



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK

Schönberg:

Präparative organische Photochemie

Mit einem Beitrag
„Allgemeine Gesichtspunkte
für die präparative Durch-
führung photochemischer
Reaktionen“

von Günther Otto Schenck,
Professor an der
Universität Göttingen

Mit 15 Abbildungen
XII, 274 Seiten Gr.-8°. 1958
(Organische Chemie in Einzel-
darstellungen, 6. Band)
Gebunden DM 58,—; US \$ 14.50

Von Alexander Schönberg, Professor an der Universität Kairo

Aus den Besprechungen:

„Dem auf diesem Gebiet experimentierenden Chemiker dürfte dieses Buch Wegweiser und gleichzeitig ein wertvolles Nachschlagewerk sein, da für die einzelnen Reaktionen die Original-literatur umfassend angegeben wird. In einer Fülle von Material offenbart sich dem Leser die Mannigfaltigkeit der unter der Einwirkung von Licht verlaufenden Reaktionen bei organischen Verbindungen, so daß die Monographie auch dem außerhalb dieses Gebietes stehenden Organiker zum Studium empfohlen werden kann.“

Die Naturwissenschaften

Meier:

Die Photochemie der organischen Farbstoffe

Von Hans Meier, Dr. rer. nat., Diplomchemiker
Staatl. Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Mit 168 Abbildungen
XVI, 471 Seiten Gr.-8°. 1963
(Organische Chemie in Einzel-
darstellungen, 7. Band)
Gebunden DM 79,—; US \$ 19.75

Aus den Besprechungen:

„Das vorliegende Buch behandelt in einer allgemeinen Übersicht die Photochemie der organischen Farbstoffe, wobei unter Berücksichtigung einer möglichst großen Anzahl von Einzelarbeiten der jetzige Erkenntnisstand umrissen wird. Darüber hinaus deutet es eine Fülle noch offener Probleme an, welche zur Diskussion und zur weiteren Forschung anregen sollen.“

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie

Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen

Dr. R. Steinmetz *

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr

Inhaltsverzeichnis

1.) Einleitung	445
1.1.) Begriffsbildung und Systematik der C ₄ -, C ₆ - und C ₈ -Cycloadditionen	446
1.2.) Zur Entwicklung der unsensibilisierten und sensibilisierten photochemischen Cycloadditionen	449
1.3.) Theoretische Grundlagen	450
2.) C ₄ -, C ₆ - und C ₈ -Cycloadditionen	456
2.1.) Homo-dimerisationen	456
2.1.1.) Carbonyl-konjugierte Olefine	457
2.1.2.) Benzocyclische Olefine, Acenaphthylen, Phenanthren-Derivate u. a.	460
2.1.3.) 1,3-Diene	461
2.1.4.) Nicht-konjugierte Olefine	467
2.1.5.) Photo-C ₈ -Cycloadditionen	469
2.1.6.) Acetylen- und Butatrien-Derivate	469
2.2.) Co-dimerisationen	470
2.2.1.) Additionen an nicht-konjugierte und konjugierte Olefine	470
2.2.2.) Additionen an Alkine	484
2.2.3.) Additionen an Aromaten	487
3.) Photochemische C ₄ - und C ₆ -Cycloisomerisierungen	491
3.1.) Intramolekulare Cycloadditionen	491
3.2.) 1,3-Diene	499
3.3.) 1,3,5-Triene	505
3.4.) Aromaten und Cyclooctatetraen-Derivate	508
4.) Schluß	511
5.) Literatur	511

1.) Einleitung

Cycloadditionsreaktionen sind in der Chemie weit verbreitet. Sie erschließen auf besonders einfachen Wegen die Synthese carbocyclischer und heterocyclischer Ringsysteme. Die Reaktionen können mit den konventionellen Methoden der Chemie durch thermische Auslösung unkatalysiert (2, 153, 218, 311) oder katalysiert (324, 334) ausgeführt oder strahlenchemisch unsensibilisiert oder sensibilisiert verwirklicht werden. Welche Art der Energiezufuhr zu den gewünschten Umwandlungen führt, richtet sich nach den Eigenschaften der jeweiligen Substrate.

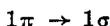
* Neue Anschrift: CIBA Photochemie AG, Fribourg/Schweiz.

Unter den strahlenchemischen Methoden nehmen die photochemischen Cycloadditionen den weitesten Raum ein, während die Auslösung von Cycloadditionen durch ionisierende Strahlen bisher nur in Sonderfällen gelungen ist (768). In dieser Zusammenfassung werden nur die neueren photochemischen Cycloadditionsreaktionen behandelt, die zu carbocyclischen Verbindungen führen. Dieses Gebiet ist seit 1960 in stürmischer Entwicklung. Um die Fülle des seither bekanntgewordenen Materials übersichtlich ordnen zu können, erscheint es zweckmäßig, die allgemeinen Kriterien von Cycloadditionsreaktionen (153, 257) der ins einzelne gehenden Darstellung voranzustellen. Wegen der nahen Verwandtschaft zu den photochemischen Carbocyclo-Isomerisierungen, die sich als intramolekulare Cycloadditionen auffassen lassen, werden diese Reaktionen ebenfalls mit abgehandelt.

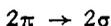
1.1.) Begriffsbildung und Systematik der C₄-, C₆- und C₈-Cycloadditionen

Die Reaktion zweier Olefine zu einem Cyclobutan-Derivat und die Isomerisierung eines 1,3-Diens zu einem Cyclobuten-Derivat haben gemeinsam, daß in beiden Fällen σ -Bindungen auf Kosten von π -Bindungen entstehen. Cycloisomerisierungen und Cyclopolymerisationen sind daher unter dem Oberbegriff „Cyclomerisation“ (257) zusammengefaßt worden, für die sich folgende Definition ergibt: Chemische Umwandlungen, in denen summarisch nur σ -Elektronenpaare auf Kosten von π -Elektronenpaaren (oder auch von n-Elektronenpaaren) entstehen, stellen *Cyclomerisationen* dar, sofern dabei keine bereits bestehenden σ -Bindungen gelöst werden. Die letztere Bedingung ist wesentlich, da auf diese Weise z. B. die intramolekulare Addition einer Hydroxylgruppe an eine Doppelbindung unter Bildung eines cyclischen Äthers von den Cycloadditionen abgetrennt wird.

Bruttomäßig lassen sich Cyclomerisationen durch die Anzahl der aus π -Bindungen neu entstehenden σ -Bindungen beschreiben¹. Der Unterschied zwischen der Cycloisomerisierung eines 1,3-Diens und der Cycloaddition zweier olefinischer Substrate besteht dann darin, daß im ersten Fall der Übergang



im letzteren der Übergang



¹ Beim Abzählen der σ - und π -Bindungen beachte man, daß eine Doppelbindung aus einer σ -Bindung und einer π -Bindung, eine Dreifachbindung aus einer σ -Bindung und zwei π -Bindungen besteht.

stattfindet. Beiden Cyclomerisationen gemeinsam ist die Zunahme von σ -Bindungen im Reaktionsprodukt. Daher stellt die Bildung von Cyclooctadien-(1,5) aus cis-1,2-Divinylcyclobutan (*Cope*-Umlagerung) im Sinne unserer Definition keine Cyclomerisation dar, da hier die Zahl der σ - und π -Bindungen konstant bleibt.

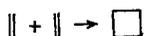
Die intermolekular verlaufenden Cyclopolymerisationen umfassen die Cyclodi-, -tri-, -tetra- usw. -merisationen, die wiederum wie bei der Homo- oder Copolymerisation unter Beteiligung gleicher oder verschiedener Reaktionskomponenten eintreten können. Bei einer Cyclopolymerisation können die beteiligten Molekeln entweder mehrere Ringe bilden oder einem einzigen Ring angehören. Im Bereich der Dunkelchemie ist der Aufbau mittlerer oder großer Ringe durch Verwendung von *Ziegler*-Katalysatoren zur Cyclo-oligomerisation olefinischer Substrate gelungen (324). In der Photochemie wurden entsprechende Reaktionen bisher nicht beobachtet. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß auch dieser Reaktionstyp photochemisch durchführbar ist².

Zum Typus der hier zu behandelnden Cyclomerisationen gehören folgende zur Ausbildung von C_4 -, C_6 - oder C_8 -Ringsystemen führende Umwandlungen:

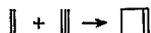
A. Cycloadditionen

I. C_4 -Cycloaddition (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)

a) Bildung von Cyclobutanen

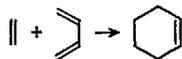


b) Bildung von Cyclobutenen



II. C_6 -Cycloaddition (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)

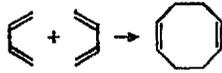
Bildung von Cyclohexenen



² Hinweise dafür lieferten Belichtungen von Maleinsäureanhydrid/Cyclohexen in Gegenwart von Benzophenon unter Bildung höhermolekularer einheitlicher Produkte, bei denen es sich möglicherweise um große Ringe handelt, die aus sechs Maleinsäureanhydrid- und sechs Cyclohexen-Einheiten aufgebaut sind (269).

III. C_8 -Cycloaddition (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)

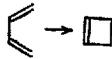
Bildung von Cycloocta-1,5-dienen



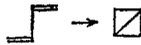
B. Cycloisomerisierungen

I. C_4 -Cycloisomerisierung

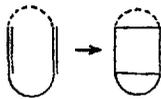
a) Bildung von Cyclobutenen (Übergänge $1\pi \rightarrow 1\sigma$)



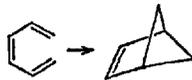
b) Bildung von Bicyclo[1,1,0]butanen (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)



c) Bildung von Cyclobutanen
(intramolekulare Cycloaddition, Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)

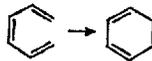


d) Bildung von Bicyclo[2,1,1]hex-2-enen (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)

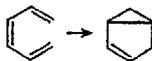


II. C_6 -Cycloisomerisierung

a) Bildung von Cyclohexa-1,3-dienen (Übergänge $1\pi \rightarrow 1\sigma$)



b) Bildung von Bicyclo[3,1,0]hex-2-enen (Übergänge $2\pi \rightarrow 2\sigma$)



Bei den hier aufgeführten Umwandlungen ist grundsätzlich auch mit der Möglichkeit der Umkehrungen zu rechnen. In der Systematik werden diese häufig durch die Vorsilbe „retro“ (z. B. Retro-Diels-Alder-Reaktion) gekennzeichnet.

1.2.) Zur Entwicklung der unsensibilisierten und sensibilisierten photochemischen Cycloaddimerisation

Es gibt zahlreiche Beispiele photochemischer C_4 -Cycloisomerisierungen, in denen innerhalb einer Molekel verschiedenartige Doppelbindungssysteme sich zum C_4 -Ring vereinigen. Eines der ältesten Beispiele ist die Bildung des Carvoncamphers (44, 62).

Bis zum Jahre 1960 schienen die in der Literatur (191, 203, 271) bekannt gewordenen photochemischen C_4 -Cycloadditionen auf *unsensibilisierte* Reaktionen und darüber hinaus auf die Bildung von *Homodimeren* (z. B. von Zimtsäuren, Cumarinen, ungesättigten Ketonen und Chinonen) beschränkt zu sein. Vereinzelt Beispiele für photochemische Co- C_4 -Cycloaddimerisationen stellten die von *Schenck, Koltzenburg* und *Pfundt* aufgefundenen 1:1-Addukte von Durochinon an Cyclohexa-1,3-dien (162) sowie von Chloranil an Styrol, Stilben und Acenaphthylen (211, 247) dar.

Eine ungewöhnliche photochemische Cocycloaddition beschrieben *Angus* und *Bryce-Smith* (6, 7). Die Autoren fanden, daß bei der UV-Bestrahlung von Maleinsäureanhydrid in Benzol ein 2:1-Addukt entstand. Dieses Produkt nimmt eine zentrale Stellung in der Entdeckungsgeschichte der *photosensibilisierten* Cyclomerisation ein; denn zur Erkenntnis des allgemeinen Prinzips der *photosensibilisierten* Cyclomerisation gelangten *Schenck* und *Steinmetz* durch die Entdeckung, daß diese Cycloaddition der *Sensibilisation* durch Benzophenon und andere Carbonylverbindungen zugänglich ist.

Die Sensibilisierungsleistung des Benzophenons bei dieser Reaktion (246) zeigte ihre überlegenen Möglichkeiten bereits bei den entsprechenden Additionen von Maleinsäureanhydrid an Aromaten wie Toluol, o-Xylol, Benzylchlorid oder Chlorbenzol, die unsensibilisiert nicht oder mit nur geringem Umsatz gelingen. Damit war zugleich der Weg für die Verallgemeinerung (250, 257) der photosensibilisierten Cyclomerisation vorgezeichnet.

Im Verlaufe der Untersuchungen zur photosensibilisierten Cyclomerisation ergab es sich, daß manche der eingesetzten Komponenten auch unsensibilisiert zur Photocyclomerisation gebracht werden konnten. In vielen Fällen sind die Produkte der unsensibilisierten und sensibilisierten Photocyclomerisation identisch, so daß sich der Vorteil der Sensibilisatoren auf eine Umsatzsteigerung beschränkt. In anderen Beispielen

jedoch treten charakteristische Unterschiede auf. Diese sowohl in präparativer als auch theoretischer Hinsicht wichtigen Befunde lösten eine intensive Forschung auf dem Gebiet der Photocyclomerisation aus, die heute zu einem wichtigen Syntheseprinzip für die Darstellung cyclischer Verbindungen, besonders auch gespannter Ringsysteme, geworden ist.

1.3.) Theoretische Grundlagen

Theoretische Grundlagen der allgemeinen organischen Photochemie sind in der letzten Zeit Gegenstand zahlreicher ausgezeichnete Darstellungen (158, 219, 227, 325, 336) gewesen. Wir beschränken uns hier auf eine knappe Zusammenfassung der wichtigsten Grundtatsachen und die Einführung einiger für das Lesen der photochemischen Literatur unerlässlicher Begriffe³.

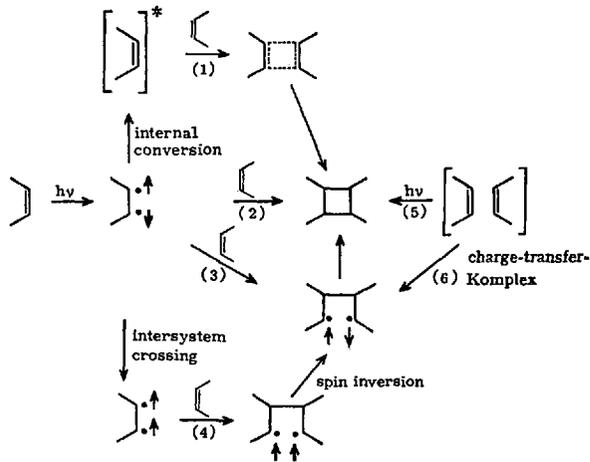
Durch Absorption von Strahlungsenergie wird eine Molekel in einen energetisch höheren Zustand versetzt. Die Photoreaktionen, von denen in dieser Zusammenfassung die Rede sein wird, werden durch sichtbares oder ultraviolettes Licht ausgelöst ($\lambda > 200 \text{ m}\mu$). Es handelt sich dabei um die Absorption recht beträchtlicher Energiebeträge, wie folgende Zahlen illustrieren: $\lambda = 200 \text{ m}\mu \triangleq 142.7 \text{ kcal/Mol}$ und $\lambda = 700 \text{ m}\mu \triangleq 40.8 \text{ kcal/Mol}$.

Elektronische Übergänge, in denen die Multiplizität nicht erhalten bleibt, sind streng verboten. Daher sind praktisch alle unter normalen Bedingungen zu beobachtenden Absorptionen eine Folge von Singlett \rightarrow Singlett-Übergängen unter Ausbildung schwingungsangeregter höherer Singlettzustände (Franck-Condon-Prinzip). Für die organische Photochemie besonders wichtig sind die $n \rightarrow \pi^*$ - bzw. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, bei denen ein Elektron von einem n -Orbital bzw. π -Orbital in ein anti-bindendes π^* -Orbital befördert wird. Man stellt sich vor, daß die Übergänge, die zwischen diesen Zuständen erfolgen können, an den Schnitten der verschiedenen Potentialoberflächen der angeregten Zustände eintreten und bezeichnet sie als „internal conversion“ bzw. als „intersystem crossing“, wenn sie zwischen Zuständen gleicher bzw. verschiedener Multiplizität erfolgen. Da die Dichte der Anregungszustände und damit auch die Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge mit der Energie zunehmen, ist verständlich, daß wir bei unseren Diskussionen der Photoreaktionen in Lösung im allgemeinen nur thermalisierte erste angeregte Singlett- und Triplettzustände zu berücksichtigen haben. Aus diesen angeregten Zuständen kann die Molekel nun entweder unter Produktbildung (möglicherweise über weitere Zwischenstufen) weiterreagieren, oder aber sie

³ Vgl. dazu besonders „The Vocabulary of Photochemistry“ von *Pitts, Wilkinson* und *Hammond* in (212).

kehrt auf einem oder mehreren der zahlreichen Wege der Energie-Dissipation (z. B. strahlungsloser Übergang in den Grundzustand, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Selbstlöschung, Energieübertragung, Adduktbiradikalbildung etc.) in den Grundzustand zurück. Kommt es dabei zu Umwandlungen von Stoffen, die selbst nicht die Strahlungsenergie absorbiert hatten, so spricht man von „Photosensibilisation“ (212, 247, 257, 262).

Im Schema 1 sind einige der denkbaren Mechanismen für die durch direkte UV-Bestrahlung bewirkte Cycloaddition zweier olefinischer Substrate zusammengestellt (vgl. auch (196)). Es wird hier unterstellt, daß nur zwei Substrat-Moleküle an der Reaktion beteiligt sind, was allerdings möglicherweise eine zu weitgehende Vereinfachung darstellt (264).



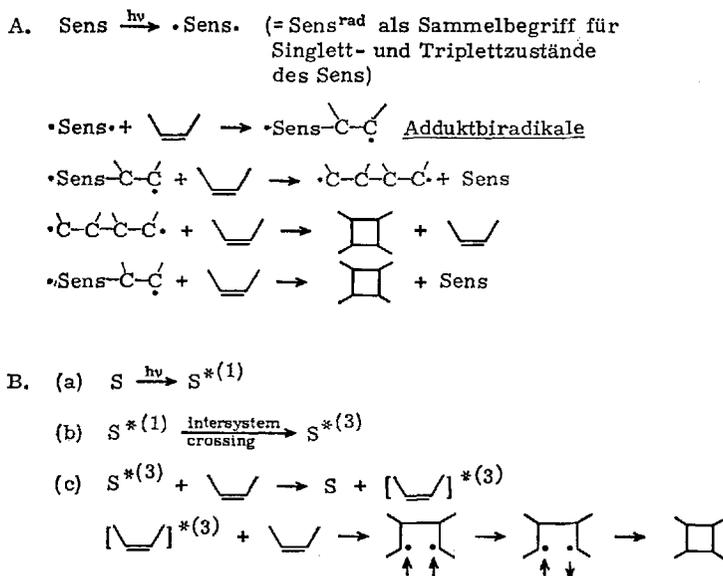
Schema 1

Weg (1): Der angeregte Singlettzustand des Olefins erleidet „internal conversion“ zu einem schwingungsangeregten Grundzustand, der mit einer weiteren Olefin-Molekel unter Cycloaddition reagiert. Weg (2): Der angeregte Singlettzustand reagiert unter simultaner Knüpfung der neuen σ -Bindungen zum Vierring. Dieser einstufige Prozeß verläuft unter Retention der sterischen Anordnung der Ausgangskomponenten und ist erlaubt nach den Regeln von Woodward und Hoffmann (vgl. S. 453). Weg (3): Die Knüpfung der neuen σ -Bindungen erfolgt in einem mehrstufigen, mindestens zweistufigen Prozeß.

Weg (4): Der angeregte Singlettzustand geht zunächst in den Tripletzustand über („intersystem crossing“), der dann in einem zweistufigen Prozeß zum Cycloaddukt führt. Weg (5): Produktbildung geschieht in

einem Schritt durch Anregung eines Charge-transfer-Komplexes. Weg (6): Anregung eines Charge-transfer-Komplexes führt zu einem 1,4-Biradikal, das zum C₄-Ring cyclisiert.

Im Schema 2 sind die Hauptschritte zweier alternativer Mechanismen für die durch Photosensibilisatoren bewirkte Cycloaddition wiedergegeben:



Schema 2

Nach Mechanismus A, der besonders mit dem Namen *G. O. Schenck* verbunden ist, liegen chemische Relaismechanismen vor, an denen sich die Sensibilisatoren oder Substrate in Zwischenreaktionen von der Art der Zwischenreaktionskatalyse beteiligen. Hierbei addiert sich der photochemisch angeregte Sensibilisator (Sens^{rad}) an das ungesättigte Substrat zu einem Sensibilisator-Adduktbiradikal, das nach Art einer Zwischenreaktionskatalyse mit einem weiteren ungesättigten Substrat unter Regeneration des Sens zum Cycloaddukt führt (251, 257, 258, 263), wobei stellvertretend für Sens auch ein drittes Molekül des Monomeren eintreten kann. Mechanismus B, der vor allem von *G. S. Hammond* bevorzugt wird, enthält als entscheidenden Schritt die Übertragung von Triplettanregungsenergie vom Sensibilisator auf das Substrat. Nach *Hammond et al.* (149) zeichnet sich ein guter Sensibilisator durch besonders hohe

Wirksamkeit in den Schritten (a), (b) und (c) aus. Für Reaktion (c) bedeutet das, daß die Triplettanregungsenergie des Sensibilisators über der des Substrates liegen soll.

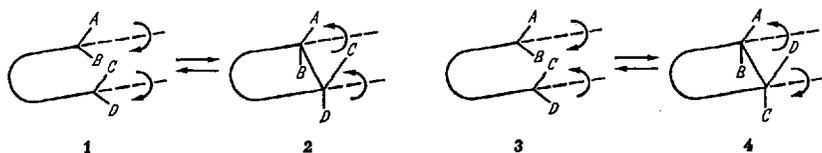
Um die Auswahl von Sensibilisatoren zu erleichtern, sind in der folgenden Tabelle die von *Herkstroeter, Lamola* und *Hammond* (149) aus Phosphoreszenzspektren ermittelten Triplettenergien (E_T) einer Reihe organischer Molekeln zusammengestellt. Mit aufgenommen sind – soweit bekannt – die Quantenausbeuten für das „intersystem crossing“ (Reaktion b) der Sensibilisatoren (180).

Auswahlregeln für synchron verlaufende Cyclomerisationen

(Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*)

In der Systematik (Kap. 1.1.) haben wir die Reaktionen nach der Zahl der Umwandlungen von π -Bindungen in σ -Bindungen klassifiziert. Mit dieser Einteilung wird nichts über die Reaktionsmechanismen ausgesagt. Viele dieser Reaktionstypen sind sowohl thermisch als auch photochemisch realisierbar, wobei charakteristische Unterschiede hinsichtlich der Stereospezifität auftreten können. *Woodward* und *Hoffmann* haben den Versuch unternommen, eine theoretische Interpretation für viele dieser Phänomene zu geben. Wir bringen hier die Resultate in gekürzter Form, soweit sie für die hier zu besprechenden Reaktionen von Wichtigkeit sind.

Bei Umwandlungen vom Typ $1\pi \rightarrow 1\sigma$ können die Beziehungen zwischen der infolge geometrischer Isomerie fixierten Lage der Atome bzw. Atomgruppen in den Edukten und der festen tetraedrischen Anordnung in den Produkten grundsätzlich „conrotatorisch“ ($1 \rightleftharpoons 2$) oder „disrotatorisch“ ($3 \rightleftharpoons 4$) sein.



Beispiele für Umwandlungen dieser Art stellen die Isomerisierungen von 1,3-Butadienen in Cyclobutene bzw. von 1,3,5-Hexatrienen in 1,3-Cyclohexadiene dar. Z.B. verläuft die photochemische Trienisomerisie-

Triplettenenergien einiger Sensibilisatoren

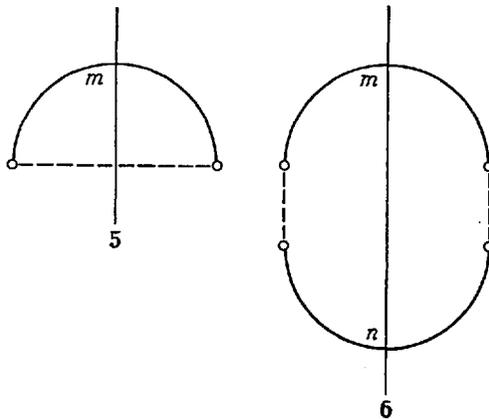
Verbindung	Triplettenenergie (kcal/Mol) ^a	Quantenausbeute des „intersystem crossing“ ^a
Propiophenon	74,6	
Xanthon	74,2 ^b in MP	
Acetophenon	73,6	1,00
1,3,5-Triacetylbenzol	73,3	
Isobutyrophenon	73,1	
1,3-Diphenyl-2-propanon	72,2	
Benzaldehyd	71,9	
Triphenylmethyl-phenyl-ke-ton	70,8	
Carbazol	70,1	0,36
Diphenylenoxyd	70,1	
Triphenylamin	70,1	0,88
Dibenzothiophen	69,7	
o-Dibenzoylbenzol	68,7	
Benzophenon	68,5	1,00
4,4'-Dichlorobenzophenon	68,0	
p-Diacetylbenzol	67,7	
Fluoren	67,6	0,31
9-Benzoylfluoren	66,8	
Triphenylen	66,6	0,95
p-Cyanobenzophenon	66,4	
Thioxanthon	65,5	
Phenylglyoxal	62,5	
Anthrachinon	62,4 ^b	0,90
Phenanthren	62,2	0,76
α-Naphthoflavon	62,2	
Flavon	62,0 ^b in IPMC	
Äthyl-phenylglyoxalat	61,9	
4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon	61,0 ^b	1,00
Naphthalin	60,9	0,39
β-Naphthyl-phenyl-ke-ton	59,6	
β-Naphthaldehyd	59,5 ^b	
β-Acetonaphthon	59,3 ^b	0,84
α-Naphthyl-phenyl-ke-ton	57,5 ^b	
α-Acetonaphthon	56,4 ^b	
α-Naphthaldehyd	56,3	
5,12-Naphthacenchinon	55,8	
Biacetyl	54,9 ^b	
Acetylpropionyl	54,7 ^b	
Benzil	53,7 ^b	0,92
Fluorenon	53,3	0,93
Pyren	48,7	

^a Die Werte beziehen sich auf das Maximum der O'-O-Bande der Phosphoreszenz und wurden — wenn nicht anders vermerkt — spektralphotometrisch in Methylcyclohexan/Isopentan (Vol.-Verh. 5 : 1) bei 77°K gemessen.

^b Spektrographisch gemessen, MP = 3-Methylpentan, IPMC = Isopentan/Methylcyclohexan 1 : 5.

rung eindeutig conrotatorisch, während die thermische Cyclisierung disrotatorisch geschieht.

Von *Oosterhoff* (207) stammt der Vorschlag, daß die Ursache für die Unterschiede bei den thermisch oder photochemisch ausgelösten Cyclisierungen möglicherweise in den unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der höchsten besetzten π -Orbitale des konjugierten Triensystems zu suchen sei. *Woodward* und *Hoffmann* (330) haben diesen Gedanken zu einem allgemeinen Konzept für den sterischen Verlauf „elektrocyclischer Reaktionen“ erweitert. Berechnungen auf der Basis der erweiterten *Hueckel*-Molekular-Orbital-Theorie führten zu dem Schluß, daß – im Einklang mit den experimentellen Befunden – die thermische Cyclisierung von 1,3,5-Hexatrienen einen „disrotatorischen“, die photochemische Cyclisierung einen „conrotatorischen“ Prozeß darstellt. *Longuet-Higgins* und *Abrahamson* (185) haben auf eine Schwierigkeit hingewiesen, die die Betrachtung der Symmetrieeigenschaften der höchsten besetzten Orbitale der offenkettigen Polyene als Ursache der Stereospezifität aufwirft. Denn warum sollte im Falle der Ringöffnungsreaktionen ($2 \rightarrow 1$ oder $4 \rightarrow 3$) der Reaktionsablauf von der elektronischen Struktur der Produkte und nicht der Edukte abhängen? Die Autoren zeigten, daß die beobachteten Regelmäßigkeiten auch aus der Konstruktion der vollständigen Korrelationsdiagramme der an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale folgen. Unabhängig hiervon haben auch *Hoffmann* und *Woodward* (151) auf dieser Basis die allgemeinen Regeln abgeleitet, wobei sie in ihre Untersuchungen auch die *synchron* ablaufenden Cycloadditionsreaktionen vom Typ $2\pi \rightarrow 2\sigma$ u. a. einbezogen. In den folgenden Tabellen sind die uns hier interessierenden Resultate zusammengestellt (m, n sind die Anzahl der π -Elektronen, q kann die Werte 0, 1, 2, ... annehmen) [vgl. auch (338, 339)].



Verlauf der Cycloisomerisierungen vom Typ $1\pi \rightarrow 1\sigma$

Cycloisomerisierungen von Typ 5 (eine π -Bindung \rightarrow eine σ -Bindung) sind thermisch disrotatorisch und photochemisch conrotatorisch für $m = 4q + 2$, thermisch conrotatorisch und photochemisch disrotatorisch für $m = 4q$.

Zahl der π -Elektronen m	therm. Rkt.	phot. Rkt.	Beispiele
$m = 4q + 2$	disrot.	conrot.	1,3,5-Hexatriene
$m = 4q$	conrot.	disrot.	1,3-Butadiene

Erlaubte synchron verlaufende Cycloadditionsreaktionen vom Typ $2\pi \rightarrow 2\sigma$

Der Prozeß 6 ($2\pi \rightarrow 2\sigma$) ist thermisch erlaubt für $m + n = 4q + 2$, photochemisch für $m + n = 4q$.

Zahl der π -Elektronen	therm. Rkt.	phot. Rkt.	Beispiele
$m + n = 4q + 2$	m n 4 2	—	Diels-Alder-Reaktion
$m + n = 4q$	—	m n 2 2 4 4	C_4 -Ringbildung Anthracen, α -Pyridone, etc.

