

Substanz ist identisch mit **5a** (siehe unten). Das Filtrat wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand zuerst aus THF/Ether umgefällt, dann aus einer konzentrierten THF-Lösung bei -78°C ausgefroren. Es resultieren 260 mg (37%) eines dunkelroten Pulvers mit Schmelzbereich $176\text{--}180^{\circ}\text{C}$, das laue Analyse 2 mol THF enthält. IR(KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1989$ vs, 1966 s, ($\text{v}(\text{CO}_{\text{term}})$), 1802 vs, br ($\text{v}(\text{CO}_{\text{Brücke}})$), 1727 s ($\text{v}(\text{C}=\text{O})$), 1685 s, br ($\text{v}(\text{CN})$); MS (80 eV, Einlaßtemperatur 150°C): m/z 788 (5%) [M^+], 760(4), 732(2), 704(3) [$M^+ - n\text{CO}$, $n=1\text{--}3$], 436(8), 408(4), 380(11) [$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_n\text{CNR}^+]$, $n=3\text{--}1$], 268(12) [$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\text{CN}^+]$, 242(33) [$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2^+]$], 186(100) [$[\text{FeCp}_2^+]$].

5a: Eine kräftig gerührte Lösung von 1.00 g (1.80 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{CN})\text{Cp}_2(\text{CO})_3]$ in 40 mL Tetrahydrofuran wird bei -60°C mit 185 mg (0.90 mmol) Phthaloyldichlorid in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt, worauf sie sich innerhalb weniger min von Grün nach Dunkelrot verfärbt. Man läuft auf Raumtemp. kommen und röhrt noch 4 h, entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in Aceton auf und filtriert. Auf Zugabe von wenig Ether scheidet sich zunächst ein fast weißes Produkt ab, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe als Phthalimidnatrium identifiziert wird. Weiterer Etherzusatz führt zur Ausfällung von dunkelrotem **5a** (770 mg, 59% Ausbeute; $\text{Fp} = 210^{\circ}\text{C}$ (Zers.)), das aus Aceton/n-Hexan umkristallisiert wird. IR(Tetrahydrofuran): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2001$ vs, 1964 s ($\text{v}(\text{CO}_{\text{term}})$), 1826 s ($\text{v}(\text{CO}_{\text{Brücke}})$), 1777 vs, br ($\text{v}(\text{C}=\text{N}=\text{C})$); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3OD , 25°C): $\delta = 5.52, 5.25$ (je s; Cp); Positiv-Ionen FAB-MS (DMSO/Glycin/Xenon/ 5×10^{-5} Torr): m/z 690 (19%) [M^+], 662(6), 634(29), 606(9), 578(11), 550(17), 522(8) [$M^+ - n\text{CO}$, $n=1\text{--}6$], 513(7), 485(10), 457(14), 429(20), 401(8) [$[\text{Fe}_3\text{Cp}_3(\text{CNC})(\text{CO})_3^+]$, $n=4\text{--}0$], 324(43) [$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CN})(\text{CO})_2^+]$], 268(21) [$[\text{Fe}_2\text{Cp}_2\text{CN}^+]$], 186(100) [$[\text{FeCp}_2^+]$], 147(22) [$[\text{FeCpCN}^+]$].

Die Komplexe **5b**–**5e** wurden aus **5a** durch Anionenaustausch mit den entsprechenden Alkalimetallsalzen in Methanol hergestellt. **5e:** Ziegelrote Rhomben, $\text{Fp} = 240^{\circ}\text{C}$ (Zers.). IR(CH_3Cl_2): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2011$ vs, 1983 s ($\text{v}(\text{CO}_{\text{term}})$), 1834 s ($\text{v}(\text{CO}_{\text{Brücke}})$), 1774 vs, br ($\text{v}(\text{C}=\text{N}=\text{C})$), 1600 m, 1549 m ($\text{v}(\text{Ph})$); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.32\text{--}6.78$ (m, 20 H; Ph), 5.61, 5.29 (je s, 20 H; Cp); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 261.3$ ($\text{C}=\text{N}=\text{C}$), 259.6 ($\text{CO}_{\text{Brücke}}$), 210.8, 209.9 (CO_{term}), 135.5, 125.2, 121.4 (Ph), 90.3, 89.7 (Cp).

Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Fe, N).

