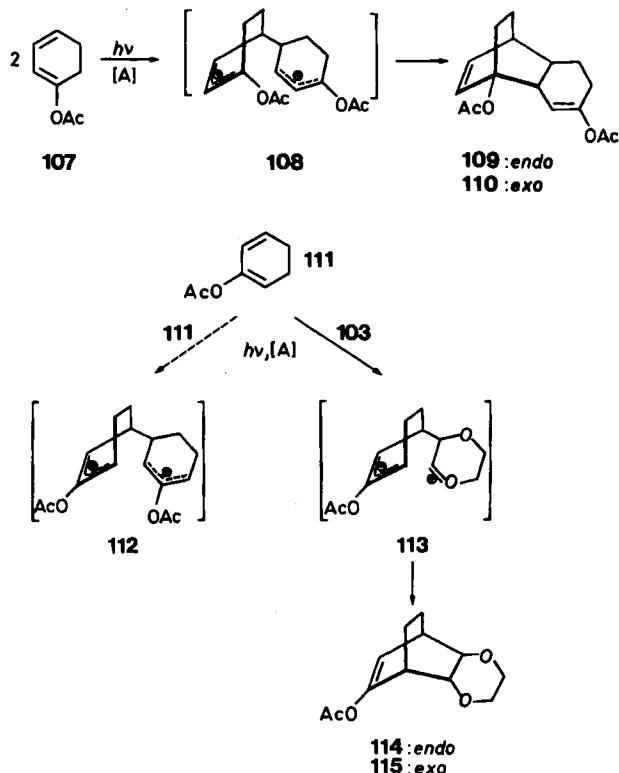


Abb. 39. Dimerisierungen und Cycloadditionen von **107** und **111**. A: 1 ( $\text{LiClO}_4$ ), 4 ( $\text{LiClO}_4$ ), 93 ( $\text{LiClO}_4$ ), 94; Hauptprodukte: **109** bzw. **114**.

Die bei einem mehrstufigen Mechanismus zu erwartenden acyclischen Radikalion-Zwischenstufen werden offenbar weniger durch einen Substituenten in Position 2 ihrer Allyl-Einheiten (**112**), sondern mehr durch einen in Position 1 (**108**) stabilisiert. Daher kann die Cycloaddition von **111** und **103** zu den Diels-Alder-Addukten **114** und **115** (Ausbeute 45%) mit der ineffizienten Dimerisierung von **111** er-

folgreich konkurrieren. Offenbar begünstigt die Carboxoanion-Struktur der Zwischenstufe 113 diese Reaktion.

## 5.2. Reaktionen mit Nucleophilen

Olefin-Radikalkationen können in nucleophilen Lösungsmitteln zu neutralen Produkten abgefangen werden. Dieser Prozeß ist von *Arnold* et al. intensiv untersucht und auch auf das Pendant, die Reaktion von Olefin-Radikalkationen mit Elektrophilen, übertragen worden<sup>[135, 178]</sup> (Abb. 40). Während beispielsweise die durch Elektronentransfer-

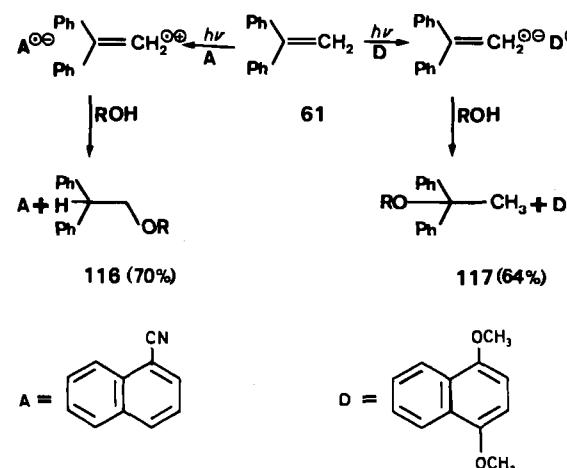


Abb. 40. Reaktionen von photochemisch erzeugten Radikalkationen und -anionen mit Alkoholen.

Sensibilisierung erzeugten Radikalkationen von 61 mit einem Alkohol das anti-Markownikow-Produkt 116 ergeben, reagiert das entsprechende Radikalanion normal zu 117.

Auch andere Lösungsmittel können als Nucleophile mit Olefin-Radikalkationen reagieren; z. B. wird die acyclische Radikalion-Zwischenstufe bei der Dimerisierung von Enolethern durch Acetonitril unter Bildung von Pyridindinerivaten abgefangen<sup>[132]</sup>. Nitromethan wirkt darüber hinaus als Sauerstoffüberträger<sup>[179]</sup>. *Arnold* et al. wendeten schließlich diese Methode auf andere synthetisch interessante Abfangreaktionen von Olefin-Radikalkationen an, beispielsweise bei der photosensibilisierten Cyanidierung von Olefinen<sup>[180]</sup>. Weitere Beispiele finden sich in den Übersichten von *Farid* et al.<sup>[23]</sup> und *Mariano*<sup>[24]</sup>.