Für photochemische Reaktionen gelten diese Verallgemeinerungen freilich nur dann, wenn die „elektrocyclischen“ Umwandlungen im angeregten Singlettzustand stattfinden, bevor die Molekel irgendeine andere Umwandlung (z. B. in den Triplettzustand oder in ein Gebilde mit verschiedener Geometrie) erfahren hat.

2.) C_4 -, C_6 - und C_8 -Cycloadditionen

2.1.) Homo-dimerisationen

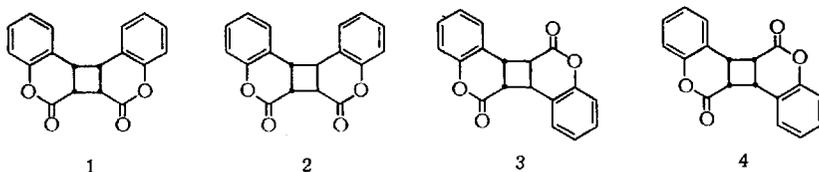
Es ist eine lang bekannte Eigenschaft vieler Olefine, bei Bestrahlung zu Cyclobutan-Derivaten zu dimerisieren [vgl. (203, 204)]. Voraussetzung für das Eintreten dieser Photoreaktion ist die Absorption des eingestrahelten Lichtes. Daher sind konjugierte Olefine besonders geeignete Substrate für eine Photodimerisation. In vielen Fällen kann die Reaktion durch Bestrahlung in fester und flüssiger Phase erreicht werden. Nach Untersuchungen von Schmidt et al. (32) besteht eine Korrelation

zwischen Kristallgitterstruktur und der Fähigkeit zur Photodimerisation (vgl. auch (129, 333)). Im folgenden werden in erster Linie die neueren Ergebnisse zur Photodimerisation in Lösung behandelt.

2.1.1.) Carbonyl-konjugierte Olefine

Schenck et al. (256) berichteten über die Photodimerisierung zahlreicher N-substituierter Derivate des Maleinsäureimids sowie des Maleinsäure- bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrids. Während sich die Derivate des Maleinimids nur sensibilisiert (z.B. mittels Benzophenon) dimerisieren ließen, gelang im Falle des Maleinsäure- bzw. Dimethylmaleinsäureanhydrids die Photodimerisierung in Dioxanlösung auch in Abwesenheit von Benzophenon. Die Produkte der sensibilisierten und unsensibilisierten Reaktion sind in diesen Fällen identisch (trans-Stellung der Anhydridgruppierungen). Das ist keineswegs immer der Fall, wie die besonders interessante Photodimerisation des Cumarins zeigt.

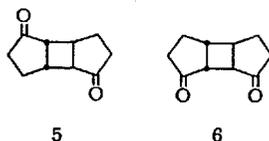
Von den vier denkbaren stereoisomeren Dicumarinen (Formeln 1–4) entsteht bei der durch Benzophenon sensibilisierten Dimerisation (255) in benzolischer oder äthanolischer Lösung das



trans-Kopf-Kopf-Isomere (Formel 2) neben wenig 3 (nicht isoliert beim Versuch in Äthanol), während die direkte Bestrahlung in Äthanol das Isomere 1 liefert. Damit scheidet gemeinsame Zwischenstufen bei der sensibilisierten und unsensibilisierten Reaktion aus. Die photosensibilisierte Cyclodimerisation des Cumarins ist nach *Schenck* et al. (255) ein Spezialfall der photosensibilisierten Übertragung ungesättigter Substrate A auf ungesättigte Substrate B, die über kurzlebige Photo-Adduktbiradikale Sens^{rad} A abläuft (vgl. Einleitung, Kap. 1.3.). Nach *Hammond* et al. (140) stellt jedoch ein Benzophenon-Cumarin-Adduktbiradikal kein notwendiges Zwischenprodukt für die Bildung von 2 dar, da 2 auch bei direkter Bestrahlung von Cumarin in hoher Verdünnung entsteht. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß 1 bzw. 2 und 3 durch Reaktion von Singlett- bzw. Triplett-Cumarin mit einer Cumarinmolekel im Grundzustand entstehen. Nach sorgfältigen neueren Untersuchungen von *Krauch* et al. (172) sind die Verhältnisse bei der unsensibilisierten Reaktion jedoch noch komplizierter, da hierbei in Wahrheit die Di-

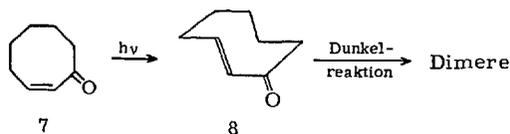
cumarine 1, 2 und 4 entstehen, deren Mengenverhältnis stark lösungsmittelabhängig ist. Das dem Cumarin strukturell nahe verwandte Carbostyryl dimerisiert bei UV-Bestrahlung zum trans-Kopf-Kopf-Dimeren (43).

Bei der UV-Bestrahlung von Cyclopentenon entstehen von den vier möglichen Dimerisationsprodukten nur die Dimeren 5 und 6 in einem vom Lösungsmittel unabhängigen Verhältnis von etwa 1:1 (109, 110).



Demgegenüber photodimerisiert β -Lumicolchicin (54) als Derivat des Cyclopentenons in stereospezifischer Weise zum sogen. α -Lumicolchicin, um dessen Strukturaufklärung sich besonders *Chapman* et al. (55) bemüht haben. Das ebenfalls als Derivat des Cyclopentenons erkannte γ -Lumicolchicin bleibt unter analogen Reaktionsbedingungen überraschenderweise unverändert. Nach Untersuchungen von *Schenck* und *Kuhn* (177, 248) sind jedoch nach wie vor Zweifel an dem dimeren Charakter des α -Lumicolchicins berechtigt.

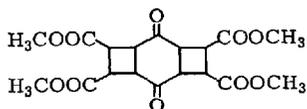
Verbindungen von der Art 5 oder 6 bilden sich im allgemeinen nur durch UV-Bestrahlung cyclischer α,β -ungesättigter Ketone (für Photodimerisierungen von ungesättigten Steroidketonen vgl. (50, 225, 226, 302)). In bestimmten Fällen jedoch findet dieser Reaktionstyp auch als Dunkelreaktion statt. *cis*-2-Cyclooctenon (Formel 7) wandelt sich bei UV-Bestrahlung in Hexan in das sehr reaktive *trans*-Isomere 8 um, das bei Zimmertemperatur spontan zu Cyclobutanderivaten dimerisiert. Von den Dimeren konnten zwei als einheitliche Substanzen isoliert werden (114).



Bei der Photodimerisation des *cis*-2-Cycloheptenons (79, 115) bei Zimmertemperatur bildet sich vermutlich ebenfalls zunächst das *trans*-Isomere, das bei Tieftemperaturbelichtungen (-160°C) spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Oberhalb -120°C wandelt sich 2-*trans*-Cycloheptenon wieder in das stabile *cis*-Isomere um.

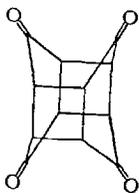
Die von *Stobbe* und *Färber* (295) vorgeschlagene tricyclische Struktur 9 für das Photodimere des Dimethylesters der 3-Oxo-penta-1,4-dien-1,5-

dicarbonsäure wurde kürzlich durch Messung des NMR-Spektrums (80) bestätigt.

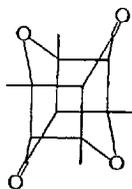


9

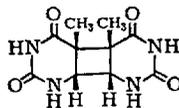
Lange bekannt ist auch die zu C₄-Ringen führende Photodimerisation von p-Chinonen (67, 203). Diejenigen ungesättigten Dimeren, die bei weiterer Belichtung in Isomere mit Käfigstruktur übergehen, enthalten die beiden Doppelbindungen auf derselben Seite des C₄-Ringes (cis-Struktur). Photostabilität ist jedoch kein zwingendes Argument für eine trans-Struktur. Nach neueren Untersuchungen von Cookson et al. (73) handelt es sich z.B. im Falle der ungesättigten photostabilen Dimeren des 2,5- und 2,6-Dimethyl-p-benzochinons um Oxetane. p-Chinon selber polymerisiert sowohl bei Bestrahlung in Lösung als auch in festem Zustand. Kürzlich jedoch gelang seine Käfigdimerisation zu 10 bei UV-Bestrahlung in geschmolzenem Maleinsäureanhydrid (39).



10



11



12

Für das aus 2,6-Dimethyl-4-pyron bei UV-Bestrahlung in festem Zustand oder in Lösung entstehende einzige Dimere konnte die Käfigstruktur 11 bewiesen werden (333). Bei der Photodimerisation im festen Zustand bestimmt die Orientierung der Monomeren im Kristallgitter die Struktur der Dimeren. Dagegen sind die orientierungsbestimmenden Faktoren bei Dimerisationen in Lösung weitgehend unbekannt (333). Einem besonders komplizierten Photodimerisationsprozeß begegneten Chapman et al. (56) bei Bestrahlungen von 2-Phenoxy-4,5-benzotropon.

Photodimerisationen unter Bildung von Cyclobutanderivaten sind auch in biologisch wichtigen Systemen beobachtet worden (197, 319). Als Beispiel sei das Dimere 12 angeführt, das bei UV-Bestrahlung einer gefrorenen wäßrigen Lösung von Thymin entsteht (4, 24, 188). Verbindung 12 läßt sich photosensibilisiert in Thymin rückspalten (187).

2.1.2.) Benzocyclische Olefine, Acenaphthylen, Phenanthren-Derivate u. a.

Die bei UV-Bestrahlung von Inden in Substanz erfolgende Polymerisation (294) findet auch bei Bestrahlung in benzolischer Lösung statt (201). Dagegen konnten *Schenck* et al. (176, 201) unter sonst gleichen Bedingungen in Dioxan als Lösungsmittel bei geringem Umsatz das Cyclobuta-diinden (Formel 13) isolieren, dessen Struktur durch Ozonabbau bewiesen wurde (130).



13

Präparativ zugänglich wurde das Dimere 13 durch Verwendung von Photosensibilisatoren wie Acetophenon, Benzophenon, *Michlers* Keton, Benzil u. a. (256, 267). Auch die ^{60}Co - γ -Bestrahlung von Inden führt nach *Krauch* et al. (168) zur Bildung von 13 in guter Ausbeute. Im Gegensatz zur stereoselektiven Cyclodimerisation des Indens liefert die sensibilisierte Photodimerisation des 2-Chlorindens zwei Stereoisomere im Verhältnis 2:1 (201). Die durch Benzophenon photosensibilisierte Cycloaddition des 2-Chlorindens an Inden führt in guter Ausbeute zum 9a-Chlor-cyclobutadiinden, das bei 180 °C unter HCl-Eliminierung in Biindenyl-(2,2') übergeht. Mit 2-Brominden entsteht unter den gleichen Bedingungen kein gemischtes C_4 -Cycloaddukt, sondern unmittelbar Biindenyl-(2,2') (170). Aus 1,2-Dihydronaphthalin wiederum bildet sich bei Belichtung in Gegenwart von Benzophenon nur ein Vierringdimeres mit Kopf-Kopf-Struktur (201).

Interessant ist ein Vergleich des photochemischen Verhaltens der Heterocyclen Indol, Thionaphthen und Cumaron, die formal aus Inden durch Ersatz der Methylen-Gruppe durch $-\text{NH}$, $-\text{S}-$ und $-\text{O}-$ hervorgehen. Die beiden ersteren konnten weder sensibilisiert noch unsensibilisiert photodimerisiert werden (201), dagegen gelang *Krauch* et al. (174) die Photodimerisation des Cumarons zu den Dimeren 14 und 15 (etwa im Verhältnis 3:1) in Gegenwart der Sensibilisatoren Propiophenon ($E_T = 74,6$ kcal), Xanthon ($E_T = 74,2$ kcal), Acetophenon ($E_T = 73,6$ kcal) und Aceton ($E_T = ?$).



14



15

Benzaldehyd ($E_T = 71,9$ kcal), Benzophenon ($E_T = 68,5$ kcal) und Thioxanthon ($E_T = 65,5$ kcal) sind keine Sensibilisatoren für diese C_4 -Cyclodimerisation, sondern bilden mit Cumaron 1:1-Addukte mit Oxetan-

struktur. Mit Benzil und Fluorenon-(9) findet keine Photoreaktion statt. Beim Versuch Furan in Gegenwart von Benzophenon zu dimerisieren, war ebenfalls nur Oxetan-Bildung beobachtet worden (259). Aus diesen Versuchen ergibt sich überzeugend eine Korrelation zwischen den aus Phosphoreszenzspektren gewonnenen Triplettenergien der Sensibilisatoren und der chemischen Veränderung der Systeme. Die photosensibilisierte Dimerisation des Cumarons verlangt offensichtlich Sensibilisatoren mit $E_T > 72$ kcal.

Die aus dem Phosphoreszenzspektrum des Cumarons ermittelte Triplettenergie des $O'-O$ -Überganges von 70 kcal/Mol stimmt mit diesen Befunden gut überein, wenn man berücksichtigt, daß zur wirksamen Energieübertragung die Triplettenergie des Sensibilisators 3–5 kcal über der des Substrates liegen muß (16). Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so können im Fall von Carbonyl-Verbindungen als Sensibilisatoren C_3O -Cycloaddukte (Oxetane) gebildet werden. Auf diese Verhältnisse haben besonders Arnold et al. (10) hingewiesen.

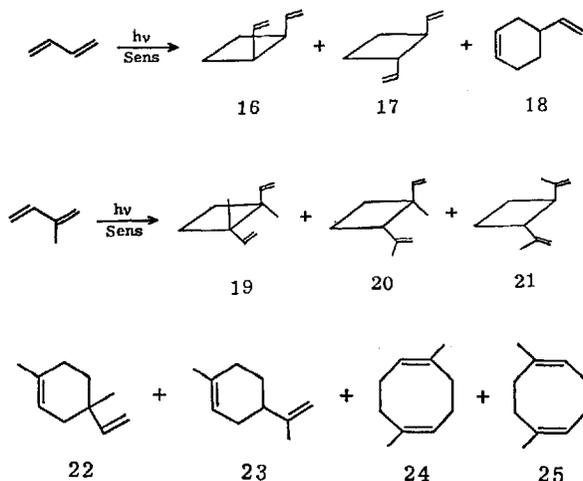
2-Phenylcumarone läßt sich dagegen sensibilisiert nicht dimerisieren, wohl aber unsensibilisiert in benzolischer Lösung (201). Es verhält sich in dieser Hinsicht wie Stilben, dessen Photodimerisation ebenfalls nicht sensibilisierbar ist. Wahrscheinlich ist hier der niedrigste angeregte Singulettzustand für die Dimerisation verantwortlich (228).

Acenaphthylen geht bei direkter Bestrahlung in ein Gemisch zweier Dimerer mit syn- bzw. anti-Struktur über (vgl. (27)). Die Reaktion ist durch den Farbstoff Rose Bengale sensibilisierbar (249, 253), und das Verhältnis der beiden Dimeren ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Hemmversuche mit Cyclooctatetraen deuten darauf hin, daß das anti-Isomere nur aus dem Triplettzustand, das syn-Isomere dagegen aus dem Singulett- und Triplettzustand des Acenaphthylens gebildet wird (144). Vom Phenanthren sind keine Photodimeren bekannt. Die Dimerisation des 9-Cyanophenanthrens (237) stellt das bisher einzige Beispiel für die Photodimerisation eines Phenanthrenderivates dar. Orientierende Versuche ergaben, daß auch 1-Phenyl-cyclohexen bzw. -cyclopenten photosensibilisiert zu Cyclobutan-Derivaten dimerisiert werden können (201).

2.1.3.) 1,3-Diene

Von besonderer präparativer und theoretischer Bedeutung sind die Ergebnisse der photosensibilisierten Dimerisation von 1,3-Dienen. Hier konkurrieren C_4 -Cyclodimerisation und C_6 -Cyclodimerisation (Diels-Alder-Typ). So bildet sich aus Butadien bei der photosensibilisierten Dimerisation neben cis- und trans-1,2-Divinylcyclobutan (Formeln 16 und 17) auch 4-Vinylcyclohexen (Formel 18) (134, 139). Isopren liefert

unter analogen Bedingungen sieben Produkte, drei 1,2-disubstituierte Cyclobutane (Formeln 19, 20 und 21), zwei Cyclohexen-Derivate (Formeln 22 und 23) und zwei Derivate des Cycloocta-1,5-diens (Formeln 24 und 25) (137, 139).



In beiden Fällen ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte eine Funktion des verwendeten Sensibilisators. Die einfache Theorie der Triplettenergieübertragung vom Sensibilisator auf das Dien (Mechanismus B, Kap. 1.3.) läßt eine solche Abhängigkeit nicht erwarten. Dagegen wäre ein über Sensibilisator-Adduktbiradikale verlaufender Mechanismus (Mechanismus A, Kap. 1.3.) mit diesen Befunden vereinbar.

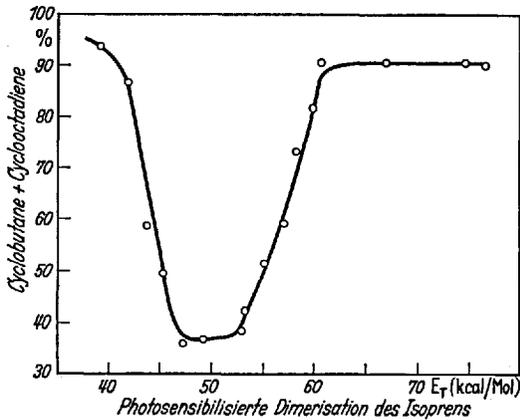
Hammond et al. (183) haben beide Systeme eingehend untersucht und dabei Regelmäßigkeiten aufgefunden, die am Beispiel des Isoprens (vgl. auch (304)) genauer erläutert werden sollen.

1. Jede Variation des Sensibilisators, die zur Ausbeutesteigerung von 19 führt, erhöht auch die Ausbeuten von 20, 21, 24 und 25 und vermindert diejenigen von 22 und 23. Die Produkte 19, 20, 21, 24 und 25 bzw. 22 und 23 lassen sich daher zu Gruppen zusammenfassen. Die Mengenverhältnisse der Verbindungen innerhalb beider Gruppen sind konstant. Es existieren daher offensichtlich zwei Vorläufer für die Dimeren, von denen der eine hauptsächlich Cyclobutane und Cyclooctadiene⁴ liefert, der andere dagegen zur Bildung von Cyclohexenen führt.

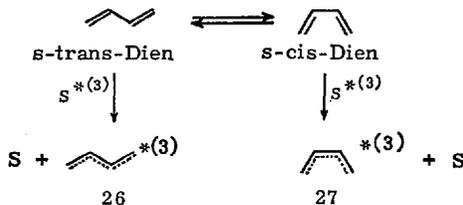
2. Übersteigt die Triplettenergie 60 kcal, so wird die Produktzusammensetzung vom Sensibilisator unabhängig.

⁴ Die Cycloocta-1,5-diene sind möglicherweise keine primären Photoprodukte, sondern durch Cope-Umlagerung der entsprechenden 1,2-Divinylcyclobutane entstanden.

3. Im Bereich zwischen 50 und 60 kcal nimmt die Ausbeute an Cyclohexenen mit abnehmender Anregungsenergie auf Kosten der Cyclobutane und Cyclooctadiene zu. Bei Anregungsenergien der Sensibilisatoren unterhalb von 50 kcal steigt der Gehalt an C_4 - und C_8 -Cyclodimeren wieder an (vgl. Abb.). Es ist jedoch charakteristisch, daß mit dem erneuten Anstieg eine starke Abnahme in den Reaktionsgeschwindigkeiten verbunden ist, was auf einen andersartigen Mechanismus hindeutet.



Nach *Hammond et al. (183)* sind die Ergebnisse für den Bereich oberhalb von 50 kcal mit der Vorstellung einer physikalischen Energieübertragung vereinbar, wenn man annimmt, daß – in Einklang mit dem *Franck-Condon-Prinzip* – Energieübertragung auf das s-trans-Dien bzw. s-cis-Dien zu einem trans- bzw. cis-Triplettzustand (Formel 26 bzw. 27) des Diens führt. Es sei darauf hingewiesen, daß *Havinga (148)* bei der Photoisomerisierung des Präcalciferols und Tachysterins stereoisomere Anregungszustände als Zwischenprodukte diskutiert hat.



Der im angeregten Zustand verstärkte Doppelbindungscharakter der zentralen Bindung des Diensystems verhindert eine schnelle gegenseitige Umwandlung der cis- und trans-Triplettzustände. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Cyclohexen-Derivate hauptsächlich aus 27 gebildet werden, während 26 vor allem den Vorläufer für die Cyclobutane und Cyclo-

octadiene darstellt. 1,3-Dialkylcyclobutenderivate werden nicht gebildet. Alle beobachteten Produkte lassen sich daher von Zwischenprodukten mit zwei Allylradikalstellen (Formel 28, schematisch) ableiten, die durch Addition der cis- und trans-Triplettzustände an die s-cis- und s-trans-Diene gebildet werden. Energetisch ungünstigere Zwischenprodukte wie 29 treten offenbar nicht auf.



Im Bereich der Sensibilisatoren mit $E_T > 60$ kcal soll die Energieübertragung auf die s-trans- und s-cis-Grundzustände der Diene in diffusionskontrollierter Reaktion erfolgen, und der niedrige Gehalt an Cyclohexenen (3–4% bei Butadien und 7–8% bei Isopren) bei Verwendung dieser Sensibilisatoren spiegelt den geringen Gehalt an s-cis-Dien im thermischen Gleichgewicht der Diene wider. Aus der Zunahme des Gehaltes an Cyclohexenen beim Übergang zu Sensibilisatoren mit niedrigeren Anregungsenergien folgern die Autoren, daß die Anregung von s-cis-Dienen in den Triplettzustand weniger Energie erfordert als die Anregung der s-trans-Konformer.

Evans (117) gibt als untere Grenze für die Singlett-Triplett-Absorption des Butadiens bzw. Isoprens die Werte 59,6 bzw. 60 kcal an. Die Übergänge sollen für die vorherrschenden s-trans-Formen charakteristisch sein. Für Cyclohexa-1,3-dien (cis-Dien) wird der Wert von 53,5 kcal angegeben.

Der erneute Anstieg im Gehalt an Cyclobutenen und Cyclooctadienen unterhalb von etwa 50 kcal ist jedoch auf dieser Basis nicht erklärbar. Hier postulieren die Autoren einen Anregungsprozeß, der nicht mehr dem *Franck-Condon-Prinzip* gehorcht („non-vertical excitation“) und betonen, daß ein über Sensibilisator-Adduktbiradikale verlaufender Mechanismus eine äquivalente Beschreibungsmöglichkeit darstellt.

Auch Ferrocen ist als Sensibilisator für die Dimerisation des Isoprens geeignet (94). Die Produktzusammensetzung entspricht überraschenderweise der eines Sensibilisators mit einer Triplettenergie oberhalb 60 kcal/Mol, obwohl Ferrocen den Anthracentriplettzustand (43 kcal/Mol (213)) löschen kann. Zur Erklärung nehmen die Autoren den Zerfall eines höher angeregten Dien-Ferrocen-Komplexes in Triplettzustände der Einzelkomponenten an.

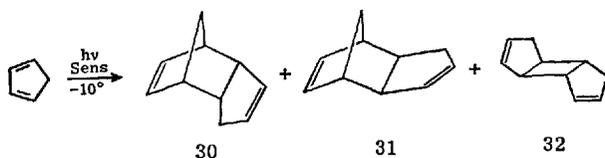
Weniger systematisch wurde bisher die photosensibilisierte Dimerisation des Myrcens (187), der isomeren Piperylene (139) sowie des 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (139) untersucht. Auch hier variiert die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Variation des Sensibilisators. Bei

Bestrahlung von Mischungen aus Butadien und seinen Homologen in Gegenwart von Sensibilisatoren treten außer homo-dimeren auch co-dimere Cycloaddukte auf (232).

Über die unsensibilisierte Photodimerisation der offenkettigen 1,3-Diene liegen noch keine genauen Angaben vor. Im Falle des Myrcens (187) konnten nur Polymere isoliert werden. 1,3-Butadien liefert bei direkter UV-Bestrahlung ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) neben viel polymerem Material mindestens zehn Produkte (284, 305), die teilweise vermutlich Folgeprodukte des Bicyclo[1,1,0]butans darstellen (vgl. Kap. 3.2.).

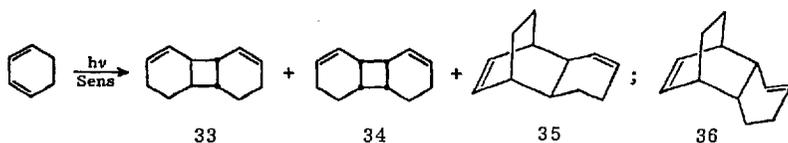
Bei den bisher erwähnten photosensibilisierten Dimerisationen traten C_4 - und C_6 -Cycloadditionen konkurrierend auf. Demgegenüber konnte bei der durch Benzophenon sensibilisierten Dimerisation von Muconsäuredimethylester und Sorbinsäuremethylester nur C_4 -Cyclodimerisation nachgewiesen werden (159).

Bei der photosensibilisierten Dimerisation des Cyclopentadiens bei -10°C entstehen endo-Dicyclopentadien (Formel 30), exo-Dicyclopentadien (Formel 31) und als C_4 -Cyclomerisat das trans-Tricyclo[5,3,0,0^{2,6}]deca-3,9-dien (Formel 32) im ungefähren Verhältnis 1:1:1 (nach Korrektur für die thermische Dimerisation) (139, 306).

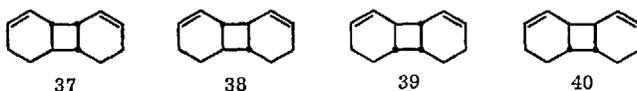


Bemerkenswert ist die photochemische Bildung beträchtlicher Mengen an exo-Diels-Alder-Addukt (Formel 31). Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit offenkettigen 1,3-Dienen ist hier die Produktzusammensetzung vom angewandten Sensibilisator (z. B. Acetophenon, Benzophenon, Fluoren, Benzil) unabhängig. Neben 30–32 bilden sich mit Aceton als Sensibilisator auch noch 1-[2'-Cyclopenten-1-yl]-Cyclopentadien-(1,3) und durch Addition von Aceton an Cyclopentadien das entsprechende Oxetan (127).

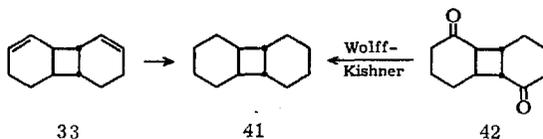
Gut untersucht ist auch die photochemische Dimerisation des Cyclohexa-1,3-diens. Nach Schenck et al. (264) bilden sich bei der photosensibilisierten Dimerisation bei 20°C das anti- C_4 -Cycloaddukt 33, das syn- C_4 -Cycloaddukt 34 und das exo-Diels-Alder-Addukt 35 in einem vom jeweils verwendeten Sensibilisator (z. B. Benzaldehyd, Benzophenon, Michlers Keton) praktisch unabhängigen Mengenverhältnis von etwa 12:3:5.



Bei -80°C entstehen 33, 34 und 35 im Verhältnis 83:5:12. Die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung deutet auf unterschiedliche Aktivierungsenergien der konkurrierenden Teilprozesse hin. Bei erhöhter Temperatur ($> 175^\circ\text{C}$) lagert sich 33 bzw. 34 in das endo- bzw. exo-Diels-Alder-Addukt (Formel 36 bzw. 35) um.



Hammond et al. (309), die ebenfalls die photosensibilisierte Dimerisation des Cyclohexa-1,3-diens untersuchten, haben darauf hingewiesen, daß diese Umlagerungen allein noch nicht zwischen den Strukturen 33, 37 und 38 bzw. 34, 39 und 40 entscheiden. Für das Hauptprodukt konnte Struktur 33 durch Hydrierung zum gesättigten Kohlenwasserstoff 41 bewiesen werden, der auch aus dem Photodimeren 42 des Cyclohexenons

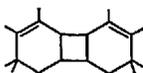


durch Wolff-Kishner-Reduktion entsteht. Für das zweite C_4 -Cycloaddukt konnten die trans-verknüpften Strukturen 39 und 40 bisher nicht ausgeschlossen werden (Beispiele für photochemisch gebildete trans-verknüpfte Bicyclo[4,2,0]octanderivate vgl. (19, 78, 193)).

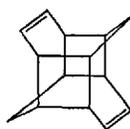
Die Photodimerisation von Cyclohexa-1,3-dien zu 33, 34 und 35 gelingt überraschenderweise auch in Abwesenheit von Sensibilisatoren, wenn das Dien in Substanz mit Licht der Wellenlängen oberhalb $330 \text{ m}\mu$ bestrahlt wird. Das Produktverhältnis ist jedoch anders als bei der sensibilisierten Dimerisation (anti- C_4 : syn- C_4 : exo- C_6 -Addukt = 44:23:33). *Schenck* et al. (264) nehmen an, daß hier Stoßpaare des Diens durch Absorption direkt in Adduktbiradikale übergehen, die dann im Sinne eines Substratrelais-Mechanismus zu den Produkten führen. Für die unterschiedliche Produktverteilung bei der unsensibilisierten und sensibilisierten Dimerisation (Fremdrelais-Mechanismus) soll die chemische Natur der Relaismolekel verantwortlich sein. Wird Cyclohexadien dagegen in

Substanz mit Quarz-UV-Licht bestrahlt, so findet zu über 80% Disproportionierung unter Benzolbildung statt (264). Die Cyclodimerisation und die in verdünnter ätherischer Lösung eintretende Trienspaltung (161) treten nur als Nebenreaktionen auf. Die hier bei Bestrahlung in Lösung beobachtete Benzolbildung erscheint besonders bemerkenswert, da diese bisher als eine für die Gasphasenbelichtung von Cyclohexadien charakteristische Reaktion betrachtet wurde (276).

Die photosensibilisierte Dimerisation von α -Phellandren und α -Terpinen führt zu komplexen Gemischen, für deren Hauptbestandteile Cyclobutan-Strukturen wahrscheinlich gemacht werden konnten (17, 187). UV-Bestrahlung von β -Pyronen in Gegenwart von Benzophenon liefert neben drei β -Pyronen/Benzophenon-1:1-Addukten ein Dimeres, dem auf Grund spektroskopischer Daten (IR, NMR) Struktur 43 zuerteilt wurde. α -Pyronen ergibt unter analogen Bedingungen nur Additionsprodukte mit Benzophenon (187).