Eingegangen am 5. Dezember 1991 [Z 5058]

- [1] W. P. Fehlhammer, A. Schröder, F. Schoder, J. Fuchs, A. Völk, B. Boyadjiev, S. Schrölkamp, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 181–191.
- [2] a) W. P. Fehlhammer, F. Schoder, G. Beck, K. H. Trylus, unveröffentlichte Ergebnisse; b) W. P. Fehlhammer, A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1992**, im Druck.
- [3] Kristallographische Daten von **5e**: Dunkelrote Rhomben aus Aceton/n-Hexan (-25°C). Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 23.351(2)$, $b = 10.822(1)$, $c = 17.526(2)$ Å, $V = 4428.9$ Å 3 , $Z = 4$; STOE-Vierkreis-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $4^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$, ω -Scan; gemessene Reflexe 4252, davon 3105 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 622 verfeinerte Parameter; Strukturlösung mit direkten Methoden. Einige Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, jedoch nicht mitverfeinert. $R = 0.059$ ($R_w = 0.039$). Verwendete Programme: X-ray 76, Multan-77, DIFABS, Schakal-88. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56039, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] a) M. Al-Talib, I. Jibril, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3365–3373; b) R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, *ibid.* **1985**, *118*, 643–652.
- [5] F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 87–101.
- [6] G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391–1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344–1347.
- [7] Allerdings sind die Li-C-Bindungen in $\text{Li}_2\text{C}=\text{N}=\text{CLi}_2^+$ (D_{2d} ; E_{tot} (MP2/6-31G*//6-31G*, Lit. [8]) = -160.21516 Hartree) als weitgehend ionisch aufzufassen, wofür auch die um nur 1.8 kcal mol $^{-1}$ energiereichere planare D_{2h} -Struktur spricht. Sie stellt nach der 3-21G-Frequenzanalyse den Übergangszustand der Cumulenrotation dar (vgl. jedoch D_{2h} $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2^+$: $E_{\text{rel}} = 76.4(1)$ kcal mol $^{-1}$). Die Fe-C-Bindungen in **5** sind dagegen sehr viel kovalenter, d. h. die Komplexe **5** gleichen strukturell eher $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2^+$. Ein weiterer Übergangszustand mit Tetralithio-2-azaaallylum-Struktur (C_{2v} ; $E_{\text{rel}} = 25.0$ kcal mol $^{-1}$) und zwei verbreckenden Lithiumatomen zwischen den Kohlenstoffatomen ist deutlich energiereicher.
- [8] J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople, L. R. Kahn, *GAUSSIAN 82*, Carnegie Mellon University, **1984**.
- [9] E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971–2978.
- [10] Terminal koordinierte Isocyanid-Liganden weisen dagegen CN-Bindungslängen um 1.14 Å auf. Für den terminalen *Acyl*isocyanid-Liganden in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{4\text{-CNC(O)C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\}]$ wurde ein Wert von 1.167(10) Å bestimmt: A. Schröder, W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [11] L. Busetto, L. Carlucci, V. Zanotti, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 243–250.

- [12] In Anbetracht des in *N*-Methylcarbonsäureamiden (Lit. [4b]) und μ -Iminoacyl-isocyanidileisen-Komplexen (A. Schröder, W. Sperber, J. Fuchs, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, im Druck) bevorzugt am Sauerstoffatom bzw. am Iminoacyl-Stickstoffatom erfolgenden elektrophilen Angriffen ist jedoch auch eine *intramolekulare* *O*-Acylierung zu diskutieren.
- [13] H. R. Keable, M. Kilner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 153–158.
- [14] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 857–871.
- [15] A. Ceriotti, P. Chini, G. Longoni, G. Piro, *Gazz. Chim. Ital.* **1982**, *112*, 353.
- [16] J. W. Kolis, E. M. Holt, M. A. Drezdzon, K. H. Whitmire, D. F. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6134–6135.

- [17] Dagegen wird die CN-Bindung des isoelektronischen CN^- und verwandter CN-Verbindungen (HCN, NCCN, RCN) auf Metallocerflächen überraschend *nicht* gespalten: M. E. Kordes, W. Feng, W. Stenzel, M. Weaver, H. Conrad, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, *44*, 149–162; J. S. Somers, M. E. Kordes, R. Hemmen, T. Lindner, H. Conrad, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **1988**, *198*, 400–412. Methylisocyanid scheint eher zu isomerisieren: C. M. Friend, J. Stein, E. L. Muettteries, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 767–772. An Clustern lassen sich Nitrile wie Isocyanide jedoch stufenweise bis zum Amin oder Ammoniak hydrieren, siehe beispielsweise M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *ibid.* **1979**, *101*, 7238–7244 und 7255–7259; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 362–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 381; D. E. Coons, J. C. V. Laurie, R. C. Haltiwanger, M. Rakowski DuBois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 283–285; R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 67–72.
- [18] Übersichtsartikel: D. Shriner, M. J. Sailor, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 374–379.