Nicht immer sind Versuche, Radikalkationen durch Nucleophile abzufangen, erfolgreich. So fanden wir Unterschiede in der Reaktivität von 1,3-Dioxol-Radikalkationen bei Reaktionen mit  $\text{OH}^\ominus$  und  $\text{HPO}_4^{2\ominus}$  einerseits und Alkoholen andererseits<sup>[51, 181]</sup>. Während die geladenen Nucleophile zum Teil mit den Radikalkationen zu neutralen Addukten reagierten, gelang das mit Alkoholen nicht. Obwohl *Arnold* et al. bei ähnlichen Versuchen erfolgreich waren<sup>[80, 178]</sup> (siehe oben), offenbar also widersprüchliche Ergebnisse vorliegen, besteht doch eine interessante Parallele zwischen unseren Befunden und theoretischen Erwägungen von *Pross*<sup>[182]</sup>, nach denen der direkte Angriff eines Nucleophils auf ein Radikalkation „verboten“, also mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden ist.

## 5.3. Isomerisierungen und Umlagerungen

Da der Doppelbindungscharakter von Olefinen bei den Radikalkationen aufgehoben ist, beobachtet man – ähnlich wie bei den entsprechenden Photoreaktionen über Energietransfer – Isomerisierungen und Umlagerungen. Sehr intensiv wurde in jüngster Zeit die *cis/trans*-Isomerisierung untersucht. Abbildung 41a zeigt zwei Beispiele, die

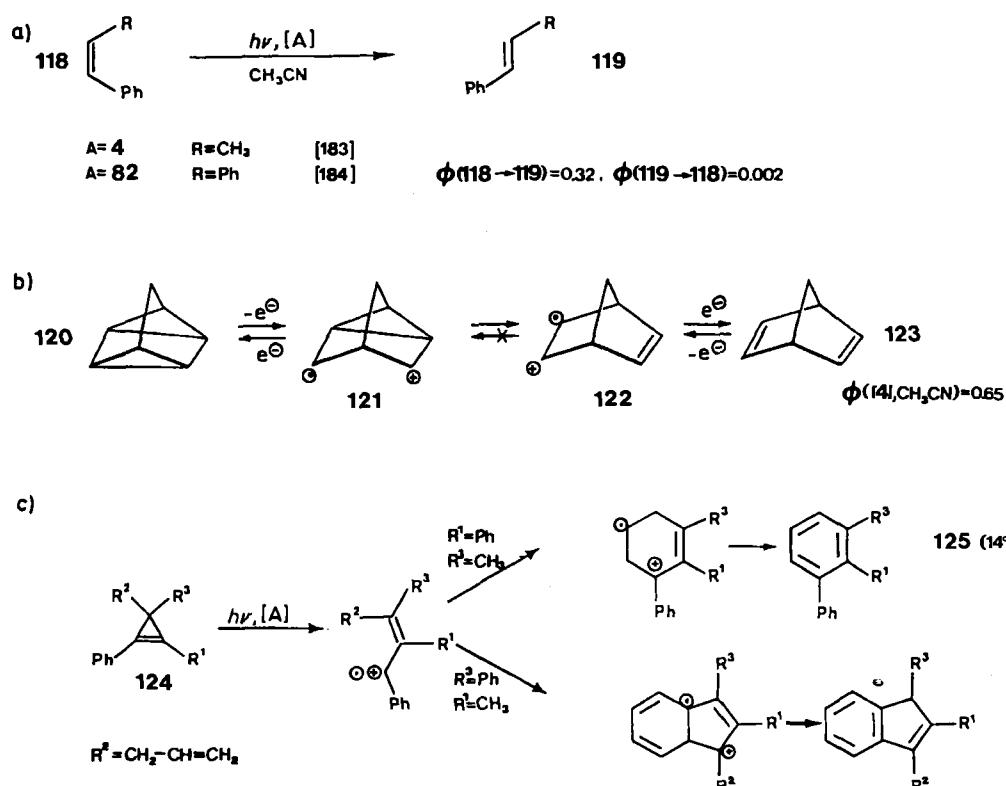
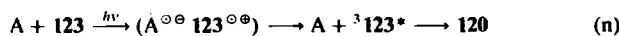


Abb. 41. Radikalkation-katalysierte Isomerisierungen und Umlagerungen von Alkenen ( $\phi$  = Quantenausbeute). a) *cis/trans*-Isomerisierung. b) Valenzisomerisierung. c) Umlagerung.

nach einem Kettenmechanismus ablaufen<sup>[183, 184]</sup>. Lösungsmittelpolarität und Salzzusätze erhöhen die Effizienz dieser Isomerisierungen und bestätigen damit den Mechanismus über solvatisierte Radikalionen<sup>[184]</sup>. Auch hier ist die analoge Reaktion über Olefin-Radikalionen bekannt, die jedoch nach dem Mechanismus der Elektronentransfer-Sensibilisierung abläuft (vgl. II in Abb. 30)<sup>[185]</sup>.