43



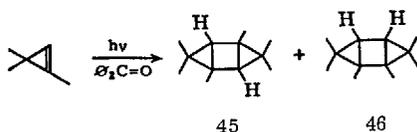
44

Die durch Benzophenon photosensibilisierte Dimerisation des Cycloheptatriens ergibt ein schwer trennbares Gemisch, das aus mindestens vier Komponenten besteht (178, 266). Keines der Dimeren leitet sich vom Norcaradien-Gerüst ab. Nach spektroskopischen Befunden handelt es sich um ein C_4 -Cycloaddukt, zwei C_6 -Cycloaddukte (endo- und exo-Diels-Alder-Typ) sowie um das nur zwei Doppelbindungen enthaltende Dimere 44.

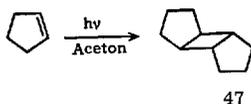
2.1.4.) Nicht-konjugierte Olefine

Die Photosensibilisation hat sich als besonders nützlich bei der C_4 -Cyclodimerisation von Olefinen mit isolierten Doppelbindungen erwiesen. Mit Ausnahme der durch Quecksilber photosensibilisierten Dimerisation des Äthylens zu Cyclobutan in der Gasphase (61) konnten jedoch bisher nur cyclische Olefine photosensibilisiert dimerisiert werden.

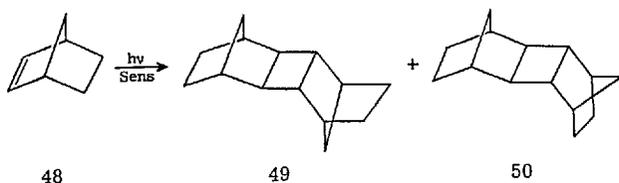
UV-Bestrahlung von 1,3,3-Trimethyl-cyclopropen in Aceton in Anwesenheit von Benzophenon führt zu einem 4:1-Gemisch der tricyclischen Kohlenwasserstoffe 45 und 46 (286, 287) (zum photochemischen Verhalten von 3-Acyl-cyclopropenen vgl. (205).



trans-Tricyclo[5,3,0,0^{2,6}]decan (Formel 47) entsteht neben zahlreichen anderen Produkten bei der UV-Bestrahlung von Cyclopenten in Aceton (239). Benzophenon und Dicyclopropylketon sind keine Sensibilisatoren

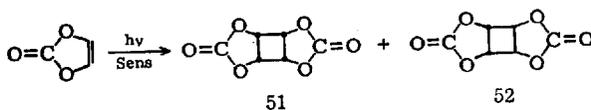


für diese Dimerisierung. Bei der C₄-Cyclodimerisierung des Norbornens (Formel 48) zu den Pentacyclo[8,2,1,1^{4,7},0^{2,9},0^{3,8}]tetradecanen 49 und 50



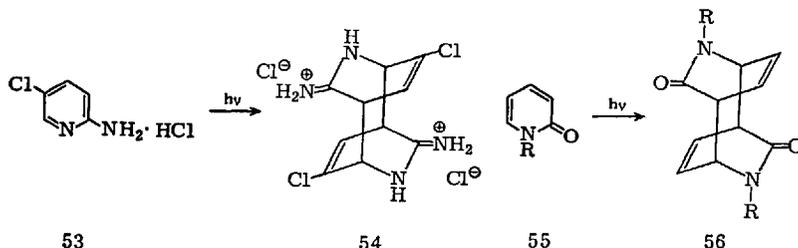
erwies sich dagegen Dicyclopropylketon dem Aceton als Sensibilisator überlegen (238). Das Verhältnis der Isomeren 49 zu 50 beträgt etwa 12:88 und ist vom Sensibilisator unabhängig (17). Außer den erwähnten Ketonen sind als Sensibilisatoren noch Acetophenon, Cyclopropyl-phenylketon sowie Benzol geeignet. Benzophenon bildet mit 48 beim Bestrahlen ein Oxetan (10, 238). Im Verhältnis 97:3 entstehen die Dimeren 49 und 50 bei der UV-Bestrahlung einer ätherischen Lösung von 48 in Gegenwart von Kupfer-I-chlorid (17).

Vinylencarbonat läßt sich mit Sensibilisatoren, deren E_T > 74 kcal/Mol ist, zu den Cyclobutan-Derivaten 51 und 52 dimerisieren (145). Das Verhältnis der beiden Stereoisomeren ist unabhängig vom verwendeten Sensibilisator, jedoch stark abhängig vom Lösungsmittel. Ähnliche Verhältnisse werden bei der photosensibilisierten Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an cis-Dichloräthylen beobachtet (vgl. S. 473).



2.1.5.) Photo-C₈-Cyclodimerisationen

Im Vergleich zu den C₄- und C₆-Cyclodimerisationen stellen die Photo-C₈-cyclodimerisationen nur eine kleine Gruppe dar. Nach *Taylor et al.* (300, 301) photodimerisieren 2-Aminopyridine (Formel 53) und 2-Pyridone (Formel 55) in Lösung zu 54 und 56.



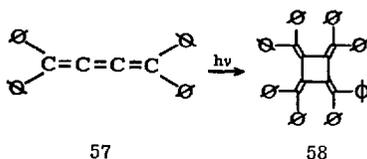
Methyl- β -naphthyläther geht bei UV-Bestrahlung in einer Reihe von Lösungsmitteln in ein Dimeres über, das wahrscheinlich durch 1,4-1,4-Verknüpfung gebildet wird (28). Andere mono-substituierte Naphthalinderivate, die in α - oder β -Stellung eine Methyl-, Hydroxyl- oder Amino-Gruppe oder ein Bromatom tragen, zeigen dieses Phänomen nicht. Benzophenon hemmt diese Photoreaktion. Zu den C₈-Cyclomerisationen gehören auch die Photodimerisationen von Anthracen und Anthracen-Derivaten (8, 128, 292). Es wird allgemein angenommen (vgl. z. B. (27)), daß für die Dimerisation der Singlettzustand des Anthracens verantwortlich ist. In diesem Zusammenhang ist jedoch die Beobachtung wichtig, daß Biacetyl als Sensibilisator für die Anthracen-Dimerisierung geeignet ist (16).

2.1.6.) Acetylen- und Butatrien-Derivate

UV-Bestrahlung von Diphenylacetylen in Hexan liefert 1,2,3-Triphenylazulen, 1,2,3-Triphenylnaphthalin, Hexaphenylbenzol und ein Tetrameres des Diphenylacetylens (47). Letztere Verbindung stellt nicht – wie ursprünglich angenommen (123, 124) – Octaphenylcuban dar, sondern erwies sich als Octaphenylcyclooctatetraen (303). Diese Produkte entstehen vermutlich aus dem intermediär durch Cyclodimerisation von Diphenylacetylen gebildeten instabilen Tetraphenylcyclobutadien (47). Phenylacetylen liefert unter analogen Bedingungen 1-Phenylazulen und 1-Phenylnaphthalin im Verhältnis 5:1 (38). Diese Dimerisation ist nicht durch Benzophenon sensibilisierbar.

Abschließend sei die durch Sonnenlicht bewirkte Dimerisierung des Tetraphenyl-butatriens (Formel 57) im kristallinen Zustand (30) erwähnt,

bei der – wie kürzlich gezeigt – Octaphenyl-tetramethylen-cyclobutan (Formel 58) (308) entsteht.



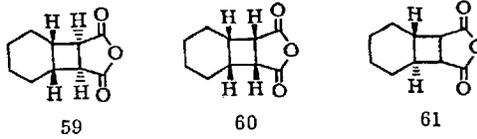
2.2.) Co-dimerisationen

In der durch Carbonylverbindungen photosensibilisierten Cycloaddition ungesättigter Verbindungen, die erstmals für die Addition von Maleinsäureanhydrid an Aromaten (246, 257) beschrieben wurde, ist ein präparativ ergiebiges photochemisches Reaktionsprinzip für die Synthese von Cyclobutan- und Cyclobutenderivaten gefunden worden. Die Ausweitung dieses Reaktionsprinzips durch Variation der ungesättigten Systeme verdankt man vor allem *Schenck et al.* (252, 256, 258, 259). Die vielseitige Anwendbarkeit dieser Methode wird wesentlich dadurch bedingt, daß nur eine Komponente photoaktivierbar sein muß. Als Zweitsubstrate sind daher z.B. auch offenkettige Olefine mit isolierten Doppelbindungen geeignet, die selbst weder direkt photochemisch noch photosensibilisiert dimerisiert werden können.

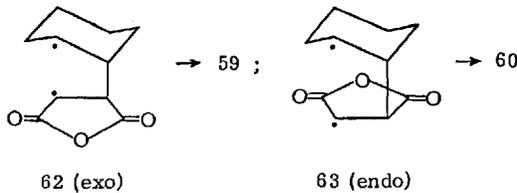
2.2.1.) Additionen an nicht-konjugierte und konjugierte Olefine

Zahlreiche Philodiene haben sich als besonders geeignete photoaktivierbare Komponenten bei der Co-cycloaddition erwiesen. Die photosensibilisierte Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Olefinen wie Octen-(1), Hepten-(1) und Cyclohexen bei Zimmertemperatur führt jedoch nicht zu den erwarteten C_4 -Cycloaddukten, da die Tendenz des Maleinsäureanhydrids zur Copolymerisation mit Olefinen das Reaktionsbild bestimmt. Diese Konkurrenzreaktion läßt sich in bestimmten Fällen durch Temperaturerniedrigung zugunsten der C_4 -Cycloaddition zurückdrängen. So gelang *Schenck et al.* (178, 270) bei -80°C mit Benzophenon als Sensibilisator die Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclohexen zu den drei möglichen isomeren Bicyclo[4,2,0]octan-Derivaten 59, 60 und 61 (im Verhältnis 49:33:11), die *Barltrop et al.* (19, 220) erstmals durch selektive Einstrahlung in das Absorptionsmaximum des aus Maleinsäureanhydrid und Cyclohexen gebildeten charge-transfer-Komplexes

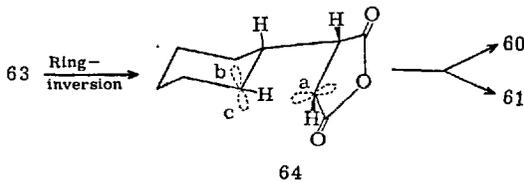
darstellen konnten (Verhältnis 55:26:19). Daneben entstehen bei der direkten UV-Bestrahlung noch Bicyclohex-2-enyl und Cyclohex-2-enylbernsteinsäureanhydrid.



Als Zwischenprodukte für die cis-verknüpften Bicyclooctane 59 und 60 formulierten die Autoren die exo- und endo-Biradikale 62 und 63, die durch photochemische Anregung der exo- bzw. endo-Konfiguration des charge-transfer-Komplexes entstehen sollen.



Im endo-Biradikal 63 sind zwischen den H-Atomen des Cyclohexanringes und der Anhydridgruppierung Abstoßungskräfte wirksam, denen das Biradikal durch Ringinversion zum äquatorialsubstituierten Biradikal 64 ausweichen kann.



Je nach Art der Überlappung der p-Orbitale (Schleife a mit b bzw. c) kann aus 64 das cis-verknüpfte Bicyclooctanderivat 60 bzw. das trans-verknüpfte 61 entstehen.

Daß die Bildung von charge-transfer-Komplexen jedoch keine notwendige Voraussetzung für diese Cycloadditionen darstellt, zeigt das folgende Beispiel. Im System Maleinsäuredimethylester/Cyclohexen konnte kein Hinweis auf einen charge-transfer-Komplex erhalten werden (220). Trotzdem entsteht bei direkter UV-Bestrahlung neben Bicyclohex-2-enyl und Cyclohex-2-enylbernsteinsäureester ein aus vier Komponenten bestehendes Gemisch isomerer cis- und trans-verknüpfter Bicyclo[4,2,0]-octan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (82, 193, 195, 220).

Wenn auch die Bildung trans-verknüpfter Bicyclooctane zwanglos nur mit einem zweistufigen Mechanismus der C_4 -Ringbildung erklärt werden kann, so ist damit für die Produkte mit cis-verknüpften Ringen ein einstufiger Mechanismus keineswegs ausgeschlossen. Wenn jedoch die cis- bzw. trans-verknüpften Bicyclooctanderivate über gemeinsame 1,4-biradikalische Zwischenprodukte entstehen, so sollten sich nach *De Mayo* (82, 196) Unterschiede in den energetischen Anforderungen für die Cyclisierung in einer Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der cis- zu den trans-verknüpften Produkten auswirken. Tatsächlich ist der Logarithmus dieses Verhältnisses eine lineare Funktion der reziproken Temperatur, und zwar nimmt der Gehalt an trans-verknüpften Produkten mit steigender Temperatur zu.

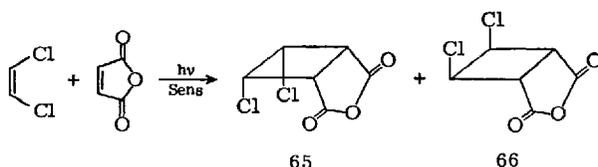
Die vier isomeren Bicyclooctan-ester bilden sich auch bei Bestrahlung von Maleinsäureester in Cyclohexen in Gegenwart von Photosensibilisatoren (z.B. Benzophenon, Acetophenon, 4-Methylacetophenon und Benzol). Die Produktzusammensetzung bei direkter und sensibilisierter Cycloaddition ist ähnlich, aber nicht identisch (82, 196).

Einen direkten Weg zu Derivaten des cis-verknüpften Bicyclo[3,2,0]-heptans stellt die analoge photochemische Addition von Maleinsäureester an Cyclopenten dar (195). Produkte mit trans-Verknüpfung der 4- und 5-Ringe werden nicht gebildet. Die unsensibilisierte Photoaddition von Maleinsäuredimethylester an Norbornen führt ausschließlich zum exo-Tricyclo[4,2,1,0^{2,5}]nonan-Derivat (143).

Die präparative Anwendbarkeit der photosensibilisierten Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Alkene wird durch die bereits erwähnte Tendenz des Maleinsäureanhydrids zur Copolymerisation stark eingeschränkt.

Diese Konkurrenzreaktion findet auch mit den Enolacetaten des Cyclopentanons, Cycloheptanons und Cyclooctanons statt, während überraschenderweise mit Cyclohexanon-enolacetat das erwartete Bicyclooctanderivat in guter Ausbeute erhalten werden konnte (146, 269).

Es hat sich jedoch gezeigt, daß bereits ein Halogenatom an der Doppelbindung der Olefinkomponenten genügt, um die Mischpolymerisation mit Maleinsäureanhydrid vollständig zugunsten der C_4 -Cycloaddition zu unterdrücken. Für die präparative Chemie ergeben sich so interessante Varianten. Aus der Vielzahl der Beispiele sei die durch Benzophenon photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid an cis-Dichloräthylen besonders hervorgehoben (297). In überschüssigem cis-Dichloräthylen als Lösungsmittel entstehen unter Erhaltung der Konfiguration die stereoisomeren cis-Dichlorcyclobutan-Derivate 65 (syn-Typ) und 66 (anti-Typ) im Verhältnis 81:19.



Das Produktverhältnis ist stark lösungsmittelabhängig. In Acetonitril (hohe DK) entsteht praktisch ausschließlich 65, während in Tetrachlorkohlenstoff 66 zum Hauptprodukt (70 % des Isomerengemisches) wird. *trans*-Dichloräthylen addiert Maleinsäureanhydrid nicht. Beim Belichten von Maleinsäureanhydrid in *trans*-Dichloräthylen entstehen die Cycloaddukte des *cis*-Dichloräthylens, das durch sensibilisierte Photoisomerisierung aus *trans*-Dichloräthylen hervorgeht. Das Produktionsverhältnis 65 zu 66 beträgt hier 28:72.

Nach der Kirkwood-Onsager-Beziehung (160, 206, 214) ist für den Logarithmus des Produktverhältnisses eine lineare Abhängigkeit zu erwarten, falls

$$\log \frac{[65]}{[66]} \approx \frac{D-1}{2D+1} \frac{\rho}{M}$$

D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

ρ = Dichte des Lösungsmittels

M = Molekulargewicht des Lösungsmittels

65 und 66 in Parallelreaktionen aus ein und demselben Ausgangsstoff gebildet werden. Diese lineare Beziehung ist tatsächlich gut erfüllt, obwohl sich die verwendeten Lösungsmittel chemisch z.T. beträchtlich unterscheiden. Der hier beobachtete Lösungsmittelleffekt läßt sich demnach gut rein elektrostatisch beschreiben. Wenn die Werte für *cis*- und *trans*-Dichloräthylen auf dieser Geraden liegen, so bedeutet dies offenbar, daß die Reaktion in beiden Fällen über den gleichen Reaktanten, also *cis*-Dichloräthylen, abläuft. Daß die Ausbeute an *syn*-Addukt 65 mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, ist plausibel, da der Übergangszustand mit dem größten Dipolmoment von der Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten am stärksten profitieren sollte.

Das Fehlen des *trans*-3,4-Dichlorcyclobutandicarbonsäure-(1,2)-anhydrids unter den Reaktionsprodukten führt zu der Annahme, daß die Knüpfung der beiden σ -Bindungen in den hier vorliegenden Fällen simultan geschieht. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß die Chloratome durch einen „heavy atom effect“ die Spin-inversion in einem 1,4-biradikalischen Zwischenprodukt derart erleichtern, daß der Ringschluß zum Cycloaddukt schneller erfolgt als die Rotation um eine Einfachbindung.

Der Verwendung halogener Olefine als Komponenten zur photosensibilisierten Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid sind jedoch Grenzen gesetzt. Z.B. kann Maleinsäureanhydrid nicht an Tri- bzw. Tetrachloräthylen addiert werden. Das Ausbleiben der Addition beruht auf einer bevorzugten Desaktivierung des photochemisch angeregten Sensibilisators (z.B. Benzophenon) durch die genannten Chlorolefine (297). Da-

gegen sind diese Chlorolefine zur Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid unter sonst gleichen Bedingungen geeignet. In der Konkurrenz der Reaktionen von angeregtem Benzophenon mit den verschiedenen halogenierten und nicht-halogenierten Äthylenderivaten erweist sich Dimethylmaleinsäureanhydrid dem Maleinsäureanhydrid als deutlich überlegen. Im Einklang hiermit beobachtet man bei der Belichtung einer äquimolaren Mischung von Maleinsäure- und Dimethylmaleinsäureanhydrid in Dioxan in Gegenwart von Benzophenon die Bildung des dimeren Dimethylmaleinsäureanhydrids und des Mischdimeren. Dimeres Maleinsäureanhydrid wurde nicht isoliert. Die beiden C_4 -Cyclomerisate entstehen im Verhältnis 70:30 (269). Hieraus folgt, daß ein Zwischenprodukt der sensibilisierten Photoaktivierung des Dimethylmaleinsäureanhydrids bevorzugt mit Dimethylmaleinsäureanhydrid und zu einem geringeren Teil mit Maleinsäureanhydrid reagiert.

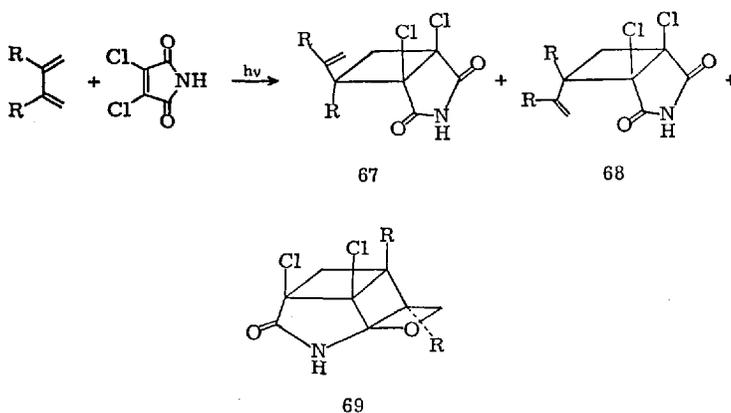
Die Variation der Sensibilisatoren bei der Dimerisierung des Dimethylmaleinsäureanhydrids hat ergeben (145), daß eine Photoaktivierung des Dimethylmaleinsäureanhydrids mit Xanthon, Acetophenon, Benzophenon, Triphenylen und Thioxanthon gelingt (alle $E_T \geq 65,5$ kcal/Mol), während Sensibilisatoren wie Michlers Keton und α -Naphthylphenylketon ($E_T \leq 61$ kcal/Mol) unwirksam sind. Nach dieser indirekten Methode (vgl. auch (135, 136, 179)) würde man für Dimethylmaleinsäureanhydrid eine Triplettanregungsenergie von 61–63 kcal/Mol erwarten, da zur wirksamen Energieübertragung die Anregungsenergie des Sensibilisators einige Kilokalorien über der des Akzeptors liegen sollte⁵. Die Messung der Phosphoreszenz des Dimethylmaleinsäureanhydrids ergab einen Wert von 61 kcal/Mol (242).

Die photosensibilisierte Cycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an eine C=C-Doppelbindung ist eine allgemein anwendbare Reaktion. Außer an Halogenolefine (259) konnten zahlreiche weitere C_4 -Cycloaddukte an Enolacetate (146) und Enoläther (256) synthetisiert werden. Selbst mit unsubstituierten Olefinen wie Cyclohexen, Tetramethyläthylen und Diisobutylen sind die entsprechenden Cyclobutanderivate bereits bei Zimmertemperatur leicht zugänglich (259). Eine Ausnahme stellt α -Cedren dar, das beim Belichten mit Dimethylmaleinsäureanhydrid in Gegenwart von Benzophenon nicht unter Cycloaddition, sondern nach Art einer En-Synthese reagiert (169).

Wie bereits erwähnt, hat sich die Verwendung von Halogenolefinen als wirksames Mittel zur Unterdrückung der bei Cycloadditionen mit Malein-

⁵ Bei der Differenz ≥ 5 kcal erfolgt die Energieübertragung mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit, wie Sandros und Baeckstroem (230) aus der Löschung der Phosphoreszenz des Biacetyls durch verschiedene Energieakzeptoren folgerten.

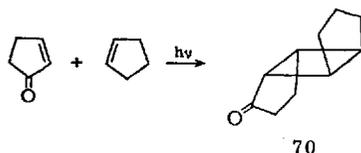
säureanhydrid beobachteten Copolymerenbildung erwiesen. Das gleiche Ziel erreicht man, wenn man nach *Scharf* und *Korte* (240, 241) an Stelle von Maleinsäureanhydrid Dihalogenmaleinsäure-imide und -anhydride einsetzt. Auf diese Weise gelingen selbst Cycloadditionen mit Äthylen. Während Benzophenon für Cycloadditionen des Dichlormaleinsäureanhydrids einen sehr wirksamen Sensibilisator darstellt, bewirkt ein solcher Zusatz bei Dichlor- und Dibrommaleinsäureimid keine Umsatzsteigerung gegenüber der direkten Bestrahlung (241). Durch Photoaddition von Dichlormaleinsäureanhydrid und dem entsprechenden Imid an Isobutylen gelangten die Autoren (243) zu Derivaten der cis-1,2-Dichlor-norcaryophyllensäure, die durch Enthaloxygenierungsreaktionen in die Dehydro- und in die racemischen cis- und trans- Norcaryophyllensäuren übergeführt wurden. Besonders aufschlußreich ist die von denselben Autoren (245) durchgeführte vergleichende Untersuchung über die thermische und photochemische Reaktion des Dichlormaleinsäure-anhydrids und -imids mit Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien. Bei thermischer Anregung entstehen in einer Diels-Alder-Reaktion (1,4-Addition) Derivate der 1,2-Dichlor-1,2,3,6-tetra-hydro-phthalsäure, während photochemisch durch 1,2-Addition Cyclobutan-Derivate (z.B. Formeln 67, 68 und 69) gebildet werden (vgl. hierzu (151)).



69 entsteht in geringer Menge und nur am Anfang der Bestrahlung (244). 68 scheidet als Zwischenstufe für die Bildung von 69 aus, da 68 trotz geeigneter Stereochemie durch Bestrahlung nicht in 69 übergeführt werden konnte. Das Cycloaddukt 69 ist bemerkenswert, da hier erstmals die Kombination von C_4 - und C_8O -Ringbildung in einer Reaktion beobachtet wurde.

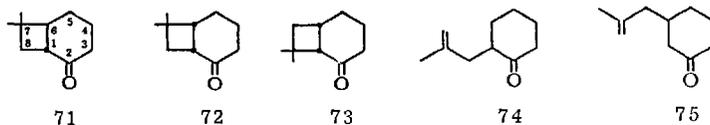
Die intramolekulare photochemische C_4 -Ringbildung zwischen einem α,β -ungesättigten Keton-System und einer Doppelbindung ist seit langem bekannt (vgl. die Photoisomerisierung des Carvons, Kap. 3.1.). Zahl-

reiche intermolekulare Cycloadditionen dieser Art sind in der letzten Zeit beschrieben worden. So läßt sich 2-Cyclopentenon photochemisch an Cyclopenten zum tricyclischen Keton 70 addieren (110).



Die Co-cycloadditionen von 2-Cyclopentenon (289) und 2-Cyclohexenon (752) an die 1,2-Dichloräthylene liefern Gemische stereoisomerer 1:1-Addukte.

Die Belichtung von 2-Cyclohexenon in überschüssigem Isobutylen bei -40 bis -70°C führt zu den Bicyclo[4,2,0]octanon-(2)-Derivaten 71, 72 und 73 neben geringen Mengen an ungesättigten Ketonen (Formeln 74 und 75) (78).

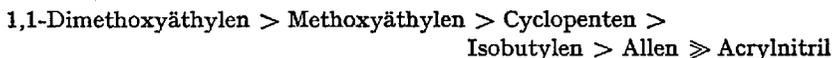


Bei dieser Reaktion sind zwei Befunde besonders bemerkenswert:

- 1) Die bevorzugte Orientierung bei der Cycloaddition: die 7,7-Dimethylbicyclo[4,2,0]octanon-(2) (Formeln 71 und 72), die als Ausgangsprodukte für eine Totalsynthese des Caryophyllens dienen (75), entstehen als Hauptprodukt (zus. ca. 33% bez. auf eingesetztes Cyclohexenon), während das isomere 8,8-Dimethylbicyclo[4,2,0]octanon-(2) (Formel 73) nur in kleiner Menge (ca. 6%) gebildet wird.
- 2) Das instabile trans-verknüpfte Isomere 71 entsteht in größerer Menge als das stabile cis-Isomere 72 (Verhältnis 4:1).

Diese Beobachtungen haben *Corey et al.* (78) zu einer ausführlichen Untersuchung der Photocycloaddition von 2-Cyclohexenon an verschiedene ungesättigte Substrate (Isobutylen, 1,1-Dimethoxyäthylen, Benzyl-vinyläther, Methyl-vinyläther, Vinylacetat, Allen, cis- und trans-Buten-(2), Cyclopenten und Acrylnitril) veranlaßt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß diese Cycloadditionen durch eine ausgeprägte Orientierungsspezifität charakterisiert sind. So entstehen aus 2-Cyclohexenon und 1,1-Dimethoxyäthylen, Vinylacetat, Methyl- und Benzyl-vinyläther nur die in 7-Stellung substituierten Bicyclo[4,2,0]octan-Derivate. Die vorherrschende Additionsrichtung ist offenbar diejenige, bei der das C-2-Atom

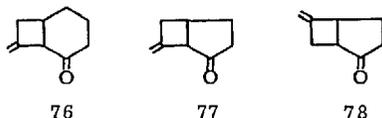
des Cyclohexenons mit dem am stärksten nukleophilen C-Atom des Olefins verknüpft wird. Elektronenliefernde Substituenten üben daher einen stark dirigierenden Einfluß aus. Diesem Effekt parallel geht ihr Einfluß auf die Reaktivität der Olefine gegenüber dem photochemisch angeregten Cyclohexenon. Die aus der Produktverteilung von Belichtungen des Cyclohexenons in Olefingemischen ermittelten relativen Geschwindigkeiten für die Cycloadditionen haben zu folgender Reaktivitätsreihe geführt:



Die Bildung des Bicyclo[4,2,0]octan-Systems mit trans-Verknüpfung der 4- und 6-Ringe ist nicht auf Isobutylen beschränkt, sondern wurde auch in den Reaktionen des 2-Cyclohexenons mit 1,1-Dimethoxyäthylen, Methoxyäthylen und Cyclopenten nachgewiesen.

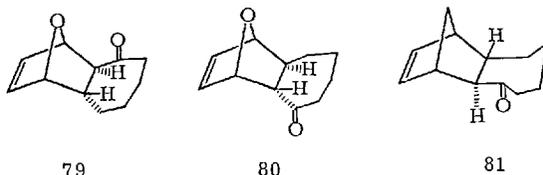
Obwohl die Ergebnisse keine zwingenden Schlüsse hinsichtlich der Natur der Zwischenprodukte bei dieser Photoreaktion zulassen, so spricht doch das Auftreten der trans-verknüpften Bicyclo[4,2,0]octan-Derivate sowie vor allem auch die praktisch identische Produktverteilung bei der photochemischen Cycloaddition des 2-Cyclohexenons an cis- und trans-Buten-(2) gegen einen einstufigen Mechanismus der C_4 -Ringbildung in diesen Beispielen. Zur Deutung der Orientierungsspezifität nehmen *Corey* et al. an, daß das angeregte Keton mit dem Olefin einen orientierten π -Komplex bildet, aus dem in einem weiteren Schritt die 1,4-biradikalische Zwischenstufe entsteht. Das Wesentliche dieses Vorschlages besteht darin, daß die Orientierung der Cycloaddition bereits vor der Ausbildung des 1,4-Biradikals bestimmt ist.

Auch die Ringgröße spielt bei den Photoreaktionen cyclischer α,β -ungesättigter Ketone eine wesentliche Rolle, und zwar kann sie sowohl die Richtung der Addition als auch ihre relative Geschwindigkeit im Vergleich zu anderen konkurrierenden Prozessen (z.B. Dimerisationen) beeinflussen. Während z.B. 2-Cyclohexenon mit Allen beim Belichten nur zum 8-Methylenisomeren 76 reagiert (78), liefert 2-Cyclopentenon unter analogen Bedingungen neben dem Hauptprodukt 77 auch das 6-Methylenisomere 78 (177).