Photodimerisierungen von Zimtsäure im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie **

Von Gerd Kaupp*

Die noch sehr junge Kraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM, auch für Kraftmikroskop)^[1] rastert Oberflächen mit atomaren Spitzen bis hin zu atomarer Auflösung. AFM bildet van-der-Waals-Kräfte oder Konturen konstanter van-der-Waals-Kräfte ab. Dieses hochempfindliche Oberflächenabbildungsverfahren ist gut zur Untersuchung organischer Festkörperreaktionen geeignet. Ein wichtiges Teilgebiet ist die Photochemie organischer Kristalle^[2]. Die Anwendung der AFM verspricht neue Einblicke und diese sind bei topochemisch erlaubten Photoreaktionen dringend erforderlich, denn die so bezeichneten Umsetzungen verlaufen in der Regel *nicht* topotaktisch. Außerdem gibt es formale Mehrprodukte-Topochemie^[3] sowie zahlreiche Ausnahmen zur Topochemie^[4, 5]. Schließlich wird die Bildung neuer kristalliner oder amorpher Phasen von der Topochemie auch beim „Prinzip der Reaktionshöhlung“ (reaction cavity principle)^[4] traditionell *nicht* mitbehandelt, sondern es werden ohne Nachweis bis zu hohen Umsätzen (z.B. 50%) feste Lösungen vermutet^[4]. Da AFM-Studien an Gas/Festkörper-Reaktionen bereits sechs grundlegende Mechanismen für Festphasenumwandlungen ergaben (Bildung von flachen Dekken, Vulkanen, Kratern, Schollen, Tälern/Hohenrücken und fortschreitenden Zonen)^[6], lag es nahe, die Neubildung der kristallinen Phasen^[7] bei den klassischen Reaktionen der Topochemie zu untersuchen. Dies sind die Photolysen von α -trans-Zimtsäure α -1 zu α -Truxillsäure 2 und von β -trans-Zimtsäure β -1 zu β -Truxinsäure 3^[7]. Wir berichten hier über unsere AFM-Beobachtungen, welche Oberflächenreaktionen mit erheblichen anisotropen Materialtransporten bei den Phasenneubildungen belegen, obwohl gerade hier immer mini-

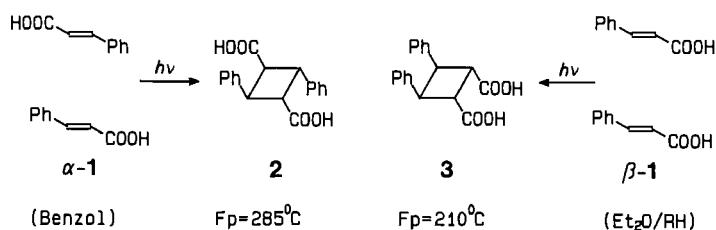
[*] Prof. Dr. G. Kaupp

FB 9 – Organische Chemie I der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Schering AG, der L.O.T. GmbH sowie Digital Instruments gefördert. Prof. Dr. W. Rammensee und J. Schreuer, Universität Köln, danken ich für die Flächenindizierungen.

male atomare und molekulare Bewegungen postuliert wurden^[2a, 7].

Werden Einkristalle von α -1 mit glatten, glänzenden (010)-Flächen belichtet ($\lambda > 300$ nm), so entsteht nicht nur α -Truxillsäure **2**^[7], sondern bei 0–70 °C mit 2–3% Anteil auch ein noch unbekanntes Nebenprodukt^[8], jedoch kein Benzaldehyd und keine (Z)-Zimtsäure. Aus β -1 entsteht β -Truxinsäure **3** als weit überwiegendes Hauptprodukt. Unter bestmöglichster Kontrolle der Phasenreinheit von β -1 wird bei Kühlung auf 20 °C (β -1 → α -1-Umwandlung > 45 °C) mit Sonnenlicht ein 96:4-Verhältnis von **3** und **2** erhalten^[7]. Wir können mit unseren Oberflächenphotolyse bei 0–20 °C bestätigen, daß neben **3** und wenig **2** kein weiteres Dimer aus β -1 gebildet wird. Spuren von (Z)-Zimtsäure entstehen erst bei fortgeschritten Reaktion (0.75% bei 50% Umsatz), und wieder ist kein Benzaldehyd nachweisbar. Die Photolysen sind also hochselektiv und Störungen durch Nebenprodukte weitestgehend ausgeschlossen.



Werden die jeweils größten Flächen der Kristalle möglichst horizontal (<10° Abweichung) im AFM einjustiert, so läßt sich der Verlauf der Reaktion, der mit einer Phasenumwandlung einhergeht, bei sehr geringem Umsatz direkt durch Abtasten der van-der-Waals-Oberfläche bestimmen^[8]. Die (010)-Oberfläche der Einkristalle von α -1 ist sehr flach (Abb. 1a). Man erkennt einige Stufen und Hügel geringer Höhe (<40 nm). Die Hügel wachsen an der Luft in 3d bis zur dreifachen Höhe und sind vermutlich hydratisiertes 1

(siehe unten). Bei Belichtung (1 min) der frischen Oberfläche findet entgegen früheren Vermutungen^[7, 9] eine gerichtete Oberflächenreaktion statt (Abb. 1b, c). Es bildet sich eine flache Decke auf der Oberfläche. Diese ist durch parallele Rinnen in Zonen aufgetrennt, welche die *c*-Achse unter einem Winkel von etwa 45° schneiden. Die vermutlich eine Dicke zunahme nach der Photoreaktion ausgleichenden Gräben (Dicke der Kristalle nach einer Röntgenstrukturanalyse: α -1:1.242^[7]; 2:1.35 g cm⁻³^[19]) haben Abstände zwischen 1600 und 3200 nm. Es findet also ein horizontaler Materialtransport statt, während sich die neue kristalline^[7] Phase bildet. Nach der Grabentiefe zu urteilen (Abb. 1b, c), beträgt die Dicke der neuen Phase etwa 100 nm; das entspricht ungefähr 300 Moleküllagen und der anfänglichen Eindringtiefe des 313 nm-Lichts, welches unter den Reaktionsbedingungen ganz überwiegend anregt^[8].