Valenzisomerisierungen über Radikalkationen wurden an Dewar-Benzolen<sup>[186]</sup>, bei intramolekularen Cycloadditionen von „Käfigverbindungen“<sup>[187, 188]</sup> und am Norbornadien (123)/Quadricyclan (120)-System<sup>[189-191]</sup> beobachtet. Gerade letzteres hat grundlegende Bedeutung im Zusammenhang mit der Speicherung von Solarenergie und wurde deshalb intensiv untersucht. Mit CIDNP-Studien<sup>[189, 190]</sup> lassen sich die valenzisomeren Radikalkationen 121 und 122 unterscheiden (Abb. 41b). Die energetisch ungünstige Isomerisierung 123 → 120 kann nur mit starken Elektronenacceptoren erreicht werden. In solch einem Fall dissoziert das Kontaktionenpaar unter Bildung von 123 im Triplettzustand, das dann zu 120 isomerisiert<sup>[190]</sup> [Gl. (n), vgl. auch Abschnitt 5.4].



Zwei Beispiele für Umlagerungen von Cyclopropenderivaten 124 über Radikalkationen, die zu 125 bzw. 126 führen, sind in Abbildung 41c gezeigt<sup>[192]</sup>. Die entsprechenden Energietransferreaktionen liefern dagegen intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddukte (Triplett) oder Indenderivate über intermedial gebildete Carbene (Singulett). Über weitere Umlagerungen an Bicycloprenyl- und an Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten berichten Roth et al.<sup>[193]</sup> bzw. Gassman et al.<sup>[194]</sup>.

#### 5.4. Elektronenrücktransfer unter Triplettbildung

Der Elektronenrücktransfer kann nach Weller<sup>[30]</sup> aus mehreren Zwischenstufen erfolgen. Beispielsweise sollte ein Kontaktionenpaar im Singulettzustand hauptsächlich die Edukte im Singulettzustand (Grundzustand) liefern, es sei denn, der Wechsel des Spinzustands durch Hyperfeinwechselwirkung kann mit der Dissoziation des Radikalionenpaares konkurrieren. Während die Dissoziation schnell abläuft (ns-Bereich), erfolgt der Elektronenrücktransfer über die Rekombination dissoziierter Radikalionen langsam (μs-Bereich) und liefert entsprechend der Zahl der Spinzustände 75% der Edukte im Triplettzustand. Begünstigt wird die Triplettbildung durch Elektronenrücktransfer, wenn die Energie des Radikalionenpaares höher ist als die Triplettenergie eines der Edukte. Über solch ein Beispiel berichteten Farid et al.<sup>[195]</sup> bei elektronentransfer-sensibilisierten Reaktionen von 2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonsäuremethylester. In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich mit 9,10-Anthracendicarbonitril über einen lumineszierenden Exciplex das *exo*-Diels-Alder-Addukt, während in Acetonitril das Cyclopropen über den Elektronenrücktransfer-Triplett-Mechanismus zum *anti*-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>]hexan-Derivat dimerisiert.

Ähnliche Effekte beobachteten auch wir bei den Photoreaktionen von elektronenarmen Arenen mit 1,3-Dioxolen,

bei denen im exergonischen Bereich des Elektronentransfers häufig auch die Dioxol-Dimere gebildet werden<sup>[42]</sup>. Die Lösungsmittelpolarität spielt mitunter eine entscheidende Rolle, da sie die Energie des Radikalionenpaares [Gl. (c) und (d)] anders als die Triplettenergie der Reaktanten stark beeinflusst. Die von Bauld et al.<sup>[196]</sup> bei der Dimerisierung von 1,3-Cyclohexadien 88 und 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien in verschiedenen Lösungsmitteln gemachten Beobachtungen lassen sich vor diesem Hintergrund verstehen. In Dichlormethan ( $\epsilon = 8.9$ ) nimmt der Anteil der Cyclobutane, die nach Bauld über den Triplettreaktionskanal gebildet werden, gegenüber dem in Acetonitril ( $\epsilon = 37.5$ ) drastisch zu. Mitunter können jedoch auch spezifische Wechselwirkungen zwischen den Radikalionen und dem Lösungsmittel die Konkurrenz zwischen Radikalionen- und Triplettkanal beeinflussen<sup>[196]</sup>. Bei diesen Photoreaktionen in Gegenwart von Sensibilisatoren, die zugleich starke Elektronenacceptoren sind, kann jedoch auch die Beteiligung unterschiedlich solvatisierter Radikalionen (CIP oder SSIP) zu der beobachteten Produktverteilung führen (vgl. Abschnitte 5.1.1 und 5.1.2).