Demgegenüber führt die Belichtung von cis-2-Cycloheptenon in den oben erwähnten Olefinen nicht zu Co-cycloaddukten. Statt dessen wird

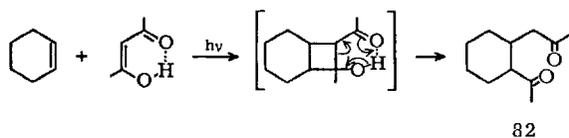
Dimerisierung (vgl. S. 458) beobachtet. Wird jedoch die Belichtung in Gegenwart von Furan (115) ausgeführt, so werden zwei kristallisierte trans-verknüpfte 1:1-Addukte (Formeln 79 und 80) erhalten. Auch mit Cyclopentadien (79) ließ sich das vermutlich bei dieser Photoreaktion



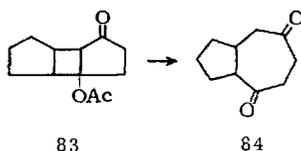
intermediär gebildete trans-2-Cycloheptonon (vgl. S. 458) zum 1:1-Addukt 81 abfangen. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß in den Fällen, in denen bei Belichtungen von cis-2-Cyclooctenon in Olefinen 1:1-Addukte gebildet werden (z. B. mit 1,1-Dimethoxyäthylen (78)), diese ihre Entstehung einer thermischen Cycloaddition des photochemisch gebildeten trans-2-Cyclooctenon (114) verdanken. Photoaddition des 2-Cyclooctenon an Cyclopenten oder Allen konnte nicht beobachtet werden.

Über den Einfluß von Substituenten an der Doppelbindung des Enon-Systems auf den Verlauf der Photoreaktion liegen bisher nur orientierende Untersuchungen vor. Belichtungen von Mischungen von 2-Methyl-2-cyclohexenon und 3-Methyl-2-cyclohexenon in Isobutylen haben gezeigt, daß die Methylgruppe in 2-Stellung die Geschwindigkeit der Cycloaddition im Vergleich zum unsubstituierten Cyclohexenon stark herabsetzt (78). Außerdem ist in diesem Fall das Reaktionsprodukt ein komplexes Gemisch. Dagegen beeinträchtigt die Methylgruppe in 3-Stellung die Fähigkeit zur Photocycloaddition nicht. Das zeigt auch die sehr glatt verlaufende Addition von 3-Methyl-2-cyclohexenon an 4,4-Dimethylcyclopenten, die einen entscheidenden Schritt bei der Synthese des α -Caryophyllenalkohols (77) darstellt.

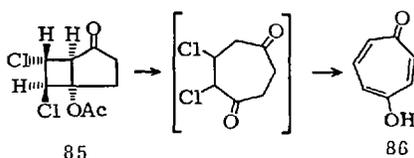
Acetylaceton, das in Kohlenwasserstoffen überwiegend in der Enolform vorliegt, verhält sich in seinen Photoreaktionen den oben erwähnten cyclischen α,β -ungesättigten Ketonen analog. Die beim Belichten in Olefinen (Octen-(1), Cyclohexen, 1-Methylcyclohexen und Cyclopenten) intermediär gebildeten Cyclobutan-Derivate isomerisieren sich jedoch spontan zu 1,5-Diketonen. Als Beispiel sei die zum Diketon 82 führende Addition an Cyclohexen angeführt (192, 194).



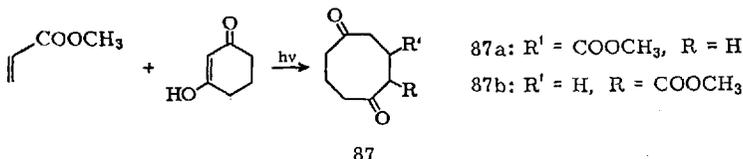
Die Möglichkeit der Variation sowohl der 1,3-Diketon- als auch der Olefin-Komponente macht auch hier die Cycloaddition zu einem wichtigen synthetischen Hilfsmittel. So eröffnet das Additionsprodukt des Enolacetats des Cyclopentan-1,3-dions an Cyclopenten (Formel 83) (150)



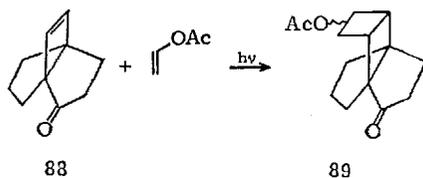
einen neuen Weg zum Gerüst des Perhydroazulens. UV-Bestrahlung des Enolacetats des Cyclopentan-1,3-dions in 1,2-Dichloräthylen führt zu drei stereoisomeren 1:1-Addukten, von denen das Isomere 85 nach Methanolyse und Alkalibehandlung in γ -Tropolon (Formel 86, Ausb. ca. 45%) übergeht (150).



Cyclohexan-1,3-dion addiert sich photochemisch an Acrylsäuremethylester zu den Cyclooctan-Derivaten 87a und 87b (150).

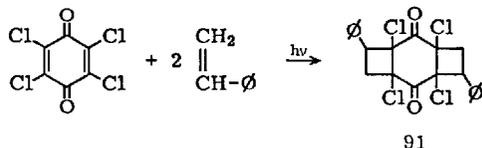
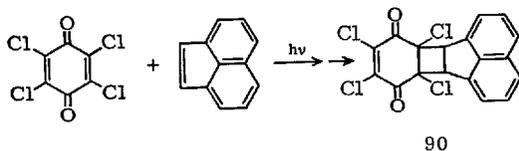


Es ist bekannt, daß in β,γ -ungesättigten Ketonen mit geeigneter geometrischer Fixierung die Banden um 300 m μ auf $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen beruhen, die Anteile $\pi \rightarrow \pi^*$ -artiger Absorptionen enthalten (68). Diese Tatsache erklärt auch bestimmte Besonderheiten ihres photochemischen Verhaltens. So läßt sich z. B. Vinylacetat photochemisch an die β,γ -Doppelbindung des Ketons 88 zum Cycloaddukt 89 addieren (53).



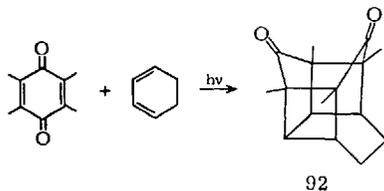
Außer zur Photodimerisation ist Cumarin auch zu gemischten Photocycloadditionen befähigt (142, 256). Von den zahlreichen Beispielen sei die Addition von Cumarin bzw. Cumarin-Derivaten an 2-Chlor-inden (173) erwähnt, da über diese C_4 -Cycloaddukte durch anschließende thermische HCl-Eliminierung 3-[Indenyl-(2)]-Cumarine leicht zugänglich geworden sind. Die Photocycloadditionsreaktion ist auch zur Darstellung von Steroid-cyclobutanen geeignet, die bisher auf anderem Wege nicht erhalten werden konnten (296).

Die photochemische Bildung von C_4 -Cycloaddukten aus p-Chinonen (Chloranil) und ungesättigten Verbindungen (Acenaphthylen, Stilben und Styrol) wurde erstmals 1960 von Schenck und Pfundt (211, 247) beschrieben. Dabei entstehen sowohl 1:1-Addukte (z.B. Formel 90) als auch 2:1-Addukte (z.B. Formel 91; über ein entsprechendes Addukt an Cycloocten vgl. (40)).



Beide Reaktionstypen werden auch bei der Photoaddition von Durochinon an olefinische Verbindungen (z.B. Acenaphthylen, Cumaron, Vinylacetat, Inden, Styrol u.a.) beobachtet (265). Zur Darstellung der 1:1- bzw. 2:1-Addukte wird Durochinon und das jeweilige Olefin im entsprechenden Mengenverhältnis in Benzol als Lösungsmittel belichtet.

Für das bereits seit 1955 bekannte 1:1-Addukt des Durochinons an Cyclohexa-1,3-dien konnte kürzlich die Käfigstruktur 92 bewiesen werden (162, 163).

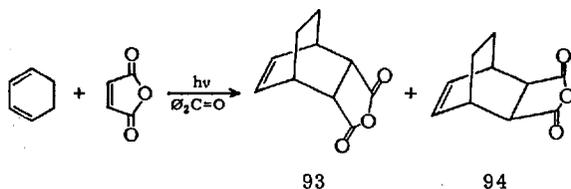


Ein analog gebautes Additionsprodukt entsteht auch mit Cyclopentadien; daneben konnte jedoch noch ein 1:1-Addukt mit exo-Diels-Alder-Struk-

tur isoliert werden. Auch beim Belichten von Durochinon in acyclischen 1,3-Dienen werden carbocyclische 1:1- und 2:1-Addukte mit teilweise komplizierter Struktur erhalten (163).

Bis in die jüngste Zeit hat die Frage nach dem Mechanismus der thermischen Diels-Alder-Reaktion nicht an Aktualität verloren (234–236). Daher kommt Untersuchungen über das photochemische Verhalten typischer Dien-Philodien-Systeme besondere Bedeutung zu. Das erste Beispiel dieser Art ist die Studie über den Einfluß des Lichtes auf die Diels-Alder-Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Anthracen (275). In den letzten Jahren sind weitere Beispiele für photochemische Dien-Synthesen bekannt geworden (vgl. auch Kap. 2.1.3.). Besonders wichtig in diesem Zusammenhang ist der Beitrag von Schenck et al. (178, 266, 268) über die photosensibilisierte Carbocycloaddition von Maleinsäure- und Dimethylmaleinsäureanhydrid an zahlreiche 1,3-Diene.

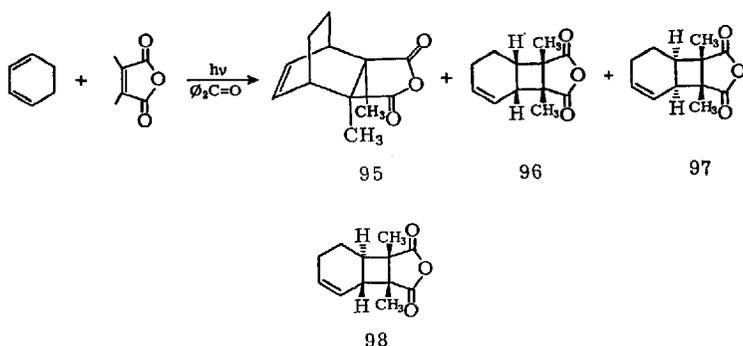
Maleinsäureanhydrid reagiert thermisch mit Cyclohexadien ausschließlich zum endo-Addukt (Formel 93) (1). Belichtet man dieses System bei -80°C (Acetonlösung) in Gegenwart von Benzophenon, so entstehen neben dimerem Cyclohexadien und copolymeren Produkten die endo- und exo-Addukte (Formeln 93 und 94) im ungefähren Verhältnis 1:1. Beide Addukte bilden sich auch bei der direkten UV-Bestrahlung, hier



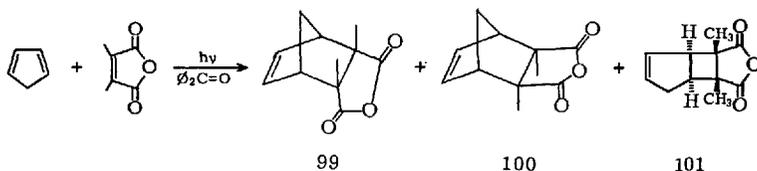
jedoch im Verhältnis 2:1. Da bisher das exo-Addukt nur auf einem stufenreichen Umweg aus dem endo-Addukt gewonnen werden konnte (1), kommt dieser direkten Darstellungsweise besondere präparative Bedeutung zu. Dieser direkte Weg versagt im Falle des Cyclopentadiens, da hier die Belichtung mit Maleinsäureanhydrid wie der Dunkelversuch nur das endo-Addukt liefert.

Die thermische Umsetzung von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Cyclohexadien führt ebenfalls nur zum endo-Addukt (335). Die Belichtung dieses Systems bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Benzophenon liefert das bisher unbekannte exo-Addukt 95 (6% des Gemisches der 1:1-Addukte) und die drei C_4 -Cycloaddukte 96, 97 und 98.

Die Bildung von 98 ist das erste Beispiel einer trans-Verknüpfung von 4- und 6-Ring bei einer photosensibilisierten Reaktion. Die Produktverteilung ist lösungsmittelabhängig.

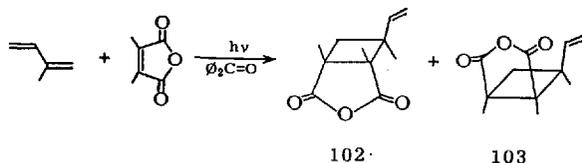


Die photosensibilisierte Addition des Dimethylmaleinsäureanhydrids an Cyclopentadien liefert die Cycloaddukte 99, 100 und 101 im Verhältnis 8:20:9.



Das endo-Addukt 99 entsteht in gleicher Menge beim Dunkelversuch. Im Vergleich zur photosensibilisierten Reaktion mit Cyclohexadien überwiegt hier die C_6 -Cycloaddition gegenüber der C_4 -Cycloaddition.

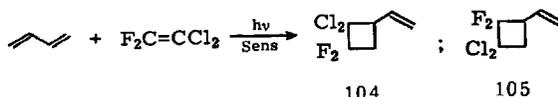
Auch an α -Terpinen, α - und β -Pyronen und α -Phellandren läßt sich Dimethylmaleinsäureanhydrid photosensibilisiert zu 1:1-Addukten addieren. Während im Falle des α -Phellandrens C_4 - und C_6 -Cycloadditionen (exo-Addukt) etwa gleich schnell ablaufen, findet bei den übrigen Dienen nur C_4 -Cycloaddition statt. Außer an die erwähnten cyclischen 1,3-Diene konnten auch C_4 -Cycloaddukte von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Isopren (Formeln 102 und 103) synthetisiert werden (178, 266). Ein entsprechender Versuch mit Butadien blieb dagegen ohne Erfolg.



Zusammenfassend ergibt sich, daß bei der photosensibilisierten C_6 -Cycloaddition (Diels-Alder-Typ) bevorzugt die Produkte mit exo-Konfiguration gebildet werden und daß ferner bei den Additionen des Dimethylmaleinsäureanhydrids i. allg. C_4 -Cycloadditionen überwiegen.

Aus dem reichhaltigen Material von *Schenck et al.* (250, 254, 266) sei noch die photosensibilisierte Addition von Maleinsäureanhydrid an Cyclopentatrien erwähnt. Neben dem bekannten thermischen Addukt mit Norcaradien-Struktur entstehen noch zwei weitere 1:1-Addukte durch C_4 - und C_6 -Cycloaddition an das Trien-System. Für die Diels-Alder-Reaktion des Maleinsäureanhydrids mit Cyclooctatetraen hat sich der Farbstoff Rose Bengale als wirksamer Sensibilisator erwiesen. Vermutlich beruht die Wirkung des Sensibilisators auf einer photosensibilisierten Isomerisierung des Cyclooctatetraens zum Bicyclo[4,2,0]octa-2,4,7-trien (vgl. Kap. 3.4.), das dann in einer Dunkelreaktion mit Maleinsäureanhydrid weiterreagiert.

Turro und Bartlett (307) haben kürzlich die photosensibilisierte Cycloaddition einer Anzahl von 1,3-Dienen und halogenierten Olefinen untersucht. Die zur Co-cycloaddition konkurrierende photosensibilisierte Dimerisation der Diene kann durch einen Überschuß des Halogenolefins zurückgedrängt werden. Die Strukturen aller Produkte sind mit der Annahme erklärbar, daß sich intermediär die durch Resonanz und induktive Effekte am stärksten stabilisierten Biradikale ausbilden (vgl. Kap. 2.1.3., photosensibilisierte Dimerisation von 1,3-Dienen). So entsteht z. B. bei der photosensibilisierten Cycloaddition des 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen an Butadien nur das Co-cycloaddukt 104. Das Addukt 105 konnte nicht nachgewiesen werden.



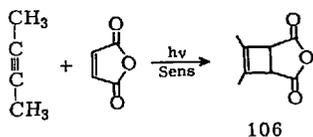
Analoge Reaktionen finden auch mit Isopren und 2,3-Dimethylbutadien statt. Im Falle des Cyclopentadiens und Cyclohexadiens tritt konkurrierend zur C_4 -Cycloaddition auch C_6 -Cycloaddition ein, jedoch überwiegt in beiden Fällen die Vierringbildung. Besondere präparative Bedeutung erhält die photosensibilisierte Cycloaddition in den Fällen, in denen eine entsprechende thermische Reaktion der Halogenolefine nicht stattfindet. Ein solches Beispiel ist Tetrachloräthylen, das sich bei thermischen Cycloadditionen außerordentlich reaktionsträge verhält. Bei der photosensibilisierten Reaktion mit Cyclopentadien und Cyclohexadien entstehen jedoch die zu erwartenden C_4 - und C_6 -Cycloaddukte in guten Ausbeuten.

Im Gegensatz zu der glatt und übersichtlich verlaufenden photosensibilisierten Cycloaddition liefert die direkte UV-Bestrahlung dieser Systeme bei sehr geringem Umsatz komplexe Gemische von Additionsprodukten. Die Autoren sehen hierin eine Stütze für die Annahme von Dien-Triplets als Zwischenprodukte bei der sensibilisierten Reaktion. Die bei der direkten Bestrahlung entstandenen angeregten Singlettzustände besitzen offenbar eine zu geringe Lebensdauer, um wirksam in Cycloadditionen einzutreten und eine zu hohe Energie, um selektiv zu reagieren.

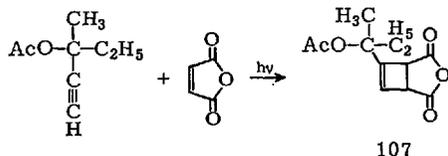
2.2.2.) Additionen an Alkine

Zahlreiche halogenierte Cyclobutane sind durch photosensibilisierte Additionen von Olefinen an Halogenolefine darstellbar (vgl. Kap. 2.2.1.). In vielen Fällen lassen sich daraus durch nachträgliche Halogeneliminierung Cyclobutene gewinnen (259). Formal kann man sich Cyclobutene durch Cycloaddition einer Olefin- und einer Acetylen-Komponente entstanden denken. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diesen Reaktionstyp direkt photochemisch oder photosensibilisiert zu verwirklichen. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise zahlreiche substituierte Cyclobutene in guten Ausbeuten darstellen.

Die Belichtung von Maleinsäureanhydrid in Butin-(2) in Gegenwart von Benzophenon liefert das Cyclobuten-Derivat 106 (83). Auch an endständige Dreifachbindungen (z. B. im Hexin-(1) oder in tert. Äthynylcarbinolacetaten) läßt sich Maleinsäureanhydrid auf diese Weise addieren (146,

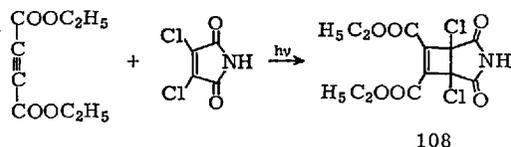


269). Als Beispiel sei das Cycloaddukt an 3-Methyl-3-acetoxy-pentin-(1) erwähnt (Formel 107). Diese Reaktion versagt jedoch bei Alkinen mit



endständiger Dreifachbindung, bei denen das C-3-Atom außer einer OAc-Gruppe noch Wasserstoff trägt; in diesen Fällen konnten nur polymere Produkte erhalten werden (146).

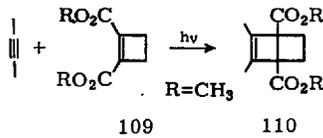
Anstelle von Maleinsäureanhydrid sind auch Monomethyl- (83), Dimethyl- (83, 257) und Dichlormaleinsäureanhydrid (241) sowie Dichlormaleinsäureimid (241) an ausgewählte Alkine photochemisch addiert worden (z. B. Formel 108).



Eine dem Dichlormaleinsäureimid entsprechende photosensibilisierte Addition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Acetylendicarbonsäure-

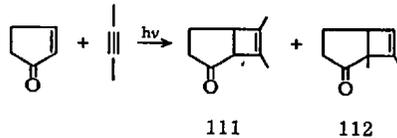
diäthylester gelang nicht (269). Dagegen konnte durch direkte UV-Bestrahlung einer Lösung von Acetylendicarbonsäuredimethylester in Norbornen das 1:1-exo-C₄-Cycloaddukt erhalten werden (143). Als Derivate des Maleinsäureanhydrids sind auch die Anhydride der Cyclohexen- und Cyclopenten-1,2-dicarbonsäuren aufzufassen, die sich photosensibilisiert an Butin-(2) zu Bicyclo[4,2,0]octen-(7)- bzw. Bicyclo[3,2,0]hepten-(6)-Derivaten addieren lassen (12).

Ähnlich wie Maleinsäureanhydrid läßt sich auch der Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (Formel 109) photochemisch an Butin-(2) zum Bicyclo[2,2,0]hex-2-en-Derivat 110 addieren (273).

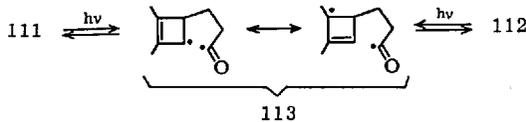


Als Nebenprodukt entsteht das bereits beschriebene Photodimere von 109 (372).

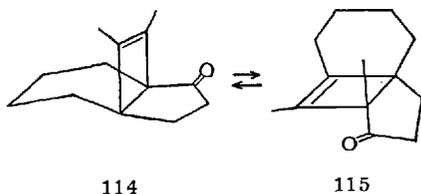
Die Belichtung von 2-Cyclopentenon in Butin-(2) führt neben dimerem Cyclopentenon zu einem Gemisch der ungesättigten Ketone 111 und 112 (84, 117). Das Keton 111 stellt das primäre Photoprodukt dar,



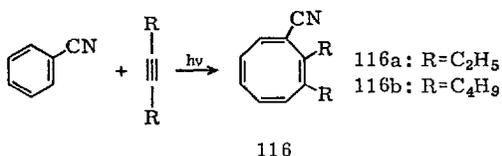
das sich bei weiterer Belichtung teilweise in 112 umlagert. Das von beiden Seiten her zu erreichende photostationäre Gemisch aus 111 und 112 enthält die Ketone im Verhältnis 2:1. Diese Umlagerung ist der Photoisomerisierung des Eucarvons (45) analog und dürfte über das mesomere Biradikal 113 verlaufen.



Auch das als Derivat des Cyclopentenons aufzufassende Δ^{1,6}-Bicyclo[4,3,0]nonen-9-on addiert sich photochemisch an Butin-(2) zum tricyclischen Keton 114, dessen Photoisomerisierung das tricyclische Keton 115 liefert. Im photostationären Gemisch liegen beide Ketone im Verhältnis 3:7 vor (52).

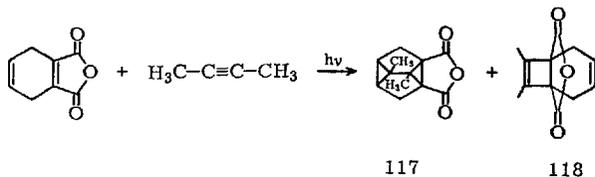


Die Belichtung von Alkinen in Aromaten führt in vielen Fällen zu Cyclooctatetraen-Derivaten (14, 329, 132, 35, 38). Diese Reaktionen sind jedoch in den meisten Fällen präparativ unergiebig. Die UV-Bestrahlung methanolischer Lösungen von Benzonitril und Hexin-(3) bzw. Decin-(5) führt zu den Cyclooctatetraen-Derivaten 116a bzw. 116b. Die Bestrahlung der reinen Flüssigkeiten ohne Methanol als Lösungsmittel liefert



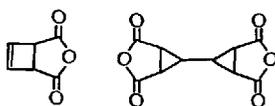
überraschenderweise keine Addukte. Die Reaktion läßt sich nicht mit Benzophenon sensibilisieren. Die Bestrahlung von Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol liefert Cyclooctatetraen-1,2-dicarbonsäuredimethylester (132).

In allen bisher aufgeführten Fällen bilden sich (wenigstens primär) aus Olefin und Alkin Cyclobuten-Derivate. Eine neuartige photochemische Cycloadditionsreaktion fand jedoch *Askani* (13) bei der Bestrahlung einer Mischung von Cyclohexadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid in Butin-(2). Das Hauptprodukt der Addition ist das gesättigte Anhydrid 117, während das Cyclobuten-Derivat 118 nur in geringer Menge gebildet wird.



Dem gleichen Reaktionstyp begegneten *Koltzenburg* et al. (166) bei der UV-Bestrahlung acetylenesättigter acetonischer Lösungen von Maleinsäureanhydrid und Benzophenon. Bei Raumtemperatur entsteht das erwartete 1:1-Addukt (Formel 119) nur als Nebenprodukt, während das Hauptprodukt ein Gemisch gesättigter stereoisomerer 2:1-Addukte der Struktur 120 darstellt.

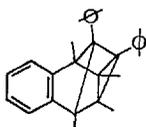
Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen



119

120

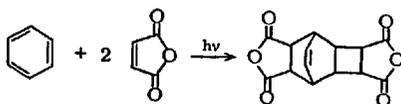
Einen ähnlichen Reaktionsverlauf beobachteten *Sasse et al.* (233) bei der photochemischen Bildung von 1:1-Addukten aus Naphthalin bzw. einigen Dimethyl-naphthalinen und Tolan, für die die Struktur 121 vorgeschlagen wurde.



121

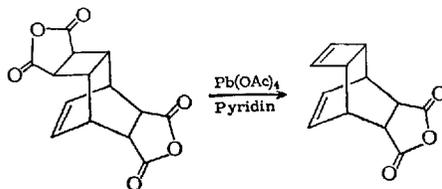
2.2.3.) Additionen an Aromaten

Angus und *Bryce-Smith* erhielten durch direkte UV-Bestrahlung von Maleinsäureanhydrid in Benzol ein 2:1-Addukt, für das sie die Struktur 122 vorschlugen (6, 7, 37).



122

Durch Reaktion mit Bleitetraacetat in Pyridin konnten *Grovenstein et al.* (131) das 2:1-Addukt in das bekannte Diels-Alder-Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Cyclooctatetraen (Formel 123) überführen. Damit war bis auf die Stellung der Anhydridgruppe am Vierring auch die Stereochemie dieses Produktes bekannt.



122

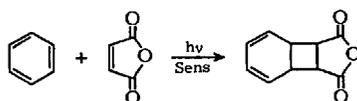
123

Wie bereits in der Einleitung (vgl. Kap. 1.2.) erwähnt, fanden *Schenck* und *Steinmetz* (246, 290), daß diese ungewöhnliche Reaktion durch Benzophenon sensibilisierbar ist. Diese neuartige photosensibilisierte Co-cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an das aromatische System ließ sich auf zahlreiche andere Aromaten (Toluol, o-Xylol, Benzylchlorid, Chlorbenzol (alle (246)), p-Xylol, tert.-Butylbenzol und Biphenyl (alle (41)) übertragen. In jedem Falle werden zwei Molekeln Maleinsäureanhydrid pro Benzolring addiert. Die IR-Spektren der Addukte zeigen unter sich erstaunliche Übereinstimmung, was für einen jeweils gleichen Gerüsttyp spricht. Eine interessante Variante dieses Reaktionstyps beobachteten kürzlich *Vermont et al.* (310) bei der photosensibilisierten Reaktion von Dichlormaleinsäureanhydrid mit Benzol.

In einigen Fällen ließen sich die Addukte auch durch direkte UV-Bestrahlung der Komponenten ohne Sensibilisator gewinnen, doch geschieht die photosensibilisierte Addition glatter und wesentlich schneller. Im Falle von o- und p-Xylol, tert.-Butylbenzol, Benzylchlorid und Chlorbenzol gelingt die Darstellung der 2:1-Addukte nur in Gegenwart eines Sensibilisators. Als solche haben sich bei diesen Reaktionen Benzophenon, Acetophenon oder Benzaldehyd ($E_T > 68$ kcal) bewährt. Sensibilisatoren mit niedrigerer Triplettanregungsenergie wie z. B. Thioxanthon, Benzil, Biacetyl oder Michlers Keton sind unwirksam. Versuche, die Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzol mit Durochinon zu sensibilisieren, hatten die Bildung eines 1:1:1-Additionsproduktes zur Folge (187, 165). Die Verwendung von Benzophenon als Sensibilisator gibt jedoch nicht die Gewähr für das Eintreten der Co-cycloaddition. Z. B. konnten 2:1-Addukte von Maleinsäureanhydrid an Benzonitril, Benzoessäuremethylester, Nitrobenzol, Naphthalin u. a. weder sensibilisiert noch unsensibilisiert erhalten werden (41).

Außer Maleinsäureanhydrid lassen sich auch Maleinimid sowie einige seiner N-substituierten Derivate (29, 42) an Benzol bzw. Benzolderivate addieren. In mechanistischer Hinsicht ist dabei der Befund wichtig, daß z. B. N-Benzylmaleinimid sich photochemisch an Benzol addiert, während N-Phenylmaleinimid dazu nicht in der Lage ist. Nach *Bryce-Smith* und *Hems* (42) soll das Ausbleiben der 2:1-Addition mit der Löschung angeregter Zwischenstufen durch N-Phenylmaleinimid infolge seiner fast ebenen Konformation zusammenhängen.

Die Frage nach dem Mechanismus dieser interessanten Co-cycloaddition kann trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht endgültig beantwortet werden. Es wird allgemein angenommen, daß zunächst durch 1,2-Addition Bicyclo[4,2,0]octa-2,4-dien-Derivate (z. B. mit Benzol, Formel 124) entstehen, die mit einer zweiten Molekel Maleinsäureanhydrid in einer Diels-Alder-Reaktion zum 2:1-Addukt weiterreagieren. Offenbar ist die Addi-



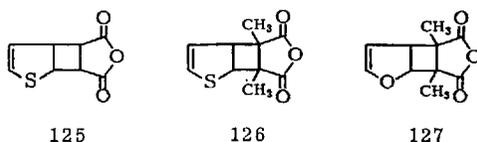
124

tion der ersten Molekel Maleinsäureanhydrid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da die Quantenausbeute der durch Benzophenon sensibilisierten Bildung des 2:1-Adduktes von Maleinsäureanhydrid an Benzol nur eine geringe Abhängigkeit von der Konzentration des Maleinsäureanhydrids aufweist (138). Aus der Tatsache, daß außerdem die Quantenausbeuten für Benzophenon und Acetophenon praktisch gleich sind ($\varnothing \cong 0,1$, (Maleinsäureanhydrid) = 1,0 m) wurde der Schluß gezogen, daß die schlechte Ausnützung der absorbierten Lichtenergie auf Prozessen beruht, die nach einer Energieübertragung auf das Maleinsäureanhydrid (oder das im Aromatenkomplex (3) vorliegende Maleinsäureanhydrid) erfolgen (138).