Senkrecht zu den Hauptrinnen beginnen sich, ausgehend von diesen, eisschollenartige Aufschreibungen zu bilden (vertikale Stofftransportkomponente) (Abb. 1b, c), die sich bei fortgesetzter Photolyse (10 min, getrennter Versuch) zu geschichteten Platten mit etwa 100 nm Dicke auswachsen (Abb. 1d). Jedoch ist der Kristall dann trübe, mit Rissen parallel zu den anfänglichen Gräben durchsetzt und nur noch an wenigen Stellen mit dem AFM zu rastern^[2b]. Die eindeutig gerichteten Transportvorgänge sind mit dem topochemischen Prinzip der Reaktionshöhlung^[4] schwerlich deutbar und wurden auf dieser Grundlage nicht erwartet.

Die Abbildungen 1b–d sind nicht durch Produkthydratierung verfälscht. Abbildung 1e zeigt, daß nach 3 h Lufteinwirkung auf die Probe der Abbildung 1b, c in geringem Umfang Hydratisierung eintritt^[10]. Dabei werden vulkanartig^[2b, 6] Hügel bis zu einer Höhe von 100 nm (Gas/Festkörper-Reaktion^[11]) gebildet. Auch nach 3 h läßt sich das feste – nach den Pulveraufnahmen in Lit.^[7] kristalline – Material unter dem Stereomikroskop parallel zur Hauptfläche mit einer Nadel abschaben.

Bei β -1 läßt sich sowohl die Hauptfläche (100), als auch die ungefähr halb so breite Seitenfläche (010) mit dem AFM studieren. Wie Abbildung 2a und 3a zeigen, gibt es beträchtliche Unterschiede. Die Hauptfläche ist wenig rau (Abb. 2a), die schmalen Flächen hingegen haben eine Schollenstruktur (Abb. 3a). Sowohl an der Luft als auch im Hochvakuum führt die Belichtung (1 min) der Hauptfläche zu Kratern (Abb. 2b), die der Seitenfläche zu Vulkanen (Abb. 3b). Dies ist mit erheblichen Materialtransporten verbunden. Die typischen Kratertiefen betragen 200 nm bei Durchmessern von 500 nm, und die Vulkane sind etwa

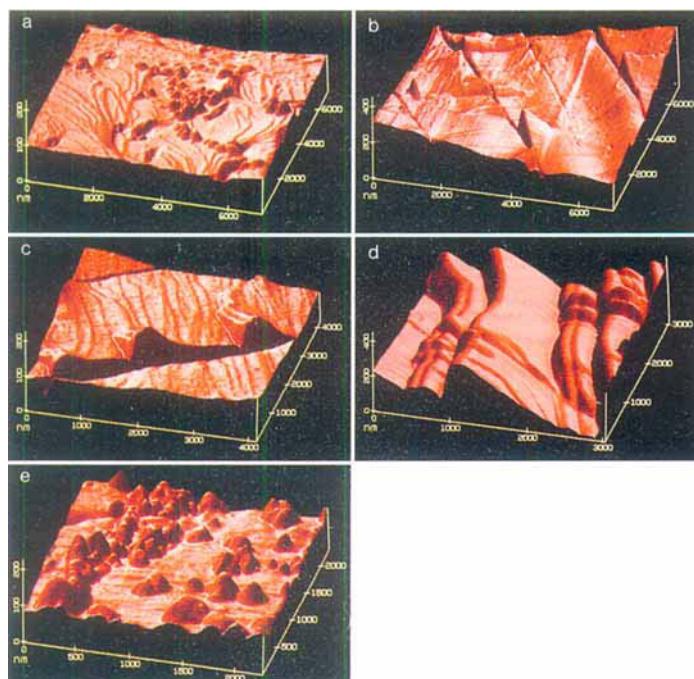


Abb. 1. AFM-Bilder der Hauptfläche (010) von α -1: a) frisch; b) 0° nach 1 min Belichtung; c) 180° nach 1 min Belichtung; d) 90° nach 10 min Belichtung; e) Oberfläche 1b, c nach 3 h Lufteinwirkung bei 18 °C.