#### 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die elektrochemischen Redoxpotentiale und die elektro- nische Anregungsenergie der Reaktanten sowie die Polarität des Reaktionsmediums bestimmen das Ausmaß des Ladungstransfers zwischen Elektronendonor- und Elektronenacceptorverbindungen. Die mit der Weller-Gleichung [Gl. (c)] berechneten freien Bildungsenthalpien der solvensgetrennten Radikalionenpaare haben sich als Kriterium zur Abschätzung des photochemisch induzierten Ladungstransfers bewährt. Im exergonischen Bereich des Elektronentransfers werden nach Lichtanregung von Donor-Acceptor-Systemen bevorzugt solvatisierte Radikalio- nen gebildet (Abb. 42 links). Der auf diese Weise bereits

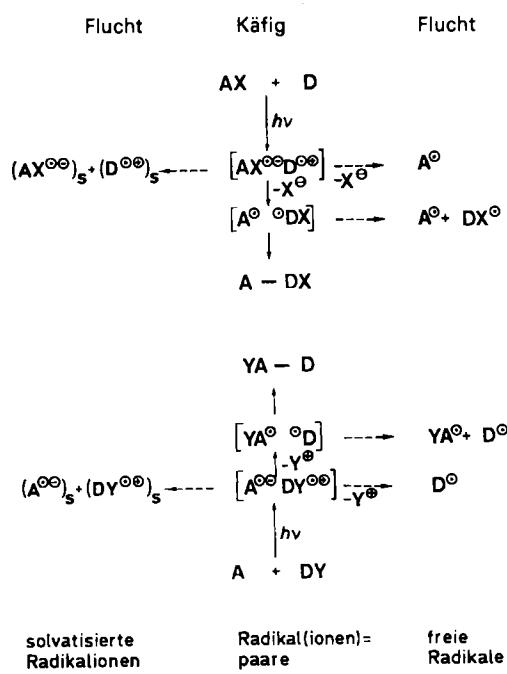


Abb. 42. „Käfig“- und „Flucht“-Prozesse bei photochemischen Elektronen- transferreaktionen zwischen Donor- und Acceptor-molekülen.

eingeschränkte Elektronenrücktransfer kann unter Ausnutzung von Salzeffekten (insbesondere des speziellen Salzeffekts) weiter vermindert werden. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten zur Erzeugung von Radikalionen und zum Studium ihrer Reaktionen. Beispiele aus dem zur Zeit intensiv bearbeiteten Gebiet der radikal-katalysierten Cycloadditionen von Olefinen und Dienen belegen dies eindrucksvoll. Wechselwirkungen mit dem Acceptor-Radikalanion – entweder über unterschiedlich solvatisierte Radikalionenpaare oder nach dem Triplex-Mechanismus –, Einflüsse von Gegenionen und die Beteiligung von Tripletreaktionskanälen können den Reaktionsverlauf, insbesondere auch die Stereoselektivität, stark verändern. Hier und in der Tatsache, daß zahlreiche Reaktionen erst unter den Bedingungen der Radikal-katalyse möglich sind, liegt auch das Synthesepotential dieser neuen Methode.

Eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung des Elektronenrücktransfers bieten die Reaktionen der Acceptor- und Donor-Radikalionen untereinander. In den häufigsten Fällen werden diese Reaktionen durch die heterolytische Abspaltung einer nucleofugen oder elektrofugen Gruppe ausgelöst (Abb. 42 Mitte). Die Rekombination der auf diese Weise gebildeten Radikale schließt den Prozeß ab. Verhindert man diese Rekombination durch die Wahl geeigneter Verbindungen, hat man eine neue Möglichkeit, freie Radikale durch photochemisch induzierten Elektronentransfer zu erzeugen<sup>[197]</sup> (Abb. 42 rechts).