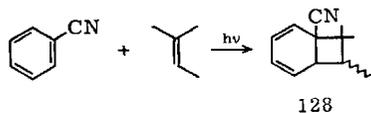
In allen Fällen, in denen bisher 2:1-Addukte erhalten werden konnten, ließen sich spektroskopisch charge-transfer-Komplexe nachweisen (41). Die Bildung solcher Komplexe kann jedoch keineswegs eine hinreichende Bedingung für das Eintreten dieser Photoaddition sein, wie das Beispiel des Naphthalins zeigt. Trotz starker Komplexbildung dieses Aromaten mit Maleinsäureanhydrid findet weder sensibilisiert noch unsensibilisiert Photocycloaddition statt (261). Ob der Bildung von charge-transfer-Komplexen bei diesen Reaktionen eine prinzipielle Bedeutung zukommt, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Es sei daran erinnert, daß die photochemische Addition von Maleinsäureester an Cyclohexen trotz des Fehlens eines charge-transfer-Komplexes sowohl sensibilisiert als auch unsensibilisiert durchgeführt werden kann (196).

Der bereits mehrfach demonstrierte heuristische Wert der Korrelation zwischen Sensibilisatorleistung und O'-O-Bande der Phosphoreszenz der Sensibilisatoren zeigte sich auch bei den folgenden C₄-Cycloadditionen. Die wegen der Benzolähnlichkeit des Thiophens zu erwartende photosensibilisierte Cycloaddition des Maleinsäureanhydrids an Thiophen zum Addukt 125 gelang in präparativen Mengen nur mit Propiophenon als Sensibilisator (289), nicht aber mit Benzophenon, dessen Triplettanregungsenergie um etwa 6 kcal/Mol unter der des Propiophenons liegt. Für die photosensibilisierte Addition des Dimethylmaleinsäureanhydrids an Thiophen (Formel 126) reicht erwartungsgemäß die Anregungsenergie des Benzophenons aus (259) (vgl. hierzu Kap. 2.2.1., S. 474). Wie bei der analogen Photocycloaddition von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Furan (Formel 127) (256) findet auch hier keine Anlagerung vom Diels-Alder-Typ statt. An Benzol konnte Dimethylmaleinsäureanhydrid nicht

addiert werden, statt dessen tritt Dimerisation zum Tetramethylcyclobutantetracarbonsäure-dianhydrid ein (256).

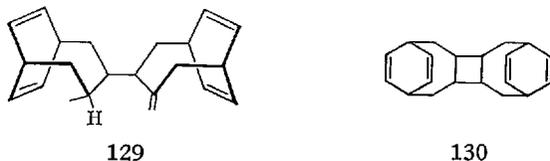


An Phenanthren läßt sich Maleinsäureanhydrid photosensibilisiert in 9,10-Stellung zu einem sehr stabilen 1:1-Addukt (36) addieren (über 1:1-Addukte von Pyrimidinderivaten an Benzopyren vgl. (217)). Außer diesem Dibenzoderivat des Bicyclo[4,2,0]octa-2,4-diens gelang es bisher nicht, die bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an die Aromaten als Zwischenstufen formulierten 1:1-Addukte (vgl. Formel 124) zu isolieren. Das bisher einzige durch Photoaddition gebildete isolierbare Bicyclo[4,2,0]octa-2,4-dien-Derivat stellt das 1:1-Addukt (Formel 128) aus Benzonitril und 2-Methylbuten-(2) dar (14, 15). Benzophenon beschleunigt diese



Reaktion nicht; vielmehr addiert es sich an das Olefin zu einem Oxetan. Bestrahlung von Benzonitril in Gegenwart von Äthylvinyläther, Vinylacetat und cis-Dichloräthylen führte nur im Falle des Äthylvinyläthers zu einem 1:1-Addukt, bei dem es sich vermutlich ebenfalls um ein Derivat des Bicyclo[4,2,0]octa-2,4-diens handelt (14).

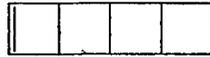
Während die Bestrahlung benzolischer Lösungen von Isopren in Gegenwart von Photosensibilisatoren zu den in Kap. 2.1.3. ausführlich behandelten Dimeren des Isoprens führt, entstehen bei direkter Bestrahlung nach *Koltzenburg* und *Kraft* Additionsprodukte des Isoprens an Benzol (167, 164). Neben 1:1-Addukten, die vermutlich Cyclobutan-Derivate darstellen, konnte ein kristallines 2:2-Addukt isoliert werden, dessen Struktur nach bisherigen chemischen und spektroskopischen Argumenten am besten durch Formel 129 wiederzugeben ist.



Analoge Produkte bilden sich mit Toluol, o- und p-Xylol. Auch mit Hexafluorbenzol und 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol wurden 2:2-Addukte erhalten,

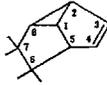
deren Strukturen jedoch noch unbekannt sind. Durch Belichten von Benzol-Butadien-Mischungen stellten die Autoren ein 2:2-Addukt der Struktur 130 her.

In allen bisher erwähnten Cycloadditionen reagierten die Aromaten in ihren *Kékulé*-Strukturen. *Srinivasan* und *Hill* (285) beschrieben kürzlich ein 1:1-Addukt (Formel 131) aus Cyclobuten und Benzol, das offensichtlich durch Addition des Aromaten in der *Dewar*-Struktur an Cyclobuten entstanden ist.



131

1,3-Cycloadditionen von Olefinen an Benzol gelangen *Wilzbach* und *Kaplan* (328). Beim Bestrahlen etwa 10-proz. Lösungen von *cis*-Buten-(2), Cyclopenten und 2,3-Dimethylbuten-(2) in Benzol bilden sich 6,7-substituierte Tricyclo[3,3,0,0^{2,8}]octene-(3) (Formel 132), die durch Addition des Olefins an Benzvalen (Formel 133) unter Öffnen eines Dreiringes formuliert werden können (vgl. Kap. 3.4.).



132



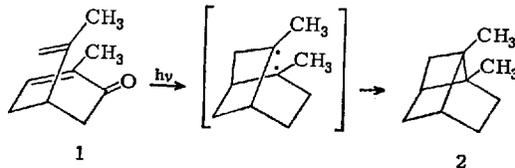
133

Benzvalen-Derivate oder angeregte Zustände ähnlicher Geometrie werden auch als Zwischenstufen für die 1,3-Addition von Alkoholen an Benzole angenommen (157).

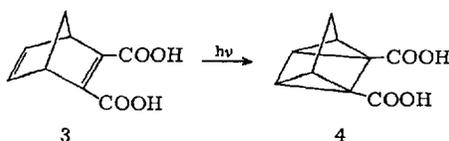
3.) Photochemische C₄- und C₆-Cycloisomerisierungen

3.1.) Intramolekulare Cycloadditionen

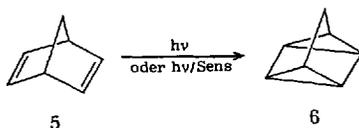
Im Jahre 1908 beschrieben *Ciamician* und *Silber* (62) die unter Einwirkung des Sonnenlichtes erfolgende Isomerisierung des Carvons (Formel 1) zum Carvoncampher (Formel 2).



Die von den Autoren angenommene Struktur 2 wurde später von *Büchi* und *Goldman* (44) (vgl. auch (200)) bewiesen. Dieses wohl älteste Beispiel einer intramolekularen Cycloaddition blieb lange Zeit ein Einzelfall, und die hier bereits vorgezeichnete Möglichkeit des Aufbaus hochgespannter Ring-systeme auf photochemischem Wege wurde erst in jüngster Zeit systematisch ausgenutzt. So gelang *Cristol* und *Snell* (86, 87) erstmals die Synthese eines Derivats (Formel 4) des Quadricyclo[2,2,1,0^{2,6},0^{3,5}]heptans durch UV-Bestrahlung von Bicyclo[2,2,1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbon-säure (Formel 3).

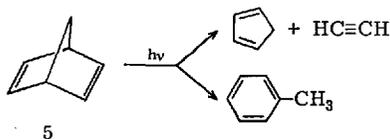


Die Carboxylgruppen sind jedoch für das Eintreten dieser Photoreaktion nicht erforderlich. Nach *Dauben* und *Cargill* (98) geht Norbornadien (Formel 5) bei Bestrahlung in ätherischer Lösung in Quadricyclen (Formel 6) über.



Die Autoren nehmen an, daß für die Bildung des Quadricyclens der von *Wilcox* et al. (323) auf Grund halbempirischer wellenmechanischer Berechnungen postulierte niedrigste angeregte Zustand des Norbornadiens verantwortlich ist, in dem eine Wechselwirkung zwischen den π -Orbitalen der isolierten Doppelbindungen besteht (Homokonjugation).

In diesem Zusammenhang sind besonders die Ergebnisse der Gasphasen-photolyse von Norbornadien (Formel 5) interessant. Nach *Roquette* (223, 224) entstehen bei Bestrahlung ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) Cyclopentadien, Acetylen und Toluol. Quadricyclen (Formel 6) wird nicht gebildet.



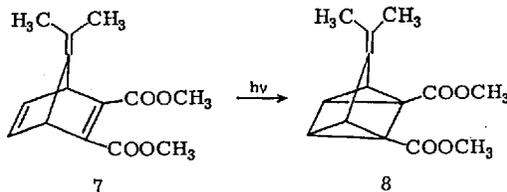
Die Quantenausbeuten der Bildung von Cyclopentadien und Acetylen sind gleich und bis etwa 300 Torr von Fremddruck unabhängig ($\sim 0,5$). Im Bereich von 1 atm. nehmen diese Quantenausbeuten beträchtlich ab, um in ätherischer Lösung, wo Quadricyclen Hauptprodukt wird, den Wert 0,1 zu erreichen. Die Quantenausbeute der Toluol-Bildung ($\sim 0,05$) ist vom Inertgasdruck praktisch unabhängig. Alle Quantenausbeuten werden durch Sauer-

stoff (z. B. 36 Torr O₂ bei 10 Torr Norbornadien) nicht beeinflusst. *Roquette* schließt daraus, daß keines der Produkte von einem Triplettzustand herrührt. Der Zerfall in Cyclopentadien und Acetylen soll von einem höheren Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes herrühren, während in Lösung die Quadricyclen-Bildung von einem niedrigeren Schwingungsniveau aus erfolgt. Die um den Faktor 10 niedrigere Quantenausbeute für die Bildung des Toluols scheint darauf hinzudeuten, daß es entweder von einem anderen Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes oder von einem anderen elektronischen Anregungszustand aus gebildet wird.

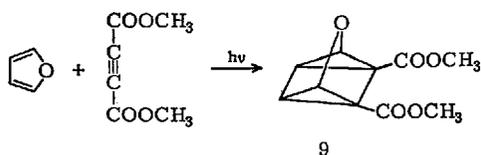
Nach *Hammond* et al. (134) entsteht Quadricyclen auch beim Arbeiten in Gegenwart von Photosensibilisatoren wie Acetophenon, Benzophenon, 2-Naphthaldehyd oder Fluorenon. Das genauere Studium dieser sensibilisierten Reaktion führte zu der Erkenntnis (141), daß Quadricyclen in Gegenwart der genannten Sensibilisatoren (mit Ausnahme des Acetophenons) teilweise in Norbornadien zurückverwandelt wird. Mit Fluorenon konnte von beiden Seiten her eine Mischung erhalten werden, die 5 zu etwa 70 % enthielt. Nebenreaktionen, durch die zu einem beträchtlichen Teil Ausgangsmaterial verbraucht wird – möglicherweise unter Bildung neuer Sensibilisatoren –, erschweren genaue Messungen des photostationären Zustandes. Nach längeren Belichtungszeiten ist nur noch Quadricyclen nachweisbar.

Theoretisch besonders bemerkenswert ist nach *Hammond* (141) die hier an gesättigten Zentren erfolgende photosensibilisierte Isomerisierung. Den Befund, daß Sensibilisatoren mit relativ niedriger Triplettenergie (z. B. Fluorenon = 53.3 kcal) besonders wirksam für den Übergang 6 → 5* sind, deuten *Hammond* et al. damit, daß ein Übergang 6 → 5* weniger Energie erfordern würde als der Übergang 5 → 5*, da 6 gewissermaßen ein energiereiches Isomeres von 5 darstellt. Ein mechanistisch verwandtes Problem stellt die photosensibilisierte cis-trans-Isomerisierung von 1,2-Diphenylcyclopropan (141) dar.

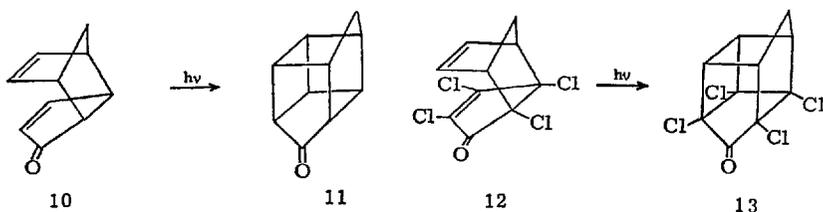
Zwei weitere Beispiele sollen die Brauchbarkeit dieser intramolekularen Cycloaddition zur Synthese von Quadricyclen-Derivaten illustrieren. Das Additionsprodukt (Formel 7) von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Dimethylfulven geht bei UV-Bestrahlung in ätherischer Lösung quantitativ in 8 über (289).



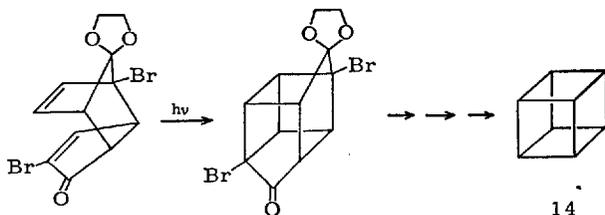
Die UV-Bestrahlung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Furan liefert das 7-Oxa-quadricyclenderivat 9 (187) (für weitere Beispiele dieses Typs vgl. (106)).



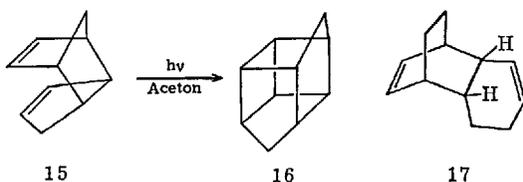
Für eine intramolekulare Cycloaddition günstig angeordnet sind auch die Doppelbindungen in den ungesättigten Ketonen 10 bzw. 12, die bei Bestrahlung in 11 (66) bzw. 13 (332) übergehen.



Eaton und Cole (112, 113) nutzten diesen Reaktionstyp (weitere Beispiele s. (18, 108, 288, 317)) erfolgreich für die Synthese des Cubans (Formel 14) aus.

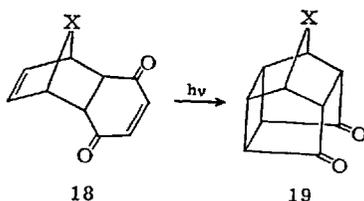


Während Norbornadien (Formel 5) infolge der erwähnten Homokonjugation eine gesteigerte Photoreaktivität aufweist, bleibt endo-Dicyclopentadien (Formel 15) bei UV-Bestrahlung in Quarzgefäßen unverändert. Bestrahlt man jedoch endo-Dicyclopentadien in Gegenwart von Aceton als Sensibilisator, so erhält man in guter Ausbeute das Penta-cyclo[5,2,1,0^{2,6},0^{3,9},0^{4,8}]decan (Formel 16) (260).

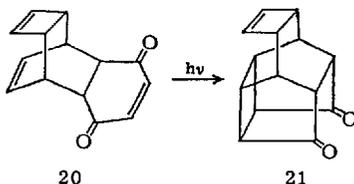


Im Gegensatz dazu läßt sich endo-Dicyclohexadien (Formel 17) weder sensibilisiert noch unsensibilisiert in eine entsprechende Käfigverbindung

überführen (289, 309). Der Grund für das Ausbleiben der Cycloaddition besteht offenbar in der geometrisch ungünstigen Lage der Doppelbindungen zueinander. Sterisch günstige Verhältnisse liegen in den endo-Diels-Alder-Addukten von p-Benzochinon an Cyclopentadien (Formel 18; X = CH₂), Cyclohexa-1,3-dien (Formel 18; X = -(CH₂)₂-)

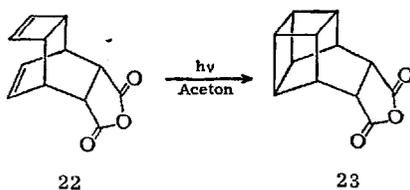


oder Cyclooctatetraen (Formel 20) vor.

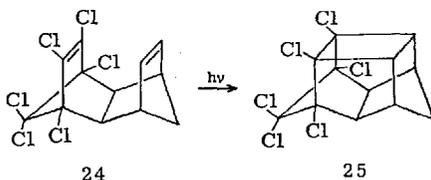


Die bei der UV-Bestrahlung dieser Verbindungen eintretende Käfigbildung (Formel 19 bzw. 21) ist nach *Cookson et al.* (72, 65) ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung von endo-exo-Konfigurationen. Auf diese Weise gelang die Aufklärung der Stereochemie des 2:1-Adduktes aus Cyclopentadien und p-Benzochinon (71). Käfigbildung erfolgt auch beim Bestrahlen mit ⁶⁰Co-γ-Strahlen in Gegenwart flüssiger aromatischer Lösungsmittel als Sensibilisatoren (171).

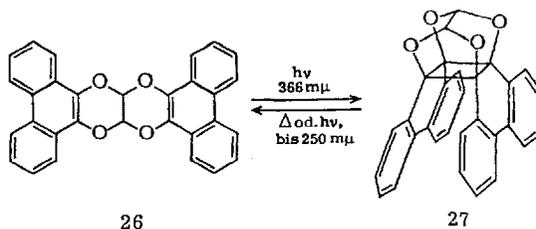
In Diels-Alder-Addukten des Cyclooctatetraens ist prinzipiell auch eine Cycloaddition unter Beteiligung der im Vierring liegenden Doppelbindung denkbar. Ein Beispiel dieses Typs stellt die durch Aceton sensibilisierte Isomerisierung des Maleinsäureanhydridadduktes (Formel 22) zur entsprechenden Käfigverbindung (Formel 23) dar (266, vgl. auch 105, 190).



Obwohl im Isodrin (Formel 24) die Doppelbindungen wie in 22 nicht carbonyl-konjugiert sind, gelingt hier bereits die Photoisomerisierung zu 25 bei direkter UV-Bestrahlung (64).

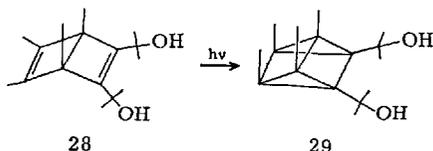


Eine interessante Verbindung mit Käfigstruktur konnten kürzlich *Krauch* et al. (175) synthetisieren. Das aus Phenanthrenchinon und Vinylchlorid unter HCl-Abspaltung photochemisch darstellbare 2:1-Addukt (Formel 26)

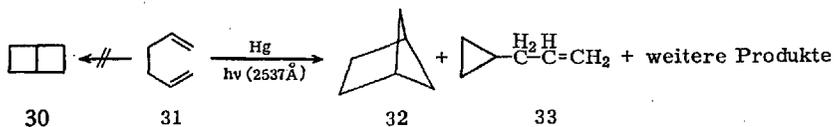


geht beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 366 mμ in das Isomere 27 über, das sowohl thermisch als auch photochemisch (Licht, $\lambda \leq 250 \text{ m}\mu$) in die Ausgangsverbindung gespalten werden kann.

Auch zur Darstellung von Prisman-Derivaten (vgl. auch Kap. 3.4.) ist dieser Reaktionstyp geeignet. So konnten *Crige* und *Askani* (85) durch Bestrahlung einer 1-proz. Äther-Lösung von 28 neben zwei weiteren Isomeren das Prisman-Derivat 29 erhalten.

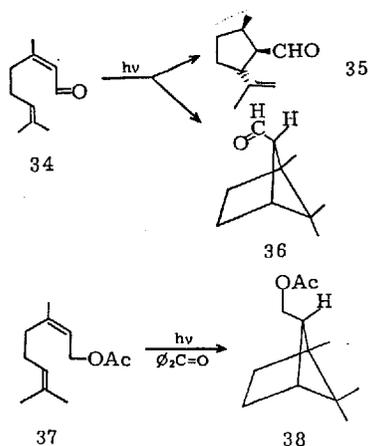


Mit Ausnahme der Isomerisierung des Carvons sorgte in allen bisher angeführten Beispielen die Starrheit der Molekeln für eine fixierte Lage der an der Cycloaddition beteiligten Doppelbindungen. Der Untersuchung flexibler Systeme kommt daher im Hinblick auf die Geometrie der Anregungszustände besondere Bedeutung zu. Eines der ersten Beispiele stellt die von *Srinivasan* (279) beobachtete durch Quecksilber sensibilisierte Isomerisierung des 1,5-Hexadiens (Formel 31) in der Gasphase dar.

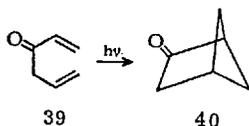


Der Verlauf der intramolekularen Cycloaddition ist sehr überraschend. Es bildet sich ausschließlich das Bicyclo[2.1.1]hexan (Formel 32). Bicyclo[2,2,0]hexan (Formel 30) entsteht nicht. Neben 32 und Allylcyclopropan Formel 33 bilden sich noch zahlreiche unbekannte Produkte, die ihre Entstehung vermutlich radikalischen Prozessen verdanken. Die Bildung des Allylcyclopropans entspricht der Bildung von Methylcyclopropan bei der Quecksilber-sensibilisierten Gasphasenphotolyse von 1-Buten (93).

Derivate des 1,5-Hexadiens liegen auch im Citral (Formel 34) und Nerylacetat (Formel 37) vor. Direkte Bestrahlung von Citral (1:1-Mischung der cis-trans-Isomeren) in Cyclohexan liefert als Hauptprodukt den ungesättigten Aldehyd 35. Daneben entsteht durch intramolekulare Cycloaddition der gesättigte Aldehyd 36 (69).

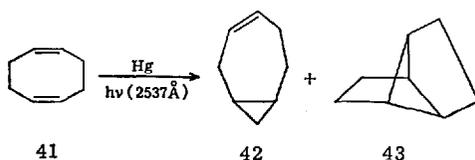


Das Bicyclo[2,1,1]hexan-Derivat 38 mit der gleichen Stereochemie wie in 36 stellt 90 % des flüchtigen Produktes der durch Benzophenon sensibilisierten Isomerisierung des Nerylacetats (Formel 37) (70) dar. Ebenso läßt sich 1,5-Hexadien-3-on (Formel 39) glatt in Bicyclo[2,1,1]hexan-2-on (Formel 40) überführen (26).



Die hier beobachteten „gekreuzten“ Additionen der terminalen Doppelbindungen sind jedoch nicht an die völlig freie Drehbarkeit um die dazwischen liegenden Einfachbindungen gebunden. Analoge Verhältnisse finden sich bei der durch Quecksilber sensibilisierten Isomerisierung des

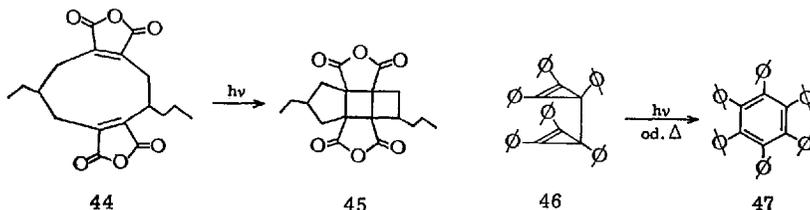
Cycloocta-1,5-diens (Formel 41) in der Gasphase. Neben polymerem Material entstehen zu 2–3 % zwei isomere Substanzen, die als Bicyclo-[5,1,0]octen-(3) (Formel 42) und Tricyclo[3,3,0,0^{2,6}]octan (Formel 43) identifiziert werden konnten (280, 283).



Während im Cycloocta-1,5-dien beide Doppelbindungen cis-Anordnung besitzen, leitet sich 43 vom trans-trans-Cycloocta-1,5-dien ab. Der Grund könnte nach *Srinivasan* (280) darin bestehen, daß im angeregten Zustand beide Doppelbindungen trans-konfiguriert sind.

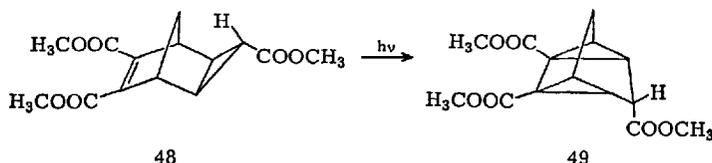
Cycloocta-1,5-dien bleibt bei UV-Bestrahlung in Äther praktisch unverändert. Sättigt man jedoch die Lösung mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$, so bildet sich unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in präparativem Maßstab Tricyclo[3,3,0,0^{2,6}]octan (Formel 43). 43 entsteht auch in 30-proz. Ausbeute bei der UV-Bestrahlung (287) einer Lösung des Kupferchloridkomplexes des Cycloocta-1,5-diens. Bestrahlung (283) des analog gebauten Rhodiumkomplexes liefert kein 43, sondern Cycloocta-1,3-dien, Bicyclo[4,2,0]octen-(7) und vermutlich noch Cycloocta-1,4-dien. Die Mechanismen dieser Reaktionen sind noch nicht geklärt.

Die im angeregten Zustand des Cycloocta-1,5-diens mögliche Verdrillung wird in 44, einem Pilzstoffwechselprodukt, durch die Maleinsäureanhydridgruppierungen unterbunden. Hier sollte bei UV-Bestrahlung „normale“ intramolekulare Cycloaddition zu 45 erfolgen. Die Struktur des Photoproduktes ist noch nicht gesichert und neben 45 wird auch das Produkt einer „gekreuzten“ Cycloaddition diskutiert (23).



Die photochemische Isomerisierung des Bis-Triphenylcyclopropenyls (Formel 46) zum Hexaphenylbenzol (Formel 47) (33, 34) kann über ein durch intramolekulare Cycloaddition entstehendes Prisman-Derivat als Zwischenstufe formuliert werden.

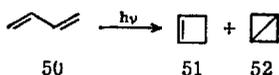
Erwähnt sei ferner die photochemische Isomerisierung des *exo*-Tricyclo[3,2,1,0^{2,4}]octen-Derivates 48 zum Tetracyclo[3,3,0,0^{2,8},0^{4,6}]octan-Derivat 49 (216), obwohl diese Reaktionen im strengen Sinne keine Cyclomerisation darstellt. Auf analoge Weise ist auch das unsubstituierte Tetracyclo-octan sowohl aus *exo*- als auch aus *endo*-Tricyclo[3,2,1,0^{2,4}]octen-(6) zugänglich (125).



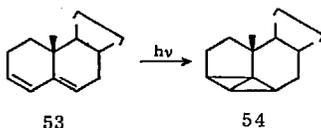
3.2.) 1,3-Diene

Bestrahlungen von 1,3-Dienen in Substanz oder in konzentrierten Lösungen führen hauptsächlich zur Bildung dimerer Produkte (vgl. Kap. 2.1.3.). In verdünnten Lösungen dagegen finden in vielen Fällen Isomerisierungen statt.

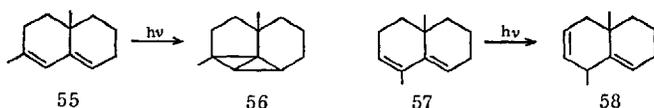
Direkte Bestrahlung einer 5-proz. Lösung von 1,3-Butadien (Formel 50) in Cyclohexan liefert Cyclobuten (Formel 51) und Bicyclo[1,1,0]butan (Formel 52) im Verhältnis 10:1 (282).



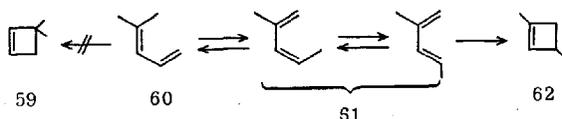
Es ist wahrscheinlich, daß 51 aus der *cisoiden*, 52 aus der *transoiden* Konformation des Ausgangsmaterials gebildet wird (282). Eine fixierte *transoide* Anordnung eines 1,3-Diens liegt im Cholesta-3,5-dien (Formel 53) vor. Bei UV-Bestrahlung in Pentan entsteht das Bicyclobutan-Derivat 54 (101).



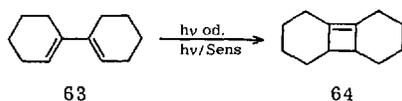
Wie groß der Einfluß von Substituenten auf diese Reaktion ist, geht aus dem photochemischen Verhalten der beiden Hexalin-Derivate (Formeln 55 und 57) hervor (101). Bei direkter UV-Bestrahlung in Pentan liefert 55 das Bicyclobutan-Derivat 56, während 57 unter analogen Versuchsbedingungen durch Doppelbindungsverschiebung in das nichtkonjugierte Dien 58 übergeht (ausführliche Diskussion vgl. (101)).



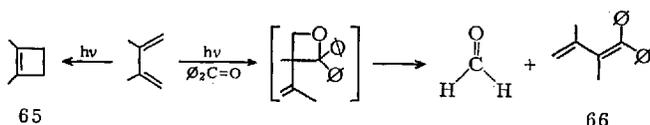
Cyclobuten-Bildung findet auch bei zahlreichen substituierten 1,3-Butadienen statt (z. B. bei Isopren (92, 277), 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) (92, 277), trans-1,3-Pentadien (277), 1-Cyclohexylbutadien-(1,3) (92), Sorbinalkohol (92) und 2,3-Diphenyl-butadien (322)). Besonders erwähnt sei das 4-Methyl-1,3-pentadien (Formel 60), das bei der UV-Bestrahlung nicht 3,3-Dimethylcyclobuten-(1) (Formel 59), sondern 1,3-Dimethylcyclobuten-(1) (Formel 62) (92, 126) liefert.