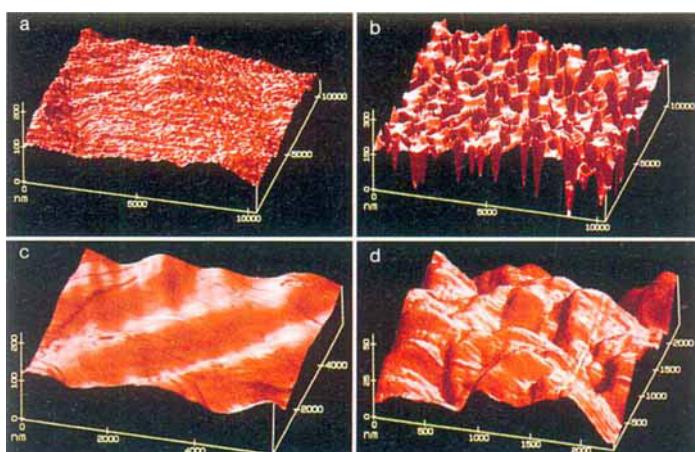


Abb. 2. AFM-Bilder der Hauptfläche (100) von β -1: a) frisch; b) nach 1 min Belichtung; c) nach 7 min Belichtung; d) Oberfläche 2c nach 10 h Lufteinwirkung bei 18 °C.

400 nm hoch. Interessanterweise verlaufen also komplementäre Phasenneubildungen auf den senkrecht zueinander stehenden Kristallflächen. Bei weiterer Belichtung (7 min) tritt auf beiden Flächen völlige Einebnung ein. Es findet also jetzt ein sehr wirkungsvoller vertikaler Materialtransport in Richtung auf die ursprünglichen Kristallflächen statt (Abb. 2c, 3c). Diese unerwartet komplizierten Oberflächenumwandlungen waren nach dem topochemischen Prinzip der Reaktionshöhlung^[14] nicht vorhersehbar. Sie sind ebenso wie die charakteristischen Unterschiede der Flächen vor der Belichtung (Abb. 2 a, 3 a) gute Ausgangspunkte für die Aufklärung des molekularen Mechanismus der Stofftransporte bei der Photolyse^[12].

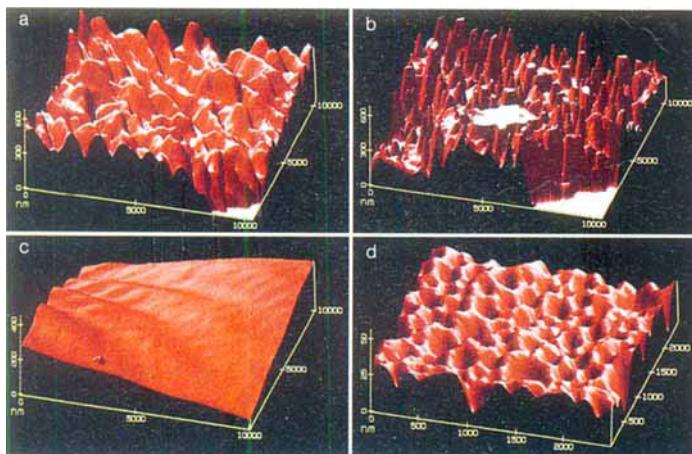


Abb. 3. AFM-Bilder der Seitenfläche (010) von β -1: a) frisch; b) nach 1 min Belichtung; c) nach 7 min Belichtung; d) Oberfläche 3c nach 10 h Lufteinwirkung bei 18 °C.

Überraschenderweise sind auch nach den Photolysen die Eigenschaften der belichteten Haupt- und Seitenflächen unterschiedliche. Dies spricht für unterschiedliche Phasen von β -Truxinsäure 3. Durch 10 h Hydratisierung^[10] an der Luft werden langgestreckte Hügel und Täler (Abb. 2d) bzw. kreisrunde Krater (Abb. 3d) als Folge typischer Gas/Festkörper-Reaktionen^[6, 11] gebildet. Eine Deutung dieses bemerkenswerten Unterschieds ist noch nicht möglich.

Die AFM-Befunde zeigen, daß Photoreaktionen von Festkörpern an der Oberfläche stattfinden, wenn selektiv eingeschossen wird. Kompressionen durch den Kristallverband bleiben offenbar auch bei kleineren Umsätzen aus. Es sieht so aus, als wären die chemischen Phasenneubildungen bei Photo- und Gas/Festkörper-Reaktionen verwandte Prozesse^[6]. Da das Licht nicht sehr tief in den Kristall eindringt und beachtliche Intensitätsgradienten bestehen, ist der Ablauf von Photodimerisierungen als Oberflächenreaktionen, die zunehmend weiter ins Innere des Kristalls fortschreiten, wenn die Photoprodukte nicht absorbieren, ohnehin naheliegend, seien sie nun topochemisch „erlaubt“ oder „verboden“^[13]. Die AFM-Bilder sind aber unmittelbar einsichtig und erschließen völlig neue, unerwartete Details, die mit anderen Techniken (einschließlich der Elektronenmikroskopie) nicht erhältlich sind. Offenkundig ist die Kraftmikroskopie eine Technik, mit der die bisher kaum verstandenen Phasenneubildungen bei Kristallreaktionen unter den auch präparativ üblichen selektiven Bestrahlungsbedingungen untersucht werden können, denn hier werden die für den Ablauf wichtigen Details nicht wie etwa bei Röntgenstrukturanalysen herausgemittelt, sondern direkt sichtbar und interpretierbar.