Im endergonischen Bereich können die freien Enthalpien des Elektronentransfers zur Abschätzung des CT-Charakters und zur Bestimmung der Richtung des Ladungstransfers im Exciplex herangezogen werden. Die nach Gleichung (c) berechneten  $\Delta G$ -Werte korrelieren zumindest innerhalb einer Reihe verwandter Verbindungen mit dem Reaktionsverlauf (Abb. 10 und 15). Mit anderen Worten: Der photochemisch induzierte Ladungstransfer hat einen regulierenden Einfluß auf die Reaktionen zwischen Elektronendonor- und Elektronenacceptorverbindungen. Mitunter gelingt es auch hier, durch geeignete Wahl des Reaktionsmediums den Ladungstransfer und damit die Reaktionsselektivität zu beeinflussen.

Zahlreiche Photoreaktionen, bei denen der Ladungstransfer den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußt, konnten in diesem Beitrag nicht behandelt werden. Dazu gehört das umfangreiche Kapitel der Photochemie von Metallkoordinationsverbindungen<sup>[2-6, 22, 198-201]</sup>, und dazu gehören die ausgedehnten Studien zur Solarenergiespeicherung<sup>[5]</sup> (eine jüngere Übersicht wurde beispielsweise von Fendler<sup>[202]</sup> zusammengestellt) sowie eine Reihe weiterer organisch-chemischer Reaktionen<sup>[6, 24]</sup>.

Der Fortschritt in der Photochemie war ohne die wechselseitigen Beziehungen zwischen den einzelnen Disziplinen der Chemie nicht möglich. Das gilt im besonderen für das Studium der Elektronentransferprozesse, die in vielen Bereichen der Chemie eine entscheidende Rolle spielen, sei es in biologischen, anorganischen oder organischen Systemen, bei thermischen Prozessen oder bei der Anregung mit Licht. Die in den letzten Jahren sprunghaft gestiegene Zahl von Veröffentlichungen, die sich mit Elektronentransferprozessen befassen, ist weniger als ein Zeichen für eine kurzlebige Modeerscheinung, sondern mehr als ein Indiz für die gewachsene Aufmerksamkeit des Chemikers

gegenüber dieser Fragestellung zu werten. Die Entwicklung verfeinerter Analysenmethoden, die Erforschung so grundlegender Fragen wie der Anwendbarkeit der Marcus-Theorie oder von Wellers empirischer Beziehung auf die Kinetik des Elektronentransfers und die Synthesebemühungen der präparativ orientierten Chemiker werden diesem Gebiet auch in Zukunft wichtige Impulse geben.

*Die hier referierten eigenen Arbeiten waren nur durch den engagierten Einsatz meiner Mitarbeiter Karl Buchkremer, Christel Dittmer, Dr. Joachim Gersdorf, Jürgen Mertes, Gisela Trampe und Gabi Weber sowie durch die sehr gute Kooperation mit Kollegen aus anderen Bereichen möglich. Ein besonderer Dank gilt H. Görner und S. Steenken (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr) für die Hilfe bei den grundlegenden transientenanalytischen Studien und Dr. J. R. Rumsink (Technische Hochschule Aachen) für seine Hilfe bei den NMR-Analysen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die großzügige Unterstützung gedankt sowie den Firmen Bayer und BASF für Materialspenden.*

Eingegangen am 2. Dezember 1986,  
ergänzte Fassung am 11. Mai 1987 [A 632]

- [1] L. Eberson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 18 (1982) 79.
- [2] H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329.
- [3] S. J. Lippard (Hrsg.), *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 141, 273, 389, 441; *ibid.* 32 (1984) 443.
- [4] N. Sutin, *J. Photochem.* 10 (1979) 19.
- [5] M. Grätzel (Hrsg.): *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press, New York 1983.
- [6] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* 86 (1986) 401.
- [7] H. Leonhardt, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67 (1963) 791.
- [8] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15 (1964) 155.
- [9] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 557.
- [10] N. Mataga, M. Mitiga, T. Nishimura, *J. Mol. Struct.* 47 (1978) 199.
- [11] J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 252.
- [12] N. J. Turro, *Tetrahedron* 38 (1982) 809.
- [13] J. F. Rabbeck: *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics. Part 2*, Wiley, New York 1982, S. 822ff.
- [14] N. Mataga, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1255.
- [15] J. D. Simon, K. S. Peters, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 277.
- [16] E. F. Hilinski, P. M. Rentzepis, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 224.
- [17] H. D. Roth in L. T. Muus (Hrsg.): *Chemically Induced Magnetic Polarisation*, Reidel, Dordrecht 1977, S. 39.
- [18] G. L. Closs, R. J. Miller, O. D. Redwine, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 196.
- [19] N. J. Turro, *J. Photochem.* 25 (1984) 69.
- [20] P. J. Hore, C. G. Joslin, K. A. McLauchlan, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 29.
- [21] J. Terner, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 331.
- [22] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.* 83 (1983) 425.
- [23] S. L. Mattes, S. Farid in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry. Vol. 6*, Dekker, New York 1983, S. 233ff.
- [24] P. S. Mariano in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum, New York 1984, S. 145-257.
- [25] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA 1978.
- [26] J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.
- [27] D. Rehm, A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 69 (1970) 183.
- [28] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* 8 (1970) 259.
- [29] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 133 (1982) 93.
- [30] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 130 (1982) 129; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1885.
- [31] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3047.
- [32] A. Weller in M. Gordon, W. R. Ware (Hrsg.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, S. 23ff.
- [33] H. Beens, H. Knibbe, A. Weller, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1183; H. Beens, A. Weller, *Phys. Chem. Lett.* 2 (1968) 140.
- [34] H. Masuhara, N. Mataga, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 312.