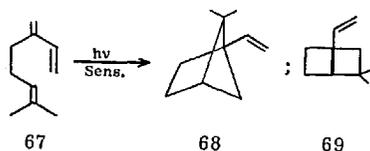
Nach Crowley (92) findet zunächst eine photochemische Dien-Wanderung zu 61 (cis) statt. Es gibt Hinweise dafür, daß hier und in anderen Fällen (277) die Cyclobuten-Bildung von den trans-Isomeren aus erfolgt und daß dieser Ringschluß schneller eintritt als die cis-trans-Isomerisierung. Besonders aufschlußreich in mechanistischer Hinsicht ist ein Vergleich der Ergebnisse von Bestrahlungen in Gegenwart und in Abwesenheit von Photosensibilisatoren. 1,1'-Bicyclohexenyl (Formel 63) geht sowohl bei direkter (89, 101) als auch bei sensibilisierter Bestrahlung (101, 104) in das Cyclobuten-Derivat 64 über.



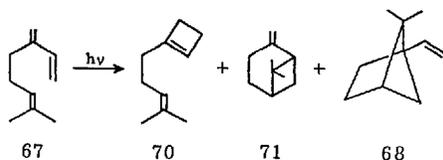
Direkte UV-Bestrahlung von 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) führt erwartungsgemäß zum 1,2-Dimethyl-cyclobuten-(1) (Formel 65) (92), während mit Benzophenon als Sensibilisator keine Isomerisierung zum Cyclobuten stattfindet. In einer langsamen, aber einheitlichen Reaktion entsteht 1,1-Diphenyl-2,3-dimethyl-butadien-(1,3) (Formel 66) (229).



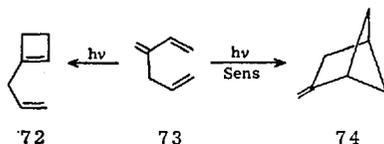
5,5-Dimethyl-1-vinylbicyclo[2,1,1]hexan (Formel 68) stellt das Resultat der Bestrahlung einer 5-proz. Lösung von Myrcen (Formel 67) in Hexan oder Benzol in Gegenwart von Benzophenon, β -Acetonaphthon oder Fluorenon dar (182). 3,3-Dimethyl-1-vinyl-bicyclo[2,2,0]hexan (Formel 69) bildet sich nicht (vgl. Photoisomerisierung des Citrals, S. 497).



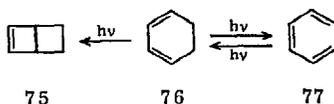
Die direkte UV-Bestrahlung von Myrcen verläuft weniger einheitlich. Neben geringen Mengen an 68 (107) bilden sich das Cyclobuten-Derivat 70 (Hauptprodukt) und β -Pinen (Formel 71) (88, 107).



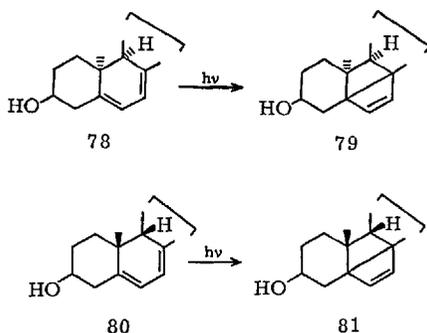
Liu und Hammond (182) führen die Unterschiede bei der unsensibilisierten und sensibilisierten Isomerisierung des Myrcens auf die Reaktion verschiedener Anregungszustände (Singlett- bzw. Triplettzustand) zurück. Ein entsprechendes photochemisches Verhalten zeigt 3-Methylenhexadien-(1,5) (Formel 73). Bestrahlung in Gegenwart von Photosensibilisatoren wie Benzophenon, Fluorenon oder Triphenylen liefert das 2-Methylenbicyclo[2,1,1]hexan (Formel 74) (60, 184), während die direkte UV-Bestrahlung zum Cyclobuten-Derivat 72 (60) führt.



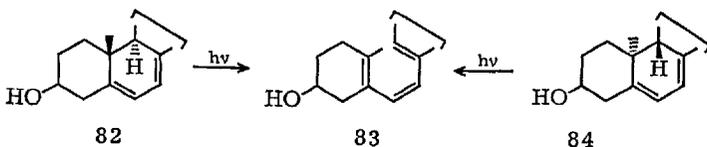
Photoisomerisierungen an cyclischen 1,3-Dienen und 1,3,5-Hexatrienen sind in letzter Zeit ausführlich in ausgezeichneten Zusammenfassungen behandelt worden (21, 147, 148, 237). Wir beschränken uns daher auf eine knappe Wiedergabe der wesentlichen Reaktionstypen. Die Bestrahlung des konjugierten homo-annularen Diens der allgemeinen Struktur 76 führt entweder unter Ringaufspaltung zum Trien 77 oder unter Cycloisomerisierung zum Bicyclo[2,2,0]hex-2-en-Derivat 75.



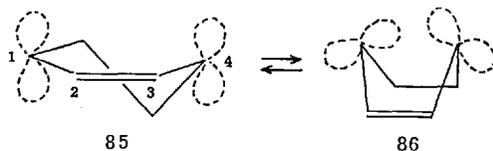
Der Verlauf der Isomerisierung hängt von der Struktur des Ausgangsmaterials ab. So werden z. B. die 9,10-syn-Stereoisomeren Pyrocalciferol (Formel 78) bzw. Isopyrocalciferol (Formel 80) bei UV-Bestrahlung in die Cyclobuten-Derivate 79 bzw. 81 umgewandelt (95, 96).



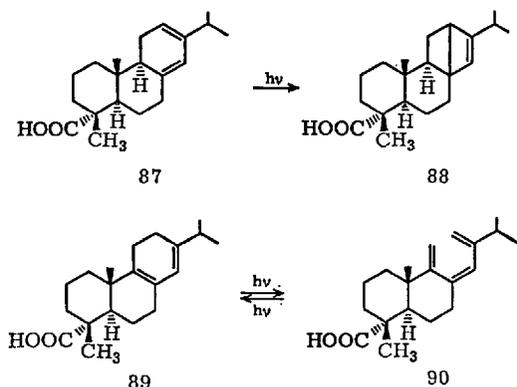
Die 9,10-anti-Stereoisomeren Ergosterin (Formel 82) und Lumisterin (Formel 84) dagegen erleiden Trien-Spaltung zum Präcalciferol (Formel 83) (148).



Die Faktoren, welche den einen oder anderen Reaktionsablauf vorhersehen lassen, sind noch nicht im einzelnen bekannt. Ein bemerkenswerter Deutungsversuch stammt von *Lawrence et al.* (272). Auf Grund einfacher MO-Berechnungen ist zu erwarten, daß im angeregten Zustand die Bindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 stark Doppelbindungscharakter annimmt. Es erscheint daher plausibel, den angeregten Zustand eines 1,3-Cyclohexadiens durch die beiden ineinander umwandelbaren Konformationen 85 bzw. 86 wiederzugeben.

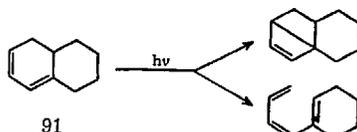


Nach *Lawrence* et al. führt die Halb-Sesselkonformation (Formel 85) zur Ringöffnung, während die Halb-Wannenkonformation (Formel 86) für die Cyclobuten-Bildung verantwortlich ist. An Hand dieser einfachen Modellvorstellung lassen sich die obigen Resultate zwanglos erklären. Schwierigkeiten können jedoch bei der Beurteilung der Stabilitäten der beiden Konformationen auftreten. So konnten *Lawrence* et al. keine klare Bevorzugung der Konformation 86 in der angeregten Lävopimärsäure (Formel 87) ableiten, um die Bildung der Photolävopimärsäure (Formel 88) mit Cyclobutenstruktur zu erklären. Demgegenüber würden *Dauben* und *Coates* (102) auf Grund entsprechender Modellbetrachtungen für die Lävopimärsäure die bevorzugte Ringspaltung zum Trien erwartet haben, die bei der strukturell nahe verwandten Palustrinsäure (Formel 89) unter Bildung von 90 tatsächlich eintritt (103).

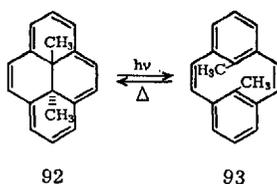


Im photostationären Zustand liegen 89 und 90 nebeneinander etwa im Verhältnis 1:1 vor. Im allgemeinen überwiegt die Trienkomponente beträchtlich (147). Den ungewöhnlich hohen Gehalt an cyclischem 1,3-Dien 89 führen *Dauben* und *Coates* (103) auf die stärkere Besetzung der cisoiden Konformation des Triens zurück, da die transoide Konformation durch die Isopropylseitenkette beträchtlich destabilisiert werden sollte.

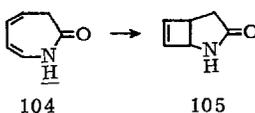
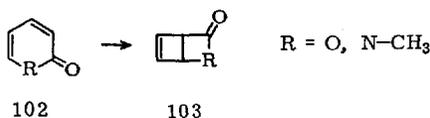
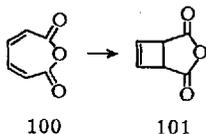
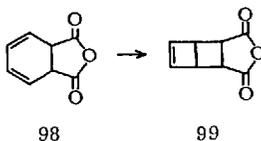
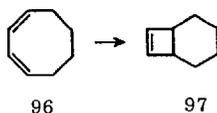
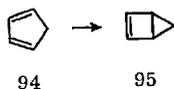
Cyclobuten-Ringbildung und Trien-Spaltung nebeneinander beobachtete *Fonken* (121) bei der Bestrahlung des Diens 91.



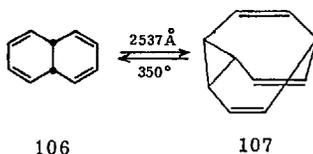
Sichtbares Licht wandelt trans-15,16-Dimethyldihydropyren (Formel 92) in das Valenzisomere 93 um, das sich bei 50° mit einer Halbwertszeit von 2 Std. in 92 zurückverwandelt (25).



Aus der Vielzahl der Beispiele für Cyclobuten-Ringbildungen (46, 57, 74, 81, 122, 209, 210, 274, 320) seien noch folgende Umwandlungen angeführt: 94 → 95 (31); 96 → 97 (59, 100); 98 → 99 (298); 100 → 101 (118); 102 → 103 (76); 104 → 105 (315).



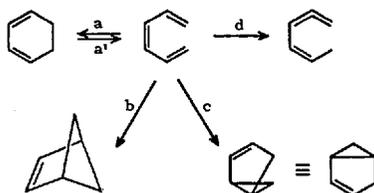
Zu den cyclischen 1,3-Dienen gehören auch 9,10-Dihydronaphthalin (Formel 106) und dessen 9,10-Dicarbonsäure-dimethylester. Bei UV-Bestrahlung ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) bilden sich neben anderen Produkten Bullvalen (Formel 107) (107) bzw. Bullvalen-dimethylester (318).



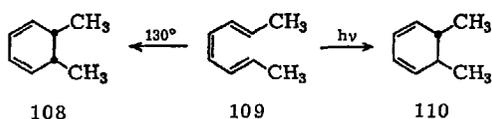
Der Mechanismus dieser komplizierten Photoisomerisierungen ist noch ungeklärt. „Semibullvalen“ konnte kürzlich durch Photoisomerisierung von *Barrelen* (337) dargestellt werden. Eine entsprechende Isomerisierung wurde auch bei zahlreichen Dibenzobicyclo[2,2,2]octatrienen beobachtet (63).

3.3.) 1,3,5-Triene

Die beim Bestrahlen von offenkettigen 1,3,5-Trienen in Lösung bisher beobachteten Reaktionstypen sind im folgenden Schema zusammengefaßt:



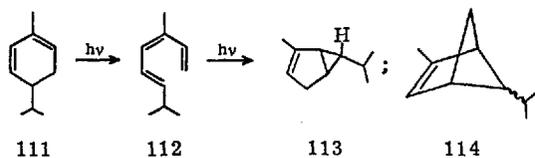
Mit Ausnahme der Allenbildung (Reaktion d) (90) stellen alle Reaktionen Cyclomerisationen dar. Reaktion a ist die Umkehrung der in Kap. 3.2. behandelten Trien-Spaltung (Reaktion a') der Cyclohexa-1,3-diene. In vielen Fällen können beide Reaktionen thermisch oder photochemisch ausgelöst werden, wobei hinsichtlich der Stereochemie der Endprodukte charakteristische Unterschiede auftreten. So führt z.B. der photochemische Ringschluß bei den Hexatriensystemen des Präcalciferols und des Tachysterins zu den 9,10-Anti-isomeren Ergosterin und Lumisterin, während die thermische Cyclisierung des Präcalciferols die 9,10-Syn-isomeren Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol liefert (147, 148). Auch an einfachen konjugierten Trienen werden diese Unterschiede beobachtet. *trans-cis-trans*-Octa-2,4,6-trien (Formel 109) geht bei UV-Bestrahlung in *trans*-5,6-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (Formel 110) über (119), während es sich thermisch bei 130° zum *cis*-5,6-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (Formel 108) isomerisiert (189, 316). Alle diese Beispiele folgen den Regeln von *Woodward* und *Hoffmann* für „elektrocyclische“ Reaktionen (vgl. Kap. 1.3.).



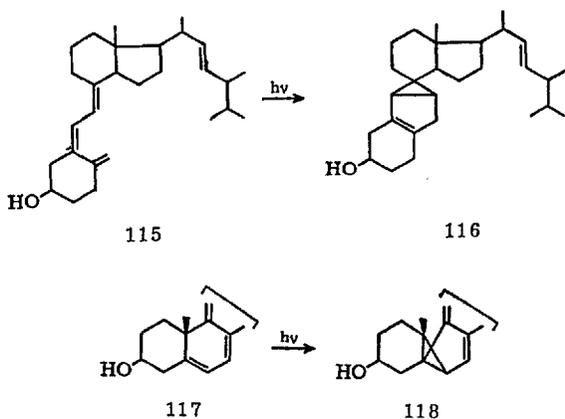
Erwähnt sei ferner die über Dihydrophenanthren-Derivate verlaufende photochemische Cyclisierung von Stilbenen zu Phenanthren-Derivaten (für Lit. vgl. (186)).

Reaktion b des allgemeinen Schemas stellt die gekreuzte intramolekulare Cycloaddition der terminalen Doppelbindungen dar, der wir bereits bei den 1,5-Hexadien-Derivaten begegnet waren (Kap. 3.1.). Im Falle der 1,3,5-Triene ist bisher kein Beispiel dieses Reaktionstyps bekannt geworden.

α -Phellandren (Formel 111) geht bei Bestrahlung in eine Mischung stereoisomerer Triene (Formel 112) über, die bei längerer Belichtung verschwinden (161). Das von Crowley (91) als Bicyclo[2,1,1]hex-2-en-Derivat 114 (Reaktion b) formulierte Isomerisierungsprodukt des α -Phellandrens wurde von Meinwald et al. (198) auf Grund chemischer Abbaureaktionen als Bicyclo[3,1,0]hex-2-en-Derivat 113 erkannt. Damit stellt diese Umwandlung ein weiteres Beispiel für Reaktion c dar (vgl. auch (199)).

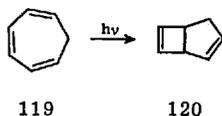


Einem solchen Prozeß verdankt auch das Suprasterin II (Formel 116) seine Entstehung aus dem Vitamin D₂ (Formel 115) (99).



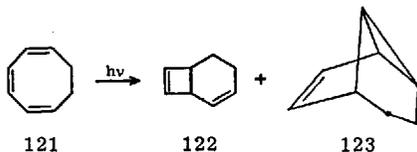
Dehydroergosterin (Formel 117) wird durch UV-Bestrahlung in stereospezifischer Reaktion in 118 umgewandelt (20). Dehydrolumisterin (22) ergibt unter gleichen Bedingungen das C-10-Methylepipimere. Hier läuft die Reaktion vom 1,3-Cyclohexadien-Derivat offenbar unmittelbar zum Bicyclo-[3,1,0]hex-2-en-System, da das Produkt einer Trien-Spaltung eine Allen-Gruppierung in einem Sechsring enthalten würde. Analoge photochemische Umwandlungen wurden beim 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-cyclohexa-1,3-dien (116) sowie beim Cyclohexa-1,3-dien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (215, 215a) beobachtet.

Die Zahl der bisher an offenkettigen Trienen beschriebenen Reaktionsweisen wird noch vermehrt durch die Ergebnisse der Photolysen cyclischer konjugierter Triene. Hier findet in bestimmten Fällen die bei 1,3-Dienen beobachtete Cyclobutenbildung statt (46). So geht Cyclohepta-1,3,5-trien (Formel 119) sowohl bei Bestrahlung in Lösung (97) als auch in der Gasphase (278) in Bicyclo[3,2,0]hepta-2,6-dien (Formel 120) über.

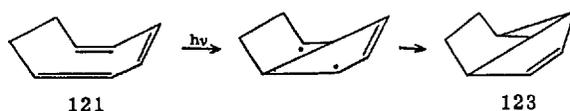


In der Gasphase bildet sich neben 120 auch noch Toluol. Aus der Art der Druckabhängigkeit der Quantenausbeuten schließt *Srinivasan* (278), daß die Toluolbildung von einem schwingungsangeregten Grundzustand des Cycloheptatriens aus geschieht, während 120 aus einem elektronisch angeregten Cycloheptatrien entsteht. *Roth* (221) konnte durch Bestrahlung von 7-Deutero-cyclohepta-1,3,5-trien zeigen, daß der Valenzisomerisierung eine 1,2-Wasserstoffverschiebung vorausgeht.

Direkte UV-Bestrahlung wandelt Cycloocta-1,3,5-trien (Formel 121) hauptsächlich in Bicyclo[4,2,0]octa-2,7-dien (Formel 122) und Tricyclo[3,2,1,0^{2,8}]oct-3-en (Formel 123) (58, 222, 340) um. Daneben werden noch all-trans-Octatetra-1,3,5,7-en (222) und Cyclo-octa-1,5-dien (58) nachgewiesen.

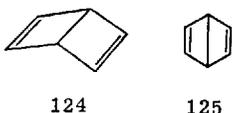


Die Bildung von 123 kann man sich folgendermaßen vorstellen^r (58):

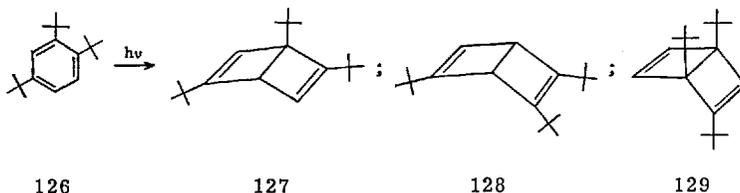


3.4.) Aromaten und Cyclooctatetraen-Derivate

Bicyclo[2,2,0]hexa-2,5-dien (Formel 124) stellt die nichtebene Version der von *Dewar* vgl. (155) als Alternative zur Kékulé-Formulierung des Benzols diskutierten Struktur 125 dar. Eine Photoisomerisierung von



Aromaten zu Derivaten des Bicyclo[2,2,0]hexa-2,5-diens entspräche formal dem Übergang des Cyclohexa-1,3-dien-Systems in das Bicyclo[2,2,0]hex-2-en-System (Kap. 3.2.). Im Falle des Benzols selbst führt jedoch die UV-Bestrahlung nicht zu 124, sondern zur Bildung von Fulven (5)⁶. Die erste Verbindung mit dem Grundgerüst von 124 konnten *van Tamelen* und *Pappas* (297) durch direkte UV-Bestrahlung von 1,2,5-Tri-tert.-butylbenzol (Formel 126) synthetisieren. Sterische Behinderung benachbarter tert.-Butylgruppen ist wohl die Ursache dafür, daß von den

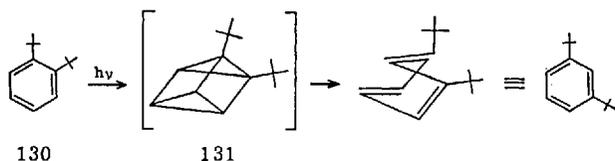


drei möglichen Reaktionsprodukten 127, 128 und 129 nur das 1,2,5-Tri-tert.-butyl-bicyclo[2,2,0]hexa-2,5-dien (Formel 127) gebildet wird. Im Gegensatz zu 126 entsteht aus o-Di-tert.-butylbenzol (Formel 130) kein Bicyclo[2,2,0]hexa-2,5-dien-Derivat. Hier beobachtet man statt dessen eine Isomerisierung zu einer photostationären Mischung von m- und p-Di-tert.-butylbenzol, zu der man auch durch UV-Bestrahlung der m- bzw. p-Isomeren gelangt (48, 49). Diese Isomerisierung ist durch Benzophenon nicht sensibilisierbar. Für ihre intramolekulare Natur spricht der Befund, daß bei Belichtung einer Mischung von tert.-Butylbenzol und 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol kein o-Di-tert.-butylbenzol gebildet wird (48). Auch die entsprechenden Photoisomerisierungen der Xylole (326) verlaufen intramolekular und nicht über freie Radikale.

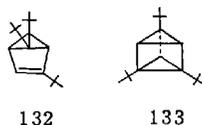
Eine attraktive Formulierung für diese Isomerisierungen wurde von *Burgstahler* et al. (49) vorgeschlagen. Danach soll die Photoanregung des

⁶ Im Gegensatz dazu konnte kürzlich in der Gasphase Hexafluorbenzol zum Hexafluor-bicyclo[2,2,0]hexa-2,5-dien photoisomerisiert werden (51, 133).

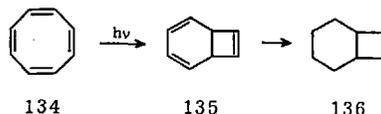
Aromaten zu einer Prisman-Struktur (Formel 131) führen, die unter Re-aromatisierung weiterreagiert.



Dieser Mechanismus steht im Einklang mit dem Ergebnis der Photoisomerisierung von ring-markiertem Mesitylen zu 1,2,4-Trimethylbenzol. *Kaplan et al.* (156) konnten zeigen, daß diese Isomerisierung nicht auf einer Methylgruppenwanderung, sondern auf einer Umordnung der Ringkohlenstoffatome beruht. Weitere Beispiele für diesen Reaktionstyp stellen die Photoisomerisierungen des 1,2,4,5-Tetra-tert.-butylbenzols (9) und des 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzols dar. Im letzteren Falle konnten *Wilzbach* und *Kaplan* (327) nachweisen, daß das Benzvalenderivat 132 eine Zwischenstufe bei den Isomerisierungen ist und daß ferner neben dem Umlagerungsprodukt mit Dewar-Struktur auch das Prisman-Derivat 133 gebildet wird.



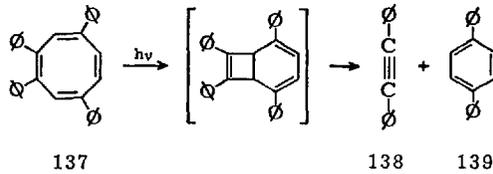
Noch wenig untersucht sind Cycloisomerisierungen an Cyclooctatetraen-Derivaten. Nach *Migirdician* und *Leach* (202) sowie *Fonken* (120) liefert UV-Bestrahlung von Cyclooctatetraen (Formel 134) bei tiefer Temperatur Bicyclo[4,2,0]octa-2,4,7-trien (Formel 135), das durch Hydrierung zum Bicyclo[4,2,0]octan (Formel 136) nachgewiesen wurde (120).



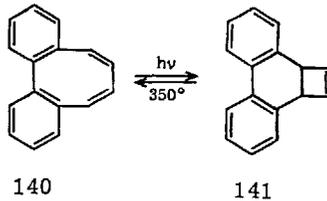
135 konnte in 95-proz. Reinheit von *Vogel et al.* (314) durch Enthlogenierung von Cyclooctatetraen-dibromid mittels Phenanthren-dinatrium erhalten werden. Die Halbwertszeit der Umlagerung $135 \rightarrow 134$ beträgt 14 Min. Nach *Huisgen* und *Mietzsch* (154) besteht zwischen 134 und 135 ein Gleichgewicht, das 135 zu 0,01 % enthält.

Längere Bestrahlung der Lösungen von 135 führt zur Bildung von Benzol und Acetylen (120). Neben Styrolbildung tritt diese Spaltung auch

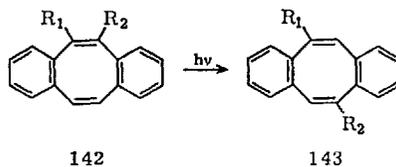
bei der direkten (299) wie auch bei der Hg-sensibilisierten (299, 331) Bestrahlung von 134 in der Gasphase ein. Die Bildung von Diphenyl-acetylen (Formel 138) und p-Terphenyl (Formel 139) bei der UV-Bestrahlung von 1,2,4,7-Tetraphenylcyclooctatetraen (Formel 137) verläuft wahrscheinlich ebenfalls über ein Zwischenprodukt mit Bicyclo[4,2,0]-octa-2,4,7-trien-Struktur (321, 208).



Von bemerkenswerter thermischer Stabilität ist das aus 1,2,3,4-Dibenzocyclooctatetraen (Formel 140) durch UV-Bestrahlung darstellbare Valenzisomere 141 (313). Neben der bei 350° eintretenden Isomerisierung

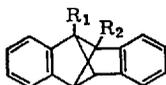


zu 140 findet als Ausweichreaktion eine teilweise Spaltung in Phenanthren und Acetylen statt. Völlig anders dagegen ist das photochemische und thermische Verhalten der disubstituierten Derivate (Formel 142) des 1,2,5,6-Dibenzocyclooctatetraens. UV-Bestrahlung oder Erhitzen auf 140–200° wandelt 142 in das Isomere 143 um (293). Der intramolekulare



Charakter dieser Umlagerung konnte durch Isomerisierung äquimolarer Mischungen verschieden substituierter Derivate von 142 sichergestellt werden. *Stiles* und *Burckhardt* (293) nehmen 144 als Zwischenprodukt an, das sich durch „gekreuzte“ intramolekulare Cycloaddition aus 142 bil-

den könnte (vgl. dazu die Photoisomerisierung des Cycloocta-1,5-diens (283), Kap. 3.1.).



144

4.) Schluß

Trotz der Fortschritte in der Theorie photochemischer Reaktionen müssen wir feststellen, daß wir noch weit von dem Ziel der Vorhersage entfernt sind, welchen Weg der Energie- oder Stoffumwandlung eine Molekel in einem bestimmten angeregten Zustand einschlagen wird. In nur wenigen Fällen sind bei photochemischen Reaktionen die Zwischenstufen auf dem Wege der Produktbildung bekannt und oft sind alternative Mechanismen zur Diskussion gestellt worden. Das trifft in besonderem Umfang auch für die hier behandelten Carbocyclomerisationen zu. Unabhängig von Einzelheiten mechanistischer Interpretationen bleibt jedoch der präparative Wert dieser Reaktionen.

Diese Arbeit wurde ermöglicht durch die großzügige Unterstützung, die mir Prof. Dr. G. O. Schenck zuteil werden ließ. Hierfür und für zahlreiche wertvolle Diskussionen möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken. Mein Dank gilt ferner Fr. I. Heuer für die Hilfe beim Schreiben des Manuskriptes sowie für die Durchsicht des umfangreichen Literaturverzeichnis.

5.) Literatur

1. Alder, K., u. G. Stein: Über den sterischen Verlauf von Additions- und Substitutionsreaktionen. Zur Stereochemie der Dien-Synthese. Liebigs Ann. Chem. 514, 1 (1934).
2. — Die Methode der Diensynthese. In W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Bd. I, S. 251. Weinheim: Verlag Chemie 1949.
3. Andrews, L. J., and R. M. Keefer: The interaction of dienophiles with aromatic substances. J. Amer. chem. Soc. 75, 3776 (1953).
4. Anet, R.: The photodimer of thymine. A NMR study. Tetrahedron Letters 1965, 3713.
5. Angus, H. J. F., J. Mc. O. Blair, and D. Bryce-Smith: Liquid-phase photolysis. III. Isomerisation of benzene and some benzene derivatives to fulvenes. J. chem. Soc. [London] 1960, 2003.
6. —, and D. Bryce-Smith: Addition of maleic anhydride to benzene. Proc. chem. Soc. [London] 1959, 326.
7. — — A stable adduct of benzene and maleic anhydride. J. chem. Soc. [London] 1960, 4791.

8. *Applequist, D. E., and R. Searle*: Synthesis, brominolysis, and pyrolysis of a „Dewar“ anthracene. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1389 (1964).
9. *Arnett, E. M., and J. M. Bollinger*: Evidence for a ladenburg benzene intermediate in the photoisomerization of 1.2.4.5-tetra-*t*-butylbenzene to 1.2.3.5-tetra-*t*-butylbenzene. *Tetrahedron Letters* **1964**, 3803.
10. *Arnold, D. R., R. L. Hinman, and A. H. Glick*: Chemical properties of the carbonyl n, π^* state. The photochemical preparation of oxetanes. *Tetrahedron Letters* **1964**, 1425.
11. —, *D. J. Trecker, and E. B. Whipple*: The stereochemistry of the pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tetradecanes and -dienes. Norbornene and norbornadiene dimers. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2596 (1965).
12. *Ashani, R.*: Über einige Bicyclo[4.2.0]octen- und Bicyclo[3.2.0]hepten-Derivate. *Chem. Ber.* **98**, 2322 (1965).
13. — Photoreaktion von Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid mit Butin-(2). *Chem. Ber.* **98**, 3618 (1965).
14. *Atkinson, J. G., D. E. Ayer, G. Büchi, and E. W. Robb*: Photochemical reactions XII. Addition reactions of olefins and acetylenes with benzonitrile. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2257 (1963).
15. *Ayer, D. E., N. H. Bradford, u. G. H. Büchi*: US-Patent 2805242 (3.9.1957). "1-Cyano-bicyclo[4.2.0]octa-2.4-dienes and their Synthesis".
16. *Bäckström, H. L. J., and K. Sandros*: The quenching of the long-lived fluorescence of biacetyl in solution. *Acta chem. scand.* **12**, 823 (1958).
17. *Baldwin, J. E. u. J. P. Nelson*: Cycloadditions. VI. Photosensitized dimerization of α -Phellandrene. *J. org. chem.* **31**, 336 (1966).
18. *Barborak, J. C., L. Watts, u. R. Pettit*: A convenient synthesis of the cubane system. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1328 (1966).
19. *Barltrop, J. A., and R. Robson*: The photochemistry of some charge-transfer complexes of cyclohexene. *Tetrahedron Letters* **1963**, 597.
20. *Barton, D. H. R., and A. S. Kende*: Photochemical transformation. III. The constitution of a steroid irradiation product. *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 688
21. — Some photochemical rearrangements. *Helv. chim. Acta* **42**, 2604 (1959).
22. —, *R. Bernasconi, and J. Klein*: Photochemical transformations. VII. Stereospecificity in an irradiation process. *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 511.
23. — Photochemical transformations of natural products. *Pure appl. Chem.* **6**, 663 (1963).
24. *Blackburn, G. M., and R. J. H. Davies*: The structure of thymine photodimer. *Chem. Comm.* **1965**, 215.
25. *Blattmann, H.-R., D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molyneux, and V. Boekelheide*: Photoisomerization of trans-15.16-dimethyl-dihydropyrene. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 130 (1965).
26. *Bond, F. T., H. L. Jones, and L. Scerbo*: A facile synthesis of bicyclo-[2.1.1]hexan-2-one. *Tetrahedron Letters* **1965**, 4685.
27. *Bowen, E. J.*: The photochemistry of aromatic hydrocarbon solutions. *Adv. in Photochem.* Vol. 1, S. 23. New York: Interscience Publishers 1963.
28. *Bradshaw, J. S., and G. S. Hammond*: Photodimerization of methyl β -naphthyl ether. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3953 (1963).
29. — The photosensitized addition of maleimide to benzene in the absence of a charge-transfer complex. *Tetrahedron Letters* **1966**, 2039.
30. *Brand, K.*: Über Untersuchungen in der Tetraaryl-butan-Reihe und über das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 1987 (1921).