Aus der durch Röntgenstrukturanalyse zu ermittelnden Kristallpackung ergibt sich, welche Reaktionsorientierung, insbesondere bei langgestreckten Molekülen, einen geometrischen Vorteil hat; die Röntgenstrukturanalyse ist die Untersuchungsmethode der Wahl bei den sehr seltenen Einkristall-zu-Einkristall-Photodimerisierungen^[14], und sie liefert Dichtewerte sowie Molekülordnungen, die für die Beurteilung der Phasenneubildungsmechanismen^[6] von großer Bedeutung sind. Jedoch werden mit den unvermuteten und bemerkenswerten Transportphänomenen, die die AFM-Studien sichtbar machen, die vielen Ausnahmen^[3–5] zum topochemischen Postulat verständlicher. Von hier aus ist ein Neuanfang möglich.

Eingegangen am 30. September 1991,
veränderte Fassung am 12. März 1992 [Z 4941]

CAS-Registry-Nummer:
1, 140-10-3.

- [1] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930; kommerzielle Geräte sind in Deutschland seit Oktober 1990 erhältlich.
- [2] a) G. M. J. Schmidt et al. in *Solid State Photochemistry* (Hrsg.: D. Ginsburg), Verlag Chemie, Weinheim, 1976. b) Erste AFM-Anwendungen: G. Kaupp, Vorträge auf der 10. Int. Conf. Chem. Org. Solid State (Vancouver, 7.–12. Juli 1991) und der 15. Int. Conf. Photochem. (Paris, 27. Juli–2. August 1991).
- [3] G. Kaupp, E. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1018–1019; dazu Röntgenstrukturanalyse: E. Kaftry, G. Kaupp, 1983, unveröffentlicht; unsere Analyse zeigt die notwendige zweifache Symmetrie, die in der später publizierten Arbeit nicht vorhanden ist, stimmt aber sonst im wesentlichen (im Gegensatz zur Produktverteilung und zur Interpretation ihrer Ergebnisse) mit dieser überein: C. R. Theocaris, W. Jones, J. M. Thomas, M. Motellalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 71–76; H. Frey, G. Behmann, G. Kaupp, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 387–393; G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *ibid.* **1988**, *121*, 2135–2145; S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3139–3140; *ibid.* **1980**, 593–594
- [4] Besonders auffällig ist das Versagen bei den Photodimerisierungen von Anthracen und 9-Anthracencarbonitril: siehe die Diskussion in M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 439–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 386–394; M. D. Cohen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *50*, 1–10. Beim dort formulierten „Prinzip der Reaktionshöhlung“ wird postuliert, daß sich die Produktmoleküle möglichst gut in die Höhlung einpassen können müssen, daß sich feste Lösungen im Ausgangskristall bilden und daß das Produkt auskristallisiert, wenn die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Bei Zimtsäuren soll der Reaktionsumsatz bis zu 50 % betragen, ehe diese Umkristallisation eintritt.
- [5] Dynamik-Rechnungen: S. V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 433–481; Oberflächeneffekte: E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3564–3567; D. P. Craig, P. Sarri-Fantoni, *Chem. Commun.* **1966**, 742–743; Kristaldefekte: M. D. Cohen, Z. Ludmer, J. M. Thomas, J. O. Williams, *ibid.* **1969**, 1172–1173; Excitone und Phonon: S. R. Kearsley in *Studies in Organic Chemistry 32, Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, 1987, Kap. 3; Elektronenmikroskopie: G. M. Parkinson, M. J. Gorringe, S. Ramdas, J. O. Williams, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 134–135.
- [6] G. Kaupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *211*, 1–15.
- [7] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2000–2013; G. M. J. Schmidt, *ibid.* **1964**, 2014–2021.
- [8] NanoScope II, Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA; Kopf D; XY: 333 Å V⁻¹; Z: 100 Å V⁻¹; 400 × 400 Punkte; max. 15 000 nm XY und 4000 nm Z; Standard-Si₃N₄-Spitzen (quadratisch gerade pyramidal mit Vertexwinkel 45°); Cantilever mit Federkonstante 0.12 N m⁻¹; Kraft ca. 10⁻⁸ N anziehend; plane-fit-und low-pass-Filter. Belichtungen nach Abnahme des Scanners *n* min aus 5 cm Abstand mit wassergekühlter Hg-Hochdrucklampe Hanau 150 W durch Solides bei 18 °C in normaler Atmosphäre; dieselbe Stelle des Kristalls wird routinemäßig innerhalb 500 nm (oder besser) wiedergefunden. Die Messungen werden mehrfach mit neuen Kristallen wiederholt und im Ergebnis reproduziert. Zusätzlich werden die Kristalle extern im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) bei 0 °C entsprechend belichtet, ohne Verzug auf das AFM montiert und vermessen, wobei dieselben Erscheinungen beobachtet werden. Zur Produktanalyse mittels HPLC werden die belichteten Oberflächen abgeschabt (RP – 18, H₂O/CH₃CN, Phosphatpuffer pH 2.0); 1: UV (CH₃OH): $\lambda_{\text{max}} = 273$ nm (lg ε = 4.34); α-1: monokline Plättchen ($P2_1/n$, *a* = 7.76, *b* = 17.98, *c* = 5.65 Å, β = 97.4°) aus heißem Benzol durch langsame Abkühlung[7]. Festkörperabsorption: $\lambda_{\text{max}} (E_{\text{rel}}) = 240$ (1.00), 296 (sh, 0.945), 304 (0.995), 318 (0.955), 365 (sh, 0.09), 390 (sh, 0.04) nm, bei 334 nm: $E_{\text{rel}} = 0.55$; das