- [35] F. D. Lewis, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 152.
- [36] R. A. Caldwell, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 45.
- [37] S. L. Mattes, S. Farid, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 80.
- [38] J. Mattay, H. Leismann, H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* 112 (1979) 577; *Mol. Photochem.* 9 (1979) 119.
- [39] H. Leismann, J. Mattay, H.-D. Scharf, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3985.
- [40] J. Mattay, J. Gersdorf, H. Leismann, S. Steenken, *Angew. Chem.* 96 (1984) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 249.
- [41] J. Mattay, J. Runsink, J. Gersdorf, T. Rumbach, C. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2557; *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 442.
- [42] J. Mattay, *Tetrahedron* 41 (1985) 2393, 2405.
- [43] J. Mattay, *J. Photochem.* 37 (1987) 167.
- [44] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1203.
- [45] J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* 120 (1987) 307.
- [46] H. Leismann, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4265.
- [47] R. A. Caldwell, L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2994.
- [48] G. Schmitt, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1986.
- [49] J. Mattay, J. Gersdorf, U. Freudenberg, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 817.
- [50] J. Mattay, J. Gersdorf, J. Mertes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1088.
- [51] J. Mattay, G. Trampe, S. Steenken, *Proc. 11th IUPAC-Symp. Photochem.* (Lissabon 1986), S. 114–115.
- [52] J. H. Fendler: *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York 1982; *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 1, S. 25.
- [53] M. Gräzel, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2369.
- [54] H. Gerischer, J. J. Katz (Hrsg.): *Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry Systems* (Life Sci. Res. Rep. 12), Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [55] Y. Taniguchi, Y. Nishina, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 764.
- [56] L. Reichardt: *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; *Angew. Chem.* 77 (1965) 30; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 29; *ibid.* 91 (1979) 119 bzw. 18 (1979) 98.
- [57] M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, 2, Wiley, New York 1974.
- [58] N. Hirota, S. J. Weissmann, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2538; N. Hirota in E. T. Kaiser, L. Kevan (Hrsg.): *Radical Ions*, Wiley, New York 1968, S. 35.
- [59] K. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7846.
- [60] J. Gersdorf, J. Mattay, *J. Photochem.* 28 (1985) 405.
- [61] J. Mattay, G. Trampe, J. Mertes, J. Gersdorf, *Proc. 11th IUPAC-Symp. Photochem.* (Lissabon 1986), S. 209–210.
- [62] L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A. Taylor, *J. Chem. Soc.* 1940, 979.
- [63] A. H. Fainberg, S. J. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2767.
- [64] J. Mattay, J. Gersdorf, H. Görner, *Proc. 10th IUPAC-Symp. Photochem.* (Interlaken, Schweiz 1984), S. 153–154.
- [65] J. Gersdorf, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1985.
- [66] J. L. Goodman, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6459.
- [67] B. E. Goodson, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7254.
- [68] B. E. Goodson, G. B. Schuster, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3123.
- [69] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7880.
- [70] D. E. Ayer, G. H. Büchi, US-Pat. 2805242 (1957), du Pont de Nemours; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 2904a.
- [71] H. J. F. Angus, D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1959, 326; *J. Chem. Soc.* 1960, 4791.
- [72] G. O. Schenck, R. Steinmetz, *Tetrahedron Lett.* 1960, 1.
- [73] E. Grovenstein, D. V. Rao, J. W. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1705.
- [74] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. H. Orger, *Chem. Commun.* 1966, 512.
- [75] K. E. Wilzbach, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2066.
- [76] A. Gilbert in D. Bryce-Smith (Hrsg.): *Photochemistry (Spec. Period. Rep. Photochem.) I–II* (1970–1986), The Royal Society of Chemistry, London.
- [77] J. Mattay, J. Runsink, R. Hertel, J. Kalbe, I. Schewe, *J. Photochem.* 37 (1987) 335.
- [78] J. J. McCullough, R. C. Miller, D. Fung, W. S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5942.
- [79] J. J. McCullough, R. C. Miller, W. S. Wu, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 2909.
- [80] D. R. Arnold, P. C. Wong, A. J. Maroulis, T. S. Cameron, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2609.
- [81] A. Yoshino, K. Yamasaki, T. Yonezawa, M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 735.
- [82] A. Albini, E. Fasani, R. Oberti, *Tetrahedron* 38 (1982) 1027.
- [83] F. D. Lewis, R. J. DeVoe, *Tetrahedron* 38 (1982) 1069.
- [84] K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 461.
- [85] K. Mizuno, K. Terasaka, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5819.
- [86] A. Albini, E. Fasani, M. Mella, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4119.