31. *Brauman, J. I., L. E. Ellis, and E. E. van Tamelen*: Bicyclo[2.1.0]pent-2-ene. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 846 (1966).
32. *Bregman, J., K. Osaki, G. M. J. Schmidt, and F. I. Sonntag*: Topochemistry. IV. The crystal chemistry of some cis-cinnamic acids. *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2021.
33. *Breslow, R., and P. Gal*: The synthesis of bis-triphenylcyclopropenyl, an undissociated dimer of the triphenylcyclopropenyl radical, and its isomerization to hexaphenylbenzene. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4747 (1959).
34. —, *H. W. Chang, and L. J. Altman*. Isomerization of biscyclopropenyls to benzenes. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5139 (1965).
35. *Bryce-Smith, D., and J. E. Lodge*: Preparation of cyclo-octatetraenes by the photo-addition of acetylenes to benzene. *Proc. chem. Soc. [London]* **1967**, 333.
36. —, and *B. Vickery*: Addition of maleic anhydride to phenanthrene. *Chem. and Ind.* **1961**, 429.
37. — and *J. E. Lodge*: Liquid-phase photolysis. V. Mechanism of the photo-addition of maleic anhydride to benzene. *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 2675.
38. — — Liquid phase photolysis. VI. Preparation of cyclooctatetraenes by the photoaddition of acetylenes to benzene: Dimerisation of phenylacetylene to 1-phenylazulene and 1-phenylnaphthalene. *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 695.
39. —, and *A. Gilbert*: Liquid-phase photolysis. VII. Cage-dimerisation of p-benzoquinone. *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2428.
40. — — 1:1- and 2:1-photoaddition of cyclo-octene and cyclo-octa-1.5-diene to chloranil. *Tetrahedron Letters* **1964**, 3471.
41. — — Liquid-phase photolysis. VIII. Preparation of adducts of maleic anhydride and substituted benzenes: Factors governing orientation and reactivity in photoaddition to aromatic rings. *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 918.
42. —, and *M. A. Hems*: Photoaddition of maleimide and some N-substituted maleimides to benzene. *Tetrahedron Letters* **1966**, 1895.
43. *Buchardt, O.*: Photochemical studies. II. The structure of the photodimers of carbostyryl and N-methylcarbostyryl. *Acta chem. scand.* **18**, 1389 (1964).
44. *Büchi, G., and I. M. Goldman*: Photochemical reactions. VII. The intramolecular cyclization of carvone to carvonecampher. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4741 (1957).
45. —, and *E. M. Burgess*: Photochemical Reactions. IX. Isomerization of eucarvone. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4333 (1960).
46. — — Photochemical reactions. X. Experiments with 1.3.5-cyclooctatrien-7-one and cyclooctatetraen epoxide. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3104 (1962).
47. — *C. W. Perry, and E. W. Robb*: Photochemical reactions. XI. Diphenylacetylene. *J. org. Chemistry* **27**, 4106 (1962).
48. *Burgstahler, A. W., and P.-L. Chien*: Photochemical isomerization of di-t-butylbenzene. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2940 (1964).
49. — —, and *M. O. Abdel-Rahman*: Chemistry of o-di-t-butylbenzene *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5281 (1964).
50. *Butenandt, A., L. Karlson-Poschmann, G. Failer, U. Schiedt u. E. Biekert*: Über die Konstitution der Lumisteroide. *Liebigs Ann. Chem.* **575**, 123 (1951).
51. *Camaggi, G., F. Gozzo, and G. Cevidalli*: Para-bonded isomers of fluoroaromatic compounds. *Chem. Comm.* **1966**, 313.
52. *Cargill, R. L., M. E. Beckham, A. E. Siebert, and J. Dorn*: Synthesis and characterization of bridged tricyclic ketones. *J. org. Chemistry* **30**, 3647 (1965).

53. —, *J. R. Damewood*, and *M. M. Cooper*: Photoreduction of a β,γ -unsaturated ketone. *J. Amer. chem. Soc.* *88*, 1330 (1966).
54. *Chapman, O. L., H. G. Smith*, and *R. W. King*: The structure of β -lumicolchicine. *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 803 (1963).
55. — — — The structure of α -lumicolchicine: some examples of diamagnetic shielding by the carbon-oxygen double bond. *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 806 (1963).
56. — — —, *D. J. Pasto*, and *M. R. Stoner*: A new photodimerization process. *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 2031 (1963).
57. —, and *E. D. Hoganson*: Photoisomerization of 1-aza-3.5.7-trimethylcyclohepta-4.6-dien-2-one. *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 498 (1964).
58. —, *G. W. Borden*, *R. W. King*, and *B. Winkler*: Photoisomerization of 1.3.5-cyclooctatriene. *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 2660 (1964).
59. *Chappell III, S. F.* and *R. F. Clark*: Bicyclo[4.2.0]oct-7-ene. *Chem. and Ind.* *1962*, 1198.
60. *Charlton, J. L., P. de Mayo*, and *L. Skattebøl*: 2-Methylene-bicyclo[2.1.1]-cyclohexane. *Tetrahedron Letters* *1965*, 4679.
61. *Chesick, J. P.*: Cyclobutane formation from mercury-photosensitized reactions of ethylene. *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 3718 (1963).
62. *Ciamician, G. u. P. Silber*: Chemische Lichtwirkungen. *Ber. dtsh. chem. Ges.* *41*, 1928 (1908).
63. *Ciganeh, E.*: The photoisomerization of dibenzobicyclo[2.2.2]octatrienes. *J. Amer. chem. Soc.* *88*, 2882 (1966).
64. *Cookson, R. C.*, and *E. Crundwell*: Photochemical isomerization of isodrin. *Chem. and Ind.* *1958*, 1004.
65. —, and *J. Hudec*: Synthesis of cage-like molecules by irradiation of Diels-Alder-adducts. *Chem. and Ind.* *1958*, 1003.
66. — *J. Hudec*, and *R. O. Williams*: Rearrangements of oxo-dicyclopentadienes. *Tetrahedron Letters* Nr. *22*, 28 (1960).
67. —, *D. A. Cox*, and *J. Hudec*: Photodimers of alkylbenzoquinones. *J. chem. Soc. [London]* *1961* 4499.
68. —, *S. MacKenzie*: *Proc. chem. Soc.* *1961*, 423. Hier weitere Literatur.
69. —, *J. Hudec*, *S. A. Knight*, and *B. R. D. Whitear*: The photochemistry of citral. *Tetrahedron [London]* *19*, 1995 (1963).
70. — Stereospecificity in photochemical reactions of ketones. *Pure appl. Chem.* *9*, 575 (1964).
71. —, *R. R. Hill*, and *J. Hudec*: The stereochemistry of the adducts of p-benzoquinone with two molecules of cyclopentadiene. Charge-transfer from olefinic double bonds to p-benzoquinone and ene-1.4-dione groups. *J. chem. Soc. [London]* *1964*, 3043.
72. —, *E. Crundwell*, *R. R. Hill*, and *J. Hudec*: Photochemical cyclisation of Diels-Alder-adducts. *J. chem. Soc. [London]* *1964*, 3062.
73. —, *J. J. Frankel*, and *J. Hudec*: Structures of photodimers of the dimethyl-p-benzoquinones. *Chem. Comm.* *1965*, 16.
74. *Cope, A. C., S. Moon, C. H. Park*, and *G. L. Woo*: Stereochemistry of bicyclo[3.2.1]octan-8-ols and bicyclo[4.2.0]octan-2- and 3-ols. *J. Amer. chem. Soc.* *84*, 4865 (1962).
75. *Corey, E. J., R. B. Mitra*, and *H. Uda*: Total synthesis of d,l-caryophyllene and d,l-isocaryophyllene. *J. Amer. chem. Soc.* *85*, 362 (1963); *ibid.* *86*, 485 (1964).
76. —, and *J. Streith*: Internal photoaddition reactions of 2-pyrone and N-methyl-2-pyridone. A new synthetic approach to cyclobutadiene. *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 950 (1964).

77. —, and S. Nozoe: Total synthesis of α -caryophyllene alcohol. J. Amer. chem. Soc. 86, 1652 (1964); *ibid.* 87, 5733 (1965).
78. —, J. D. Bass, R. LeMahieu, and R. B. Mitra: A study of the photochemical reactions of 2-cyclohexenones with substituted olefins. J. Amer. chem. Soc. 86, 5570 (1964).
79. —, M. Tada, R. LeMahieu, and L. Libit: trans-2-Cycloheptenone. J. Amer. chem. Soc. 87, 2051 (1965).
80. Corse, J., B. J. Finkle, and R. E. Lundin: Confirmation of the tricyclo-[6.2.0.0^{3,6}]decane structure for the photodimer of dimethyl 3-oxo-1.4-pentadiene-1.5-dicarboxylate. Tetrahedron Letters 1961, 1.
81. Courtot, P.: Réactions photochimiques du diphenyl-1.4-cycloheptadiène-1.3. Ann. Chim. 8, 217 (1963).
82. Cox, A., P. De Mayo, and R. W. Yip: Photochemical synthesis XI. On the mechanism of the maleate-cyclohexene cycloaddition. J. Amer. chem. Soc. 88, 1043 (1966).
83. Criegee, R., U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach u. G. Freund: Photosynthese substituierter Cyclobutene. Chem. Ber. 97, 2942 (1964).
84. —, u. H. Furrer: Die Photoaddition von Butin-(2) an Cyclopentenon. Chem. Ber. 97, 2949 (1964).
85. —, u. R. Askani: Octamethyl-tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan-1.4-dimethanol, ein neues Prismaderivat. Angew. Chem. 78, 494 (1966).
86. Cristol, S. J., and R. L. Snell: Synthesis of a nortetracyclene (tetracycloheptane) derivative. J. Amer. chem. Soc. 76, 5000 (1954).
87. — — Bridged polycyclic compounds. VI. The photoisomerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2.5-diene-2.3-dicarboxylic acid to quadricyclo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptane-2.3-dicarboxylic acid. J. Amer. chem. Soc. 80, 1950 (1958).
88. Crowley, K. J.: A photochemical synthesis of β -pinene. Proc. chem. Soc. [London] 1962, 245.
89. — The synthesis of cyclobutenes by photoisomerisation. Proc. chem. Soc. [London] 1962, 334.
90. — Light-induced diene migration: An allene synthesis. Proc. chem. Soc. [London] 1964, 17.
91. — Synthesis of a bicyclo[2.1.1]hexene. J. Amer. chem. Soc. 86, 5692 (1964).
92. — Photoisomerizations. VI. Cyclobutene formation and diene migration in simple 1.3-dienes. Tetrahedron 21, 1001 (1965).
93. Cvetanovic, R. J., and L. C. Doyle: Molecular rearrangement in the mercury-photosensitized reaction of butene-1. J. chem. Physics 37, 543 (1962).
94. Dannenberg, J. J., and J. H. Richards: Photosensitization by ferrocene. Photochemistry of higher electronic excited states. J. Amer. chem. Soc. 87, 1626 (1965).
95. Dauben, W. G., and G. J. Fonken: The structure of photoisopyrocalciferol. J. Amer. chem. Soc. 79, 2971 (1957).
96. — — The structure of photoisopyrocalciferol and photopyrocalciferol. J. Amer. chem. Soc. 81, 4060 (1959).
97. — and R. L. Cargill: Photochemical transformations. VI. Isomerization of cycloheptadiene and cycloheptatriene. Tetrahedron 12, 186 (1961).
98. — — Photochemical transformations. VIII. The isomerization of $\Delta^{2,5}$ -bicyclo[2.2.1]heptadiene to quadricyclo[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]heptane (quadricyclene). Tetrahedron 15, 197 (1961).

99. —, and *P. Baumann*: Photochemical transformations. IX. Total structure of suprasterol II. *Tetrahedron Letters* 1961, 565.
100. —, and *R. L. Cargill*: Photochemical transformations. XI. Isomerization of 1.3-cyclooctadiene. *J. org. Chemistry* 27, 1910 (1962).
101. —, and *W. T. Wipke*: Photochemistry of dienes. *Pure appl. Chem.* 9, 539 (1964).
102. —, and *R. M. Coates*: Photochemical transformations. XVI. The structure of photolevopimaric acid. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2490 (1964).
103. — — Photochemical transformations. XVII. The photochemistry of palustric acid. *J. org. Chemistry* 29, 2761 (1964).
104. —, *R. L. Cargill*, *R. M. Coates*, and *J. Saltiel*: The direct and sensitized irradiation of acyclic dienes. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2742 (1966).
105. —, and *D. L. Whalen*: Pentacyclo[4.4.0 0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]decane and Pentacyclo[4.3.0.0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]nonane. *Tetrahedron Letters* 1966, 3743. Erratum, *ibid.* 1966, 6220.
106. *Dilling, W. L.*: Intramolecular photochemical cycloaddition reactions of nonconjugated olefins. *Chem. Rev.* 66, 373 (1966).
107. *Doering, W. von E.*, and *J. W. Rosenthal*: 9.10-Dihydronaphthalene. Formation from bullvalene and Nenitzescu's hydrocarbon, thermal reorganization, and photorearrangement to bullvalene. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2078 (1966).
108. *Dunn, G. L.*, *V. J. Di Pasquo*, and *J. R. E. Hoover*: Synthesis of Pentacyclo[4.3.0.0^{2.5}.0^{3.8}.0^{4.7}]nonane and some 4-substituted derivatives. *Tetrahedron Letters* 1966, 3737.
109. *Eaton, P. E.*: The tricyclo[5.3.0.0^{2.6}]decane system. The photodimers of cyclopentenone. *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2344 (1962).
110. — On the mechanism of the photodimerization of cyclopentenone. *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2454 (1962).
111. — Photocondensation reactions of unsaturated ketones. *Tetrahedron Letters* 1964, 3695.
112. — and *T. W. Cole, Jr.*: The cubane system. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 962 (1964).
113. — — Cubane. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3157 (1964).
114. —, and *K. Lin*: trans-2-Cyclooctenone. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2087 (1964).
115. — — trans-2-Cycloheptenone. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2052 (1965).
116. *Evanega, G. R.*, *W. Bergmann*, and *J. English, Jr.*: Some photochemistry of 1.2.3.4.5-pentaphenyl-cyclohexa-1.3-diene. *J. org. Chemistry* 27, 13 (1962).
117. *Evans, D. F.*: Magnetic perturbation of singlet-triplet transitions. IV. Unsaturated compounds. *J. chem. Soc. [London]* 1960, 1735.
118. *Fonken, G. J.*: Photo-isomerisation of muconic anhydride. *Chem. and Ind.* 1961, 1575.
119. — Photochemical cyclization of acyclic trienes. *Tetrahedron Letters* 1962, 549.
120. — Concerning the photolysis of cyclooctatetraene. *Chem. and Ind.* 1963, 1625.
121. —, *K. Mehrotra*: The photolysis of cyclic dienes. An example of a dual path light-induced valence tautomerism. *Chem. and Ind.* 1964, 1025.
122. —, and *W. Moran*: Thermal and photochemical valence tautomerism of bicyclo[6.1.0]nona-2.4.6-triene derivatives. *Chem. and Ind.* 1963, 1841.
123. *Freedman, H. H.*, and *R. S. Gohlke*: The structure of the tetraphenylcyclobutadiene dimer. *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 249.

124. —, and *D. R. Petersen*: Tetraphenylcyclobutadiene derivatives. IV. "Octaphenylcubane", a dimer of tetraphenylcyclobutadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2837 (1962).
125. *Freeman, P. K., D. G. Kuper, and V. N. Mallikarjuna Rao*: Photoisomerization of endo- and exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octene-(6). *Tetrahedron Letters* 1965, 3301.
126. *Frey, H. M., D. C. Marshall, and R. F. Skinner*: Thermal unimolecular isomerizations of substituted cyclobutenes. IV. 1.3-Dimethylcyclobutene and 1.4-dimethylcyclobutene. *Trans. Faraday Soc.* 1965, 861.
127. *Gold, E. H. u. D. Ginsburg*: Photolyse von Cyclopentadien bei niedriger Temperatur. *Angew. Chem.* **78**, 207 (1966).
128. *Greene, F. D., S. L. Misrock, and J. R. Wolfe, Jr.*: The structure of anthracene photodimers. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3852 (1955).
129. *Griffin, G. W., A. F. Vellituro, and K. Furukawa*: The chemistry of photodimers of maleic and fumaric acid derivatives. I. Dimethyl fumarate dimer. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2725 (1961).
130. — private Mitteilung an *G. O. Schenck*.
131. *Grovenstein, E., Jr., D. V. Rao, and J. W. Taylor*: The structure and stereochemistry of the photochemical adduct of benzene with maleic anhydride. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1705 (1961).
132. — — Photochemical reaction of benzene with dimethyl acetylenedicarboxylate. *Tetrahedron Letters* 1961, 148.
133. *Haller, I.*: Photoisomerization of hexafluorobenzene. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2070 (1966).
134. *Hammond, G. S., N. J. Turro, and A. Fischer*: Photosensitized cycloaddition reactions. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4674 (1961).
135. —, *N. J. Turro, and P. A. Leermakers*: Mechanisms of photoreactions in solution. IX. Energy transfer from the triplet states of aldehydes and ketones to unsaturated compounds. *J. physic. Chem.* **66**, 1144 (1962).
136. —, and *P. A. Leermakers*: Mechanisms of photoreactions in solution. X. Relative efficiencies of various quenchers in the photoreduction of benzophenone. *J. physic. Chem.* **66**, 1148 (1962).
137. —, and *R. S. H. Liu*: Stereoisomeric triplet states of conjugated dienes. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 477 (1963).
138. —, and *W. M. Hardham*: Mechanisms of photoreactions in solutions. XV. Photosensitized addition of maleic anhydride to benzene. *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 63.
139. —, *N. J. Turro, and R. S. H. Liu*: Mechanisms of photochemical reactions in solution. XVI. Photosensitized dimerization of conjugated dienes. *J. org. Chemistry* **28**, 3297 (1963).
140. —, *C. A. Stout, and A. A. Lamola*: Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXV. Photodimerization of coumarin. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3103 (1964).
141. —, *P. Wyatt, C. D. DeBoer, and N. J. Turro*: Photosensitized isomerization involving saturated centers. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2532 (1964).
142. *Hanifin, J. W., and E. Cohen*: Some photochemical cycloaddition reactions of coumarin. *Tetrahedron Letters* 1966, 1419.
143. *Hara, M., Y. Odaira, and S. Tsutsumi*: Photo-addition reactions of dimethyl maleate and dimethyl acetylene dicarboxylate with norborne. *Tetrahedron* **22**, 95 (1966).
144. *Hartmann, W., I. Hartmann u. G. O. Schenck*: unveröffentlicht.
145. —, u. *R. Steinmetz*: *Chem. Ber.* im Druck.

146. — Dissertation, Universität Göttingen 1965.
147. *Havinga, E., and J. L. M. A. Schlatmann*: Remarks on the specificities of the photochemical and thermal transformations in the vitamin D field. *Tetrahedron* **16**, 146 (1961).
148. — Über einige photochemische Reaktionen. *Chimia* **16**, 145 (1962).
149. *Herkstroeter, W. G., A. A. Lamola, and G. S. Hammond*: Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXVIII. Values of triplet excitation energies of selected sensitizers. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4537 (1964).
150. *Hikino, H., and P. De Mayo*: Photochemical cycloaddition as a device for general annelation. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3582 (1964).
151. *Hoffmann, R., and R. B. Woodward*: Selection rules for concerted cycloaddition reactions. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2046 (1965).
152. *House, H. O., and T. H. Cronin*: A study of the intramolecular Diels-Alder-reaction. *J. org. Chemistry* **30**, 1061 (1965).
153. *Huisgen, R., R. Grashey, and J. Sauer*: Cycloaddition reactions of alkenes. In *S. Patai*: The chemistry of alkenes, S. 739. London: Interscience Publishers, 1964.
154. —, u. *F. Mietzsch*: Zur Valenztautomerie des Cyclooctatetraens. *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964).
155. *Ingold, C. K.*: The structure of the benzene nucleus. I. Intra-nuclear tautomerism. *Trans. chem. Soc. [London]* **1922**, 1133.
156. *Kaplan, L., K. E. Wilzbach, W. G. Brown, and S. S. Yang*: Phototransposition of carbon atoms in the benzene ring. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 675 (1965).
157. —, *J. S. Ritscher, and K. E. Wilzbach*: The photochemical 1.3 addition of alcohols to benzenes. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2881 (1966).
158. *Kasha, M.*: The nature and significance of $n \rightarrow \pi^*$ transitions. In *W. D. McElroy and B. Glass*: Light and Life, S. 31. Baltimore: Johns Hopkins Press 1961.
159. *Kaufmann, H. P. u. A. K. Sen Gupta*: Die photochemischen Veränderungen von Muconsäuredimethylester und Sorbinsäuremethylester. *Liebigs Ann. Chem.* **681**, 39 (1965).
160. *Kirkwood, J. G.*: Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application of zwitter ions. *J. chem. Physics* **2**, 351 (1934).
161. *De Kock, R. J., N. G. Minnaard, and E. Havinga*: The photochemical reactions of 1.3-cyclohexadiene and α -phellandrene. *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 922 (1960).
162. *Koltzenburg, G.*: Dissertation Universität Göttingen 1955.
163. —, *K. Kraft u. G. O. Schenck*: Photochemische Carbocyclopolymerisationen von Durochinon mit Dienen. *Tetrahedron Letters* **1965**, 353.
164. —, u. *K. Kraft*: Photochemische Reaktionen von Aromaten mit Dienen: Cycloaddukte von Benzol und einigen seiner Derivate an Isopren und von Benzol an Butadien. *Tetrahedron Letters* **1966**, 389.
165. —, *P. G. Fuss, S.-P. Mannsfeld u. G. O. Schenck*: Die photochemische Bildung von gesättigten 1:1:1-Addukten aus Durochinon, Maleinsäureanhydrid und Benzol sowie einigen Benzol-derivaten und die konkurrierende Bildung von 2:1-Addukten des Maleinsäureanhydrids an diese Aromaten. *Tetrahedron Letters* **1966**, 1861. Erratum: *Tetrahedron Letters* **1966**, 2792.
166. —, u. *J. Leitich*: Die photosensibilisierte Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und einigen seiner Derivate an Acetylen und 3-Cyclo-

- buten-1,2-dicarbonsäureanhydrid. Darstellung von Derivaten des Bicyclopropyls und des Bicyclo[2.2.0]hexans. *Tetrahedron Letters* 1966, 3409.
167. —, u. *K. Kraft*: unveröffentlicht.
 168. *Krauch, C. H., W. Metzner* u. *G. O. Schenck*: Radiationssensibilisierte C₄-Cyclodimerisation von Dimethylmaleinsäureanhydrid, Inden und 1,2-Dihydronaphthalin. *Naturwissenschaften* 50, 710 (1963).
 169. —, u. *H. Küster*: Notiz über photochemische En-Synthesen. Dimethyl- bzw. Methylmaleinsäureanhydrid und α -Cedren. *Chem. Ber.* 97, 2085 (1964).
 170. —, u. *W. Metzner*: Notiz über eine einfache Synthese von Biindenyl-(2,2'). *Chem. Ber.* 98, 2762 (1965).
 171. — — Lösungsmittelsensibilisierte Isomerisierung von Diels-Alder-Addukten des p-Benzochinons mit ⁶⁰Co- γ -Strahlen. *Chem. Ber.* 98, 2106 (1965).
 172. —, *S. Farid* u. *G. O. Schenck*: Photo-C₄-Cyclodimerisation von Cumarin. *Chem. Ber.* 99, 625 (1966).
 173. —, u. *W. Metzner*: Synthesen von 1,3-Dienen über die Photoaddition von Olefinen an Halogenolefine, II. 3-[Indenyl-(2)]-Cumarine. *Chem. Ber.* 99, 88 (1966).
 174. — —, u. *G. O. Schenck*: Photochemische C₄- und C₃O-Cycloadditionen an Cumaron. *Chem. Ber.* 99, 1723 (1966).
 175. —, *S. Farid* u. *D. Hess*: Photoaddition von Phenanthrenchinon-(9.10) an Vinylchlorid und 1,4-Dioxen. *Chem. Ber.* 99, 1881 (1966).
 176. —, *W. Metzner* u. *G. O. Schenck*: unveröffentlicht.
 177. *Kuhn, H. J.*: Dissertation, Universität Göttingen 1964.
 178. *Kuhls, J.*: Dissertation, Universität Göttingen 1965.
 179. *Lamola, A. A., W. G. Herkstroeter, Ch. Dalton,* and *G. S. Hammond*: Excitation energies of azulene and naphthacene triplets. *J. Chem. Physics* 42, 1715 (1965).
 180. —, and *G. S. Hammond*: Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXIII. Intersystem crossing efficiencies. *J. chem. Physics* 43, 2129 (1965).
 181. — Molecular mechanisms in nucleic acid photochemistry I. Sensitized photochemical splitting of thymine dimer. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 813 (1966).
 182. *Liu, R. S. H.,* and *G. S. Hammond*: Photosensitized cyclization of myrcene. The problem of addition of dienes to alkenes. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1892 (1964).
 183. —, *N. J. Turro, Jr.,* and *G. S. Hammond*: Mechanisms of photochemical reactions in solution. XXXI. Activation and deactivation of conjugated dienes by energy transfer. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3406 (1965).
 184. — 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexanes: a non-stereospecific, photosensitized, cyclization reaction of trienes. *Tetrahedron Letters* 1966, 2159.
 185. *Longuet-Higgins, H. C.,* and *E. W. Abrahamson*: The electronic mechanism of electrocyclic reactions. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2045 (1965).
 186. *Mallory, F. B., C. S. Wood,* and *J. T. Gordon*: Photochemistry of stilbenes. III. Some aspects of the mechanism of photocyclization to phenanthrenes. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3094 (1964).
 187. *Mannsfeld, S.-P.*: Dissertation. Universität Göttingen 1963.
 188. *Mantione, M.-J.,* and *B. Pullman*: Mechanism of the photodimerization of thymine. *Biochim. biophysica Acta* 97, 387 (1964).

189. *Marvell, E. N., G. Caple, and B. Schatz*: Thermal valence isomerizations: Stereochemistry of the 2.4.6-octatriene to 5.6-dimethyl-1.3-cyclohexadiene ring closure. *Tetrahedron Letters 1965*, 385.
190. *Masamune, S., H. Cuts, and M. G. Hogben*: Strained Systems VII. Pentacyclo[4.2.2.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]deca-9-ene, Basketene. *Tetrahedron Letters 1966*, 1017.
191. *De Mayo, P.*: Ultraviolet photochemistry of simple unsaturated systems in: *R. A. Raphael, E. C. Taylor, and H. Wynberg*: „Advances in organic chemistry”, Vol. 2, S. 367. New York: Interscience Publishers 1960.
192. —, *H. Takeshita, and A. B. M. A. Sattar*: The photochemical synthesis of 1.5-diketones and their cyclisation: A new annelation process. *Proc. chem. Soc. [London] 1962*, 119.
193. —, *R. W. Yip, and S. T. Reid*: On the mechanism of photochemical cycloaddition. Direct formation of the trans-bicyclo[4.2.0]octane system. *Proc. chem. Soc. [London] 1963*, 54.
194. —, and *H. Takeshita*: Photochemical syntheses. VI. The formation of heptandiones from acetylacetone and alkenes. *Canad. J. Chem.* **41**, 440 (1963).
195. —, *S. T. Reid, and R. W. Yip*: Photochemical synthesis. X. Addition of maleic ester to cycloalkenes: The products. *Canad. J. Chem.* **42**, 2828 (1964).
196. — Photochemical reactions of dicarbonyl compounds. *Pure appl. Chem.* **9**, 597 (1964).
197. *McLaren, A. D., and D. Shugar*: Photochemistry of Proteins and nucleic acids, S. 184. Oxford: Pergamon Press 1964.
198. *Meinwald, J., A. Eckell, and K. L. Erickson*: The photoisomerization of α -phellandrene. A structural reassignment. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3532 (1965).
199. —, and *P. H. Mazzocchi*: Photochemical formation of bicyclo[3.1.0]-hex-2-ene and 3-vinylcyclobutene from 1.3-cyclohexadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2850 (1966).
200. —, and *R. A. Schneider*: Photochemical synthesis and reactions of carvoncamphor. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5218 (1965).
201. *Metzner, W.*: Dissertation. Universität Bonn, 1966.
202. *Migirdicyan, E., and S. Leach*: La photolyse de quelques composés cycliques en milieu rigide. *Bull. Soc. chim. belges* **71**, 845 (1962).
203. *Mustafa, A.*: Dimerization reactions in sunlight. *Chem. Reviews* **51**, 1 (1952).
204. — Photochemical reactions of sulfur and nitrogen heteroatomic organic compounds in: *W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, and J. N. Pitts, Jr.*, „Advances in Photochemistry”, Vol. 2, S. 63. New York: Interscience Publishers 1964.
205. *Obata, N., and J. Moritani*: Photochemical transformation of acylcyclopropene derivatives. *Tetrahedron Letters 1966*, 1503.
206. *Onsager, L.*: Electric moments of molecules in liquids. *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 1486 (1936).
207. *Oosterhoff, L. J.*: private Mitteilung an *E. Havinga*, zitiert in (147).
208. *Padwa, A., and R. Hartman*: The photochemistry of 4.5-diphenyl-2-pyrone. A mechanistic study. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4212 (1964).