- Nebenprodukt der Photolyse stimmt laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (vgl. G. Montaudo, S. Caccamese, U. Librando, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 534–536) nicht mit der von R. Stoermer und E. Laage (*Chem. Ber.* **1921**, *54*, 77–85) als Nebenprodukt gefundenen α -Truillsäure überein; β : schwach gebogene säbelförmige Kristallaggregate mit leiterförmig aneinander gereihten monoklinen (P_2_1/a , $a = 31.3$, $b = 4.04$, $c = 6.05 \text{ \AA}$, $\beta = 90.3^\circ$) Einkristallen, etwa halb so dick wie breit mit konvex gewölbten schmalen Flächen, aus Diethylether durch Überschichten mit Petrolether bei 4°C [7]. Festkörperabsorption: $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}}) = 241$ (0.98), 282 (sh, 0.97), 308 (1.00), 315 (1.00), 364 (sh, 0.39), 390 (sh, 0.26), 440 (sh, 0.11) nm.
- [9] E. D. Eanes, G. Donnay, *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphys., Kristallchem.* **1959**, *111*, 368–371; dort wird aus Röntgenbeugungsaufnahmen auf völlige Abwesenheit einer bevorzugten Orientierung geschlossen, und dies wird in [7] ausdrücklich bestätigt.
- [10] Weder von **2** noch von **3** sind Hydrate bekannt; wir danken Prof. M. Lahav für die Bestätigung, daß Truill- und Truxinsäuren hygroskopisch sind.
- [11] G. Kaupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *161*, 119–143.
- [12] G. Kaupp, W. Rammensee, unveröffentlicht.
- [13] Von G. Wegner stammt der Vorschlag, die Kristalle an der äußersten Absorptionskante zu belichten. Es bleibt abzuwarten, ob sich unter derartigen Bedingungen entgegen[7] Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen unter Erhalt der Raumgruppe (z.B. P_2_1/n anstelle von Cc bei **2**[9]) erreichen lassen.
- [14] H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthorne, M. Mottevalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 611; H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 44–48; D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. M. Rudzinski, E. Osawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1063–1070.

Photodimerisierung von Anthracenen im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie**

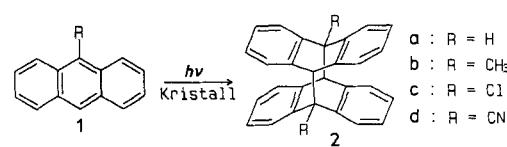
Von Gerd Kaupp*

Mit der Kraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) lassen sich Phasenumwandlungen bei topochemischen Photoreaktionen erstmals detailliert studieren^[1]. Besonders wichtig erscheinen Klärungen bei Anthracenphotodimerisierungen, denn dort werden besonders schwerwiegende Verletzungen des topochemischen Prinzips registriert. So ist bereits die [4 + 4]-Photodimerisierung von Anthracen topochemisch verboten^[2]. Anthracenderivate, die im α -Typ kristallisieren, z.B. 9-Cl-, 9-Br-, 9-CH₃-, 9-CO₂CH₃- und 9-CO-NH₂-Anthracen^[3], geben topochemisch erlaubt die erwarteten Kopf/Schwanz-Dimere. Demgegenüber gibt es nur zwei Anthracenderivate, 1,5-Dichlor- und 1-(2,4-Dichlorphenyloxycarbonyl)-Anthracen, die im β -Typ kristallisieren und die erwarteten Kopf/Kopf-Dimere bilden. Die β -Typ-Kristalle von 9-Cl-, 9-CHO- und 9-CN-Anthracen liefern ausschließlich Kopf/Schwanz-Photodimere und viele andere β -Typ-Kristalle, z.B. 9-Br-, 9-CO₂CH₃-, 9-CO₂H-, 1,10-Dichlor-Anthracen, sind trotz günstiger Abstände photostabil^[3]. Die bisherigen Deutungsversuche^[4, 5] beziehen Phasenneubildungen nicht ein und erwähnen nur sporadisch auch die Möglichkeit von Oberflächenreaktionen. Wir berichten hier über den kraftmikroskopischen Nachweis von Phasenneubildungen an den Kristalloberflächen typischer Anthracenderivate, wenn wie bei allen bisherigen Untersuchungen, selektiv in die langwellige Absorptionsbande eingestrahl wird^[5]. Wir fanden keine prinzipiellen Unterschiede zwischen topochemisch erlaubten und verbotenen Reaktionen, sondern in allen Fällen Phasenneubildungen unter Schollenbildung.