- [87] A. Albini, E. Fasani, A. Sulpizio, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3562.
- [88] M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2352.
- [89] F. D. Lewis, T. I. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1751.
- [90] R. M. Bowman, T. R. Chamberlain, C. W. Huang, J. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 692.
- [91] T. Miyamoto, T. Mori, Y. Odaira, *Chem. Commun.* 1970, 1598.
- [92] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, E. F. Hilinski, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1126.
- [93] E. F. Hilinski, J. M. Masnovi, J. K. Kochi, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8071.
- [94] J. M. Masnovi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5245; *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 105 (1986) 286.
- [95] G. Briegleb: *Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe*, Springer, Berlin 1961.
- [96] S. Sankararaman, J. K. Kochi, *Recl. J. R. Neth. Chem. Soc.* 105 (1986) 278.
- [97] D. P. Kjell, R. S. Sheridan, *J. Photochem.* 28 (1985) 205.
- [98] R. J. Sundberg in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 6, Dekker, New York 1983, S. 121–176.
- [99] P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.* 66 (1976) 1.
- [100] G. Jones II in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 5, Dekker, New York 1981, S. 1–122.
- [101] M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 213.
- [102] H.-D. Scharf, H. Herzog, R. Pelzer, unveröffentlicht.
- [103] J. Mattay, J. Runsink, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2815.
- [104] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7727. Wir danken P. J. Wagner für einen Vorabdruck dieser Arbeit.
- [105] S. G. Cohen, R. J. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3471.
- [106] S. G. Cohen, A. Parola, G. H. Parsons, *Chem. Rev.* 73 (1973) 141.
- [107] D. Seebach, H. Daum, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2795.
- [108] J. D. Simon, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6403; *ibid.* 105 (1983) 4875.
- [109] L. M. Bruce in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York 1974, S. 465–538.
- [110] K. Maruyama, T. Otsuki, S. Tai, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 52.
- [111] J. D. Coyle, *Chem. Rev.* 78 (1978) 97.
- [112] Y. Kanaoka, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 407.
- [113] P. H. Mazzocchi in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 5, Dekker, New York 1981, S. 421–471.
- [114] J. D. Coyle in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum, New York 1984, S. 259–284.
- [115] P. H. Mazzocchi, S. Minamikawa, P. Wilson, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2681.
- [116] P. H. Mazzocchi, P. Wilson, F. Khachik, L. Klingler, S. Minamikawa, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2981.
- [117] P. H. Mazzocchi, G. Fritz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5362.
- [118] K. Maruyama, T. Ogawa, Y. Kubo, T. Araki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1985, 2025.
- [119] M. Machida, K. Oda, Y. Kanaoka, *Tetrahedron* 41 (1985) 4995.
- [120] P. S. Mariano, *Tetrahedron* 39 (1983) 3845; *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 130.
- [121] P. S. Mariano, J. Stavino, E. Bay, *Tetrahedron* 37 (1981) 3385.
- [122] H. Böhme, H. G. Viehe: *Imminium Salts in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1976.
- [123] W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 41 (1985) 4367.
- [124] S. D. Larsen, P. A. Grieco, W. F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3512, zit. Lit.
- [125] K. Ohga, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 213.
- [126] G. Dai-Ho, A. J. Y. Lan, P. S. Mariano, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5867.
- [127] L. P. Ellinger, *Polymer* 5 (1964) 599.
- [128] A. Ledwith in M. Gordon, W. R. Ware (Hrsg.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, S. 209–245.
- [129] A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 133.
- [130] S. Farid, S. E. Hartman, T. R. Evans in M. Gordon, W. R. Ware (Hrsg.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, S. 327–343.
- [131] S. Kuwata, Y. Shigemitsu, Y. Odaira, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3803.
- [132] T. R. Evans, R. W. Wake, O. Jaenicke in M. Gordon, W. R. Ware (Hrsg.): *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, S. 345–358.
- [133] T. Asanuma, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 53, 56, 608.
- [134] M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2889.
- [135] R. A. Neunteufel, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4080.
- [136] T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4499.
- [137] C. Pac, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 1249.
- [138] A. Albini, *Synthesis* 1981, 249.
- [139] G. C. Calhoun, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8021.
- [140] N. L. Bauld, R. Pabon, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 633.
- [141] T. Asanuma, T. Gotoh, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 485.
- [142] T. Gotoh, M. Kato, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 90.