209. *Paquette, L. A.*: Dihydroazepinone chemistry. VI. The photoisomerization of 1.3-dihydro-3.5.7-trimethyl-2H-azepin-2-one. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 500 (1964).
210. —, and *J. H. Barrett*: The photoisomerization of heteroatomic eight π electron systems. Long-range coupling in some bicyclo[3.2.0]hepta-3.6-dienes. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1718 (1966).
211. *Pfundt, G.*: Dissertation Universität Göttingen 1962.
212. *Pitts, J. N., Jr., F. Wilkinson*, and *G. S. Hammond*: The „vocabulary“ of photochemistry in: *W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond*, and *J. N. Pitts, Jr.* „Advances in photochemistry“, Vol. 1, S. 1. New York: Interscience Publishers 1963.
213. *Porter, G.*, and *M. W. Windsor*: The triplet state in fluid media. *Proc. Roy. Soc. [London] A* **245**, 238 (1958).
214. *Pouling, J.*, and *H. J. Bernstein*: A dilute solution method for the spectroscopic determination of the energy difference between rotational isomers. *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1815 (1951).
215. *Prinzbach, H.* u. *H. Hagemann*: Photochemische Valenzisomerisierungen von 1.3-Cyclohexadien-Derivaten. *Angew. Chem.* **76**, 600 (1964). Frühere Ergebnisse [*H. Prinzbach* u. *J. H. Hartenstein*, *Angew. Chem.* **74**, 651 (1962) und *ibid.* **75**, 639 (1963)] haben sich als zweifelhaft erwiesen.
- 215a. —, *H. Hagemann, J. H. Hartenstein* u. *R. Kitzing*: Photoisomerisierung des Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylesters zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten. *Chem. Ber.* **98**, 2201 (1965).
216. — *W. Eberbach* u. *G. von Veh*: Photochemische Isomerisierung des Tricyclo[3.2.1.0²⁻⁴]octen-Systems, eines Homo-vinylcyclopropan-Systems. *Angew. Chem.* **77**, 454 (1965).
217. *Rice, J. M.*: Photochemical addition of benzo[a]pyrene to pyrimidine derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1444 (1964).
218. *Roberts, J. D.*, and *C. M. Sharts*: Cyclobutane Derivatives from Thermal Cycloaddition Reactions *Organic Reactions* Vol. **12**, 1. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1962.
219. *Robinson, G. W.*: Electronic excited states of simple molecules in: *W. D. McElroy*, and *B. Glass*: *Light and life*. S. 11. Baltimore: Johns Hopkins Press 1961.
220. *Robson, R.*, *P. W. Grubb*, and *J. A. Barltrop*: *Organic photochemistry*. I. The irradiation of some charge-transfer complexes of cyclohexene. *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2153.
221. *Roth, W. R.*: Photochemische 1.2-Wasserstoff-Verschiebung im Cyclohepta-1.3.5-trien. *Angew. Chem.* **75**, 921 (1963).
222. —, u. *B. Peltzer*: Thermische und photochemische Isomerisierung von Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4), Cyclooctatrien-(1.3.5) und -(1.3.6). *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965). Vorläufige Mitt.: *Angew. Chem.* **76**, 378 (1964).
223. *Roquette, B. C.*: Photolysis of $\Delta^{2,3}$ -bicyclo[2.2.1]heptadiene in the vapor phase. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3700 (1963).
224. — The photochemistry of $\Delta^{2,5}$ -bicyclo[2.2.1]heptadiene. *J. phys. Chem.* **69**, 2475 (1965).
225. *Rubin, M. B.*, *D. Glover*, and *R. G. Parker*: Specificity in photochemical cycloadditions. *Tetrahedron Letters* **1964**, 1075.
226. —, *G. E. Hipps*, and *D. Glover*: Photodimerization of $\Delta^{4,6}$ -diene-3-keto-steroids. *J. org. Chemistry* **29**, 68 (1964).

227. *Saltiel, J.*: The mechanisms of some photochemical reactions of organic molecules in: *A. F. Scott*: Survey of progress in chemistry, Vol. 2, S. 239. New York: Academic Press 1964.
228. — Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1963.
229. —, *R. M. Coates*, and *W. G. Dauben*: Photochemical Cycloaddition of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and 1,2-dimethylcyclobutene to benzophenone. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2745 (1966).
230. *Sandros, K.*, and *H. L. J. Bäckström*: Transfer of triplet state energy in fluid solutions. II. Further studies of the quenching of biacetyl phosphorescence in solution. *Acta chem. scand.* 16, 958 (1962).
231. *Sargent, M. V.*, and *C. J. Timmons*: Studies in photochemistry. I. Stilbenes. *J. chem. Soc. [London]* 1964, 5544.
232. *Sartori, G.*, *V. Turba*, *A. Valvasori*, and *M. Riva*: Photochemical addition of butadiene to its homologs. *Tetrahedron Letters* 1966, 211.
233. *Sasse, W. H. F.*, *P. J. Collin*, and *G. Sugowdz*: The photo-addition of tolan to some naphthalenes. The formation of derivatives of 2,3-benzotetracyclo[3.2.1.0^{5,7}.0^{6,8}]octene-(2). *Tetrahedron Letters* 1965, 3373.
234. *Sauer, J.*: Kinetik und Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion. Habilitationsschrift. Universität München 1963.
235. —, *H. Wiest* u. *A. Mielert*: Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion. I. Die Reaktivität von Dienophilen gegenüber Cyclopentadien und 9,10-Dimethyl-anthracen. *Chem. Ber.* 97, 3183 (1964).
236. —, *D. Land* u. *H. Wiest*: Eine Studie der Diels-Alder-Reaktion. II. Das Additionsvermögen cis-trans-isomerer Dienophile bei Dienadditionen (mit und ohne Aluminiumchlorid-Katalyse). *Chem. Ber.* 97, 3208 (1964).
237. *Schaffner, K.*: Photochemische Umwandlungen ausgewählter Naturstoffe in: *L. Zechmeister* „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“, XXII, S. 1. Wien: Springer-Verlag 1964.
238. *Scharf, D.* u. *F. Korte*: Photosensibilisierte Cyclodimerisierung von Norbornen. *Tetrahedron Letters* 1963, 821.
239. *Scharf, H.-D.* u. *F. Korte*: Darstellung von trans-Tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]-decan durch photochemische Dimerisierung des Cyclopentens. *Chem. Ber.* 97, 2425 (1964).
240. — — Cycloaddition von Äthylen an photoangeregte cyclische Dihalogenmaleinsäure-Derivate. *Chem. Ber.* 98, 764 (1965).
241. — — Photocycloaddition von Dihalogenmaleinsäure-imiden und -anhydriden an Olefine und Acetylene. *Angew. Chem.* 77, 452 (1965).
242. — private Mitteilung an *W. Hartmann*.
243. —, u. *F. Korte*: Präparative photochemische Synthesen, III. Eine einfache Synthese der Norcaryophyllensäuren. *Chem. Ber.* 98, 3672 (1965).
244. — — Über zwei ungewöhnliche Photocycloaddukte von Butadien bzw. 2,3-Dimethylbutadien an Dichlormaleinimid. *Tetrahedron Letters* 1966, 2033.
245. — — Präparative photochemische Synthesen, IV. Die thermische und photochemische Reaktion cyclischer Derivate der Dichlormaleinsäure mit acyclischen 1,3-Dienen. *Chem. Ber.* 99, 1299 (1966).
246. *Schenck, G. O.* u. *R. Steinmetz*: Neuartige durch Benzophenon photosensibilisierte Additionen von Maleinsäureanhydrid an Benzol und andere Aromaten. *Tetrahedron Letters* 21, 1 (1960).
247. — Selektivität und typische Reaktionsmechanismen in der Strahlenchemie. *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 997 (1960).

248. —, *H. J. Kuhn* u. *O.-A. Neumüller*: Photoisomerisierungen der Lumicolchicine und des Colchiceins. *Tetrahedron Letters* Nr. 1, 12 (1961).
249. —, u. *R. Wolgast*: Paramagnetische Resonanz von Photoadduktbiradikalen bei der photochemischen Energieübertragung von angeregtem Bengalrosa auf ungesättigte Verbindungen. *Naturwissenschaften* 48, 737 (1961).
250. —, *W. Hartmann*, *S.-P. Mannsfeld*, *W. Metzner*, *R. Steinmetz*, *I. von Wiluchi*, *R. Wolgast* u. *C. H. Krauch*: Photosensibilisierte 4- und 6-Ringsynthesen. *Angew. Chem.* 73, 764 (1961). —VB—
251. — Mehrzentren-Termination und Selektivität bei photochemischen und photosensibilisierten Reaktionen. *Angew. Chem.* 73, 413 (1961).
252. — Mehrzentre-Termination. Plenary Lecture, 7.7.1961; Preprint, 5. Intern. Symposium on Free Radicals, Uppsala, 6. und 7. Juli 1961.
253. —, u. *R. Wolgast*: Durch Rose Bengale photosensibilisierte Cyclodimerisation von Acenaphthylen und Mechanismus der Energieübertragung. *Naturwissenschaften* 49, 36 (1962).
254. — Photochemical diene synthesis (mechanisms, chemical and stereochemical selectivity). Abstracts of scientific papers, XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Montreal, August 1961, S. 52. *Angew. Chem.* 74, 81 (1962). —VB—
255. —, *I. von Wiluchi* u. *C. H. Krauch*: Photosensibilisierte Cyclodimerisation von Cumarin. *Chem. Ber.* 95, 1409 (1962).
256. —, *W. Hartmann*, *S.-P. Mannsfeld*, *W. Metzner* u. *C. H. Krauch*: Vieringsynthesen durch photosensibilisierte symmetrische und gemischte Cyclo-Additionen. *Chem. Ber.* 95, 1642 (1962).
257. —, u. *R. Steinmetz*: Photosensibilisierte C₄-Ringsynthesen und die Haupttypen photosensibilisierter Reaktionen in Lösung. *Bull. Soc. chim. belges* 71, 781 (1962).
258. — Mehrzentren-Termination (Teilprozesse strahlenchemischer Umwandlungen). Nachtrag und Nachdruck, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 120, 27 (1963).
259. —, *W. Hartmann* u. *R. Steinmetz*: Vierringsynthesen durch photosensibilisierte Cycloadditionen von Dimethylmaleinsäureanhydrid an Olefine. *Chem. Ber.* 96, 498 (1963).
260. —, u. *R. Steinmetz*: Photofragmentierung von Dehydronorcampher in Cyclopentadien und Keten und photosensibilisierte Synthese des Penta-cyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decans. *Chem. Ber.* 96, 520 (1963).
261. —, *J. Kuhls*, *S.-P. Mannsfeld* u. *C. H. Krauch*: Photosensibilisierte und thermische Versuche zur Diensynthese von Naphthalin und Maleinsäureanhydrid. *Chem. Ber.* 96, 813 (1963).
262. — Photosensitization. *Ind. Engng. Chem.* 55, No. 6, 40 (1963).
263. — Optische Photosensibilisation durch chemische Relaismechanismen. *Photogr. Korresp.* 99, 145 (1963).
264. —, *S.-P. Mannsfeld*, *G. Schomburg* u. *C. H. Krauch*: Strahlenchemische Cyclodimerisation von 1,3-Cyclohexadien und neuartige Bildungsweisen von Diels-Alder-Addukten. *Z. Naturforsch.* 19b, 18 (1964).
265. —, *I. Hartmann* u. *W. Metzner*: Photochemische Carbocyclopolymerisationen von Durochinon mit Olefinen. *Tetrahedron Letters* 1965, 347.
266. —, *J. Kuhls* u. *C. H. Krauch*: Chemische und sterische Selektivität der photosensibilisierten Carbocycloaddition von Philodienen an Diene. *Z. Naturforsch.* 20b, 635 (1965).
267. —, *W. Metzner* et *C. H. Krauch*: Procédé pour l'obtention de cyclobuta-diindène. Belgisches Patent No. 630110 vom 26.9.1963.

268. —, *J. Kuhls* u. *C. H. Krauch*: Photosensibilisierte Carbocycloadditionen von Philodienen an Konjugene zu Cyclobutan-Derivaten und exo-Diels-Alder-Addukten. *Liebigs Ann. Chem.* **693**, 20 (1966).
269. —, u. *W. Hartmann*: unveröffentlicht.
270. —, *J. Kuhls* u. *C. H. Krauch*: unveröffentlicht.
271. *Schönberg, A.*: Präparative organische Photochemie. Berlin: Springer-Verlag, 1958.
272. *Schuller, W. H.*, *R. N. Moore*, *J. E. Hawkins*, and *R. V. Lawrence*: The ultraviolet irradiation of the Cyclohexa-1.3-diene, levopimaric acid. *J. org. Chemistry* **27**, 1178 (1962).
273. *Seebach, D.*: Über ein sehr labiles Bicyclo[2.2.0]hexen-Derivat. *Chem. Ber.* **97**, 2953 (1964).
274. *Shumate, K. M.*, and *G. J. Fonken*: Photochemical reactions of medium ring 1.3-dienes. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1073 (1966).
275. *Simons, J. P.*: The influence of light on the Diels-Alder-reaction between anthracene and maleic anhydride. *Trans. Faraday Soc.* **56**, 391 (1960).
276. *Srinivasan, R.*: The photochemistry of 1.3-butadiene and 1.3-cyclohexadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5063 (1960).
277. — Kinetics of the photochemical dimerization of olefins to cyclobutane derivatives. I. Intramolecular addition. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4141 (1962).
278. — Photoisomerization of 1.3.5-cycloheptatriene and its relation to internal conversion of electronic energy. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3432 (1962).
279. — Mercury photosensitized isomerization of 1.5-hexadiene. *J. physic. Chem.* **67**, 1367 (1963).
280. — Mercury photosensitized isomerization of 1.5-cyclooctadiene to tricyclo[3.3.0^{2,6}]octane. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 819 (1963).
281. — Use of a π -complex of an olefin as a photochemical catalyst. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3048 (1963).
282. A simple synthesis of bicyclo[1.1.0]butane and its relation to the internal conversion of electronic energy in 1.3-butadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 4045 (1963).
283. — Photochemical transformations of 1.5-cyclooctadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3318 (1964).
284. — and *F. I. Sonntag*: Energy level of the first excited singlet state of 1.3-butadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3778 (1965).
285. —, and *K. A. Hill*: A novel photochemical cycloaddition reaction of benzene. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4653 (1965).
286. *Stechl, H. H.*: Photochemische und katalytische Dimerisierung von 1.3.3-Trimethylcyclopropen. *Angew. Chem.* **75**, 1176 (1963).
287. — Reaktionen von Tri- und Tetramethyl-cyclopropen. *Chem. Ber.* **97**, 2681 (1964).
288. *Stedman, R. J.*, *L. S. Miller*, and *J. R. E. Hoover*: Novel cage systems: some pentacyclodecane and tetracyclodecane derivatives. *Tetrahedron Letters* **1966**, 2721.
289. *Steinmetz, R.*: unveröffentlicht.
290. — Dissertation. Universität Göttingen 1961.
291. —, *W. Hartmann* u. *G. O. Schenck*. *Chem. Ber.*, **98**, 3854 (1965).
292. *Stevens, B.*, *T. Dickinson*, and *R. R. Sharpe*: Photodimerisation in crystalline 9-cyano-anthracene. *Nature* **204**, 876 (1964).

293. *Stiles, M., and U. Burckhardt*: Thermal and photochemical rearrangement of substituted dibenzo[a,e]cyclooctatetraenes. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3396 (1964).
294. *Stobbe, H. u. E. Färber*: Polymere des Indens. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1838 (1924).
295. — — Photodimere einiger γ -Keto-pentadien-Derivate. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 1548 (1925).
296. *Sunder-Plassmann, P., J. Zderic, and J. H. Fried*: Photochemical Cycloadducts. Part I. Addition to 16-dehydro-20-keto steroids. *Tetrahedron Letters* **1966**, 3451.
297. *van Tamelen, E. E., and S. P. Pappas*: Chemistry of Dewar benzene 1.2.5-tri-*t*-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2.5-diene. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3789 (1962).
298. — — Bicyclo[2.2.0]hexa-2.5-diene. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3297 (1963).
299. *Tanaka, I., and M. Okuda*: Photochemical reactions of cyclo-octatetraene. *J. chem. Physics* **22**, 1780 (1954).
300. *Taylor, E. C., R. O. Kan, and W. W. Paudler*: The photolysis of 2-aminopyridines and 2-pyridones. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4484 (1961).
301. — — Photochemical dimerization of 2-amino-pyridines and 2-pyridones. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 776 (1963).
302. *Thronsdon, H. P., G. Catnelli, O. Arigoni u. O. Jeger*: Zur Struktur des UV-Bestrahlungsproduktes von $\Delta^{4,6}$ -cholestadien-3-on. *Helv. chim. Acta* **45**, 2342 (1962).
303. —, *P. J. Wheatley, and H. Zeiss*: Octaphenyl-cyclo-octatetraene. *Proc. chem. Soc. [London]* **1964**, 357.
304. *Trecker, D. J., R. L. Brandon, and J. P. Henry*: Photosensitized dimerization of isoprene. *Chem. and Ind.* **1963**, 652.
305. *Turro, N. J. u. G. S. Hammond*: unveröffentlicht.
306. — — The photosensitized dimerization of cyclopentadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2841 (1962).
307. —, and *P. D. Bartlett*: Photosensitized cycloaddition of haloethylenes and 1.3-dienes. *J. org. Chemistry* **30**, 1849 (1965).
308. *Uhler, R. O., H. Shechter, and G. V. D. Tiers*: The photodimer of tetraphenylbutatriene; derivatives of tetramethylenecyclobutane. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3397 (1962).
309. *Valentine, D., N. J. Turro, Jr., and G. S. Hammond*: Thermal and photosensitized dimerizations of cyclohexadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5202 (1964).
310. *G. B. Vermont, P. X. Riccobono and J. Blake*: The photosensitized reaction of dichloromaleic anhydride with benzene. A novel variation in the photochemistry of maleic anhydride derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4024 (1965).
311. *E. Vogel*: Kleine Kohlenstoff-Ringe. *Angew. Chem.* **72**, 4 (1960).
312. —, *O. Roos u. K. H. Disch*: Kleine Kohlenstoffringe. VII. Reversible Valenzisomerisierungen von Bicyclo[4.2.0]octadienen-(2.4) in Cyclo-octatriene-(1.3.5). *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 55 (1962).
313. —, *W. Frass u. J. Wolpers*: 1.2.3.4-Dibenzo-cyclooctatetraen. *Angew. Chem.* **75**, 979 (1963).

314. —, H. Kiefer u. W. R. Roth: Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien. *Angew. Chem.* 76, 432 (1964).
315. —, R. Erb, G. Lenz u. A. A. Bothner-By: Kleine Kohlenstoffringe. VIII. Valenzisomerisierung von cis- und trans-2-Vinyl-cyclopropylisocyanat. *Liebigs Ann. Chem.* 682, 1 (1965).
316. —, W. Grimme u. E. Diné: Ein Beitrag zur Stereochemie der Valenzisomerisierung von Trienen mit zentraler cis-Doppelbindung zu Cyclohexa-1.3-dienen. *Tetrahedron Letters* 1965, 391.
317. —, u. E.-G. Wyes: Cyclopentadienon-äthylencetal. *Chem. Ber.* 98, 3680 (1965).
318. —, W. Grimme, W. Meckel u. H. J. Riebel: Eine neue Synthese des Bullvalen-Systems. *Angew. Chem.* 78, 599 (1966).
319. Wacker, A., H. Dellweg, L. Träger, A. Kornhauser, E. Lodemann, G. Türck, R. Selzer, P. Chandra, and M. Ishimoto: Organic photochemistry of nucleic acids. *Photochem. and Photobiol.* 3, 369 (1964).
320. Warrenner, R. N. u. J. B. Bremner: Reaktionen des 1.2.4.5-Tetramethyl-3.5-cyclohexadien-cis-1.2-dicarbonensäureanhydrids im angeregten Zustand. *Angew. Chem.* 78, 305 (1966).
321. White, E. H., and R. L. Stern: The formation of acetylenic and benzenoid compounds in the photodecomposition of 1.2.4.7-tetraphenylcyclooctatetraene. *Tetrahedron Letters* 1964, 193.
322. —, and J. P. Anhalt: Photochemical reactions of 2.3-diphenylbutadiene and 1.2-diphenylcyclobutene. *Tetrahedron Letters* 1965, 3937.
323. Wilcox, C. F., Jr., S. Winstein, and W. G. McMillan: Neighboring carbon and hydrogen. XXXIV. Interaction on non-conjugated chromophores. *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5450 (1960).
324. Wilke, G.: Cyclooligomerisation von Butadien und Übergangsmetall- π -Komplexe. *Angew. Chem.* 75, 10 (1963).
325. Wilkinson, F.: Electronic energy transfer between organic molecules in solution in: W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, and J. N. Pitts, Jr. „Advances in photochemistry“, Vol. 3, S. 241. New York: Interscience Publishers, 1964.
326. Wilzbach, K. E., and L. Kaplan: Photoisomerization of dialkylbenzenes. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2307 (1964).
327. — — Photoisomerization of tri-*t*-butylbenzenes. Prismane and benzvalene isomers. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4004 (1965).
328. — — A photochemical 1.3-Cycloaddition of olefins to benzene. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2066 (1966).
329. Wirz, R.: *Chimia* 12, 282 (1958). Hier wird über einen Vortrag von G. Büchi am 19.6.1958 vor der Basler Chemischen Gesellschaft berichtet.
330. Woodward, R. B., and R. Hoffmann: Stereochemistry of electrocyclic reactions. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).
331. Yamazaki, H., and S. Shida: Mercury photosensitized reaction of cyclooctatetraene. *J. chem. Physics* 24, 1278 (1956).
332. Yates, P., and P. Eaton: The rearrangement of 4.5.6.7-tetrachloro-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methanoiden-8-one. *Tetrahedron* 12, 13 (1961).
333. —, and M. J. Jorgenson: Photodimeric cage compounds. I. The structure of the photodimer of 2.6-dimethyl-4-pyrone. *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2956 (1963).

334. *Zeiss, H.*: Arene Complexes of the Transition Metals in *H. Zeiss: Organo metallic Chemistry*, S. 380. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1960.
335. *Ziegler, K., G. O. Schenck u. E. W. Krockow*: Die Synthese des Cantharidins. *Liebigs Ann. Chem.* 551, 62 (1942).
336. *Zimmerman, H. E.*: A new approach to mechanistic organic photochemistry in: *W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond, and J. N. Pitts, Jr.* "Advances in photochemistry", Vol. 1, S. 183. New York: Interscience Publishers.
337. —, and *G. L. Grunewald*: The chemistry of barrelene. III. A unique photoisomerization to semibullvalene. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 183 (1966).
338. — On molecular orbital correlation diagrams, the occurrence of Möbius systems in cyclization reactions, and factors controlling ground- and excited- state reactions. I. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1564 (1966).
339. — Molecular orbital correlation diagrams, Möbius systems, and factors controlling ground- and excited-state reactions. II. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1566 (1966).
340. *Zirner, J.*, and *S. Winstein*: Photoisomerization of cyclo-octatrienes. *Proc. chem. Soc. [London]* 1964, 235.

(Eingegangen am 1. August 1966)

Some Aspects of Photoalkylation Reactions*

Dr. D. Elad

Daniel Sieff Research Institute, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Table of Contents

Introduction	528
Photoamidation	530
I. Isolated Double Bonds	530
a) Synthetic Aspects	530
b) Organic Mechanistic Aspects	533
c) Photochemical Aspects	536
II. Photoamidation of α,β -Unsaturated Esters	539
III. Photoamidation of Aromatic Hydrocarbons	543
Photoalkylation of Ethers	544
Photoalkylation of Lactones, Lactams and Keto-ethers	548
Photoalkylation of Amino Acids	553
References	554

Introduction

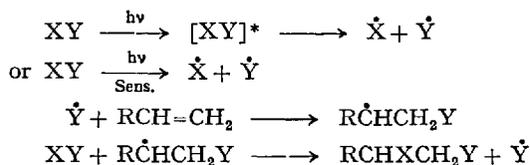
Alkylation in its broadest sense covers a large variety of organic reactions and so does photoalkylation, which deals with a wide range of organic transformations in which light absorption is involved at a certain stage of the reaction sequence. This review will cover only some of the reactions of the latter group and be limited to the reactions recently investigated in our laboratory. These are mostly involved with the addition of a chemical species to an unsaturated systems. Since this article is of limited scope, reference to contributions of other investigators of this field will be made in so far as they are relevant to the problems discussed. It has been observed years ago that quite a few reactions which are induced by peroxides at elevated temperatures are also initiated by irradiation of the reaction mixture with ultraviolet light at ambient temperatures (5). Both thermal and light-induced reactions led in many cases to the same products, but this is not necessarily true for all reactions. The development of organic photochemistry in recent years contributed to our understanding of photoalkylation processes, especially of the initiation step. In addition, progress in modern experimental tech-

* This article was written while the author was a "Volkswagen-Fellow" at the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

niques of analysis of complex mixtures made these reactions easier to follow.

Most transformations studied so far in this field are considered to be free radical reactions, usually chain reactions. Free radical alkylation reactions have been reviewed recently, (40, 70, 78) and therefore will not be treated here. We shall discuss the free radical aspects as far as they are related to the problems with which we are concerned.

This article will be involved with free radical reactions of the following type;



and specially with compounds where X = H. Synthetic aspects of these photoreactions will be stressed. Photochemical and mechanistic aspects will be discussed, in so far as information concerning them is available.

Photoinitiation. Whereas thermal free radical alkylation reactions usually require added initiators, such as peroxides or azobisisobutyronitrile, the photoalkylation reactions do not necessarily require an added chemical initiator. Some of the photoalkylation reactions can be induced by irradiation of the mixture of the reactants. These processes, which do not need an added initiator to start the reaction, are called *direct light-induced* reactions. In reactions of this type, one of the reactants serves as the light absorbing system and is electronically excited through the light absorption process. The photoexcited molecule then collapses to yield chemically reactive species, usually free radicals which start a chemical reaction. From this point on, the reaction may be regarded as a "dark" process (80). Another possibility for the initiation step in such a case is that a photoexcited molecule serves as a chemically reactive species which may start a chemical reaction, e.g. through hydrogen atom abstraction. The light absorbing system in these reactions may be an olefin when light of relatively short wavelengths is applied, or a carbonyl compound which absorbs at longer wavelengths (e.g. aldehydes or ketones).

Some photoalkylation reactions are induced by light of relatively short wavelengths (2200–2500 Å), but not by light of longer wavelengths (>3000 Å), due to the lack of light absorption at this region by any of the reactants. In the latter case the reaction may sometimes be induced if a photoinitiator or a photosensitizer (87) (e.g. acetone) is

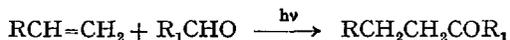
added to the irradiated mixture. In some cases the presence of a photosensitizer or photoinitiator is vital for the chemical reaction to take place, and some photoalkylation reactions do not proceed when such an initiator is absent. We are going to use the term *direct light-induced reactions* for reactions which can be induced by light in the absence of a photosensitizer or a photoinitiator, and the term *photosensitized (or photo-initiated) reactions* where a photosensitizer or a photoinitiator are involved in the initiation step.

Photoamidation

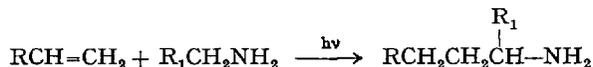
I. Isolated Double Bonds

a) *Synthetic Aspects*

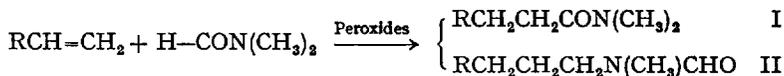
The photoaddition reactions of formamide to olefins and aromatic systems have been studied in our laboratory. This reaction leads to relatively high yields of 1:1 adducts, namely to the higher homologous amides, and serves as a method for amidation (i.e. carboxylation) of olefins under mild conditions using common reagents. Among the free radical reactions related to this photoaddition reaction, the photoaddition of aldehydes to olefins, may be mentioned (43, 51). It has been shown that the addition of aldehydes to olefins to give the derived ketones can be induced by peroxides or light,



Similarly, methyl formate reacts with olefins in the presence of peroxides to give 1:1 adducts and higher telomers (73). *Urry* and *Juveland* have shown that amines add to olefins to give higher homologous amines by substitution of alkyl groups for the hydrogen atom alpha to the amine group (74),

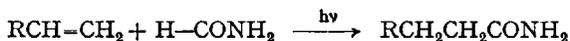


Friedman and *Shechter* (27) found that substituted formamides undergo similar reactions with olefins in the presence of peroxides at elevated temperatures to give products resulting from the addition of both $\bullet\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ and $\text{HCON}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$ radicals to the olefins,



These authors named reaction I as *AMIDATION*, a term which will be used for similar processes throughout this article.

Since it has been observed that the hydrogen atoms attached to nitrogen in amines were not easily abstractable in free radical reactions (6, 74), it may be assumed that the "aldehydic" part of the formamide molecule will be more reactive in the photoaddition reactions than the amino function, thus leading to the following addition reaction with terminal olefins,



A study of the photoaddition of formamide to olefins was undertaken with the aim of finding a new process for converting olefins to higher amides and possibly further to amines by reduction or by the use of the Hofmann rearrangement. Since hydrolysis of the amides to the corresponding carboxylic acids can be effected by standard procedures, this reaction provides a new process for carboxylation of olefins under mild conditions at room temperature. A similar reaction has been shown to take place in a thermal process, using peroxides as initiators (60).

The addition reaction of formamide to olefins took place when induced directly by light; however, chemical yields were rather low (15–20%) under these conditions, and irradiation periods were long (50 hours). This direct light-induced process was effected by light of wavelengths 2000–2500 Å. It has been found that the reaction could be initiated photochemically by acetone. The acetone photoinitiation led to higher yields of the 1:1 adducts of formamide and the olefins, and to shortening of the irradiation periods necessary for completion of the reaction, thus making it useful for synthetic purposes. The photoamidation reaction was found applicable to a variety of olefins