* Prof. Dr. G. Kaupp
FB 9 – Organische Chemie I der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG, der L.O.T. GmbH sowie Digital Instruments gefördert. Prof. Dr. W. Rammensee und J. Schreuer, Universität Köln, danken wir für die Indizierung der Kristallflächen.

Anthracen **1a** kristallisiert aus Ethanol monoklin prisma-tisch in Schuppen. Die Hauptfläche (001) zeigt unter dem AFM schwach ausgeprägte Wellen mit 2–4 nm hohen Stufen (Abb. 1 a). Nach 2 min Belichtung an der Luft oder im



Hochvakuum bildet sich trotz des topochemischen Verbots^[2] das Dimer **2a**. Abbildung 1 b zeigt eindeutig, daß die Phasenbildung des kristallinen Produkts mit erheblichem vertikalem Materialtransport (senkrecht zur a/b -Ebene) verbunden ist. Es bilden sich bis zu 16 nm hohe Hügelketten entlang der Stufen, wobei jeweils am Fuß der Stufen eine Rinne erscheint. Da die Reaktion **1a** → **2a** nicht mit einer Dichteabnahme verbunden ist (durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Dichte von monoklinem Anthracen: 1.24^[6], von orthorhombischem Dianthracen: 1.28^[7]), heißt dies, daß horizontal geschichtetes Material an den ursprünglichen Stufen aufgetürmt wird. Bei längerer Belichtung (5 und 12 min) wachsen die Hügel weiter bis zu einer maximalen Höhe von etwa 50 nm, um sich anschließend mehr und mehr zu Schollen miteinander zu vereinigen (Abb. 1 c, d). Das

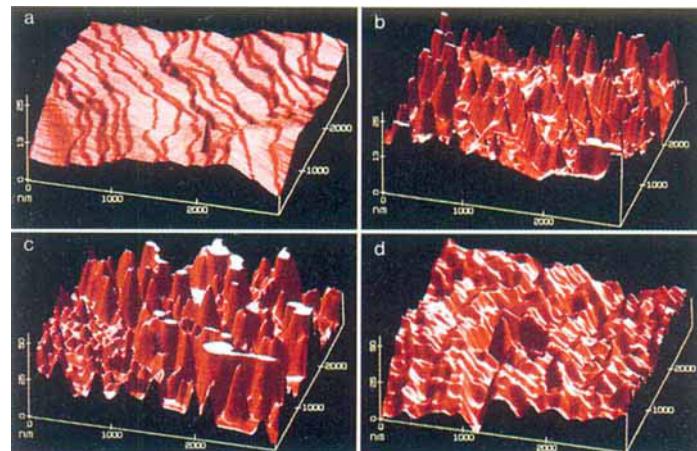


Abb. 1. AFM-Bilder der Hauptfläche (001) von **1a**: a) frisch; b) nach 2 min Belichtung; c) nach 5 min Belichtung; d) nach 12 min Belichtung.

Oberflächenmaterial ist unter dem Mikroskop leicht ablösbar geworden. Die Eindringtiefe des photochemisch wirksamen Lichts (überwiegend 365 nm) läßt sich zu ca. 200 nm abschätzen, wenn für die Festkörperabsorption^[8] ein mit den Lösungsspektren vergleichbarer ϵ -Wert von ca. 7000 angenommen wird. In diesem Bereich spielen sich die Molekülausführungen ab, und erst anschließend dringt das Licht in tiefere Schichten vor^[9]. Abbildung 1 enthält viel direktere Informationen als elektronenmikroskopische Aufnahmen mit 9000facher Vergrößerung, bei denen die Herkunft des sich nur geringfügig ändernden Kontrasts unklar ist^[10].

Zum Ausschluß thermischer Effekte bei der Photolyse und zur Demonstration der Zuverlässigkeit der AFM-Messungen dienen die Belichtungen der nicht reaktiven Anthracen-9-carbonsäure **1**, R = CO₂H (aus CH₃OH, Plättchen, Hauptfläche (100); Abb. 2 a, b), und 9,10-Dibromanthracen (aus Benzol, triklin, Hauptfläche (010); Abb. 2 c, d). Nach 20