- [143] S. Tazuke, N. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 515.
- [144] S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7356.
- [145] K. Mizuno, R. Kaji, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* 1977, 1027.
- [146] K. Mizuno, H. Ueda, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* 1981, 1237.
- [147] K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 361.
- [148] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.
- [149] I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [150] J. W. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.* 92 (1980) 887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 841.
- [151] W. J. le Noble, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 152.
- [152] K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* 1985, 1, 999.
- [153] P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4436.
- [154] H. Wollweber in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band V/1c, Thieme, Stuttgart 1970, S. 1092.
- [155] P. Welzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 979.
- [156] D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7816.
- [157] P. A. Grieco, P. Galatsis, R. F. Spohn, *Tetrahedron* 42 (1986) 2847.
- [158] K. Mizuno, R. Kaji, H. Okada, Y. Otsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 594.
- [159] D. J. Beleville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 718.
- [160] N. L. Bauld, D. J. Beleville, R. Pabon, R. Chelsky, G. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2378.
- [161] C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Saphic, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 652.
- [162] J. Mattay, J. Gersdorf, J. Mertes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1088.
- [163] G. Trampe, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1987.
- [164] J. Mattay, J. Gersdorf, G. Trampe, *Chemiedozententagung* (Aachen 1985), Referateband S. 42; 20. *GDCh-Hauptversammlung* (Heidelberg 1985), Referateband S. 111.
- [165] J. Micoch, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 97 (1985) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 412.
- [166] D. Valentine, N. J. Turro, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5202.
- [167] a) G. O. Schenck, S. P. Mannsfeld, G. Schomburg, C. H. Krauch, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 18; b) R. Schutte, G. R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3715; c) T. L. Palmer, D. G. Whitten, G. S. Hammond, *ibid.* 92 (1970) 2861.
- [168] F.-G. Klärner, B. M. J. Dogan, O. Ermer, W. von E. Doering, M. P. Cohen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 108.
- [169] G. S. Groenewald, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6569.
- [170] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, C. J. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6098.
- [171] J. Mertes, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen 1986.
- [172] J. Mattay, G. Trampe, F.-G. Klärner, unveröffentlicht.
- [173] R. A. Pabon, D. J. Beleville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5158.
- [174] G. Trampe, J. Mattay, 2nd *Postgraduate Symp. Photochem.* (Mülheim a. d. Ruhr 1986), Referateband S. 34-35.
- [175] G. Schmidt, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1986.
- [176] W. Baumann, H. Bischof, J. C. Frohling, *J. Lumin.* 24/25 (1981) 555.
- [177] M. Lemaire, A. Guy, D. Imbert, J.-P. Guette, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 741.
- [178] A. J. Maroulis, D. R. Arnold, *Synthesis* 1979, 819.
- [179] S. L. Mattes, S. Farid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 126.
- [180] A. J. Maroulis, Y. Shijemitsu, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 535.
- [181] G. Weber, R. Runsink, J. Mattay, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, im Druck.
- [182] A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3537.
- [183] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1898; *ibid.* 102 (1980) 4303.
- [184] F. D. Lewis, J. R. Petisce, J. D. Oxman, M. J. Nepras, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 203.
- [185] G. A. Lee, S. H. Israel, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4557.
- [186] T. R. Evans, R. W. Wake, M. M. Sifain, *Tetrahedron Lett.* 1973, 701.
- [187] G. Jones II, W. G. Becker, S. H. Chiang, *J. Photochem.* 19 (1982) 245.
- [188] K. Okada, K. Hisamitsu, T. Miyashi, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 974.
- [189] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, G. Jones II, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1246.
- [190] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7210.
- [191] G. Jones II, S. H. Chiang, W. G. Becker, A. J. Welch, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2805.
- [192] A. Padwa, C. S. Chou, W. F. Rieker, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4555.
- [193] C. J. Abelt, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3840.
- [194] P. G. Gassman, B. A. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4227.
- [195] K. A. Brown-Wensley, S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4162.
- [196] D. W. Reynolds, N. L. Bauld, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2539.
- [197] D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1191.
- [198] M. Chanon, M. L. Tobe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 27; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 1.
- [199] L. G. Vanquickenborne, A. Ceulemans, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 157.
- [200] M. A. Fox, *Adv. Photochem.* 13 (1986) 237.
- [201] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [202] J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2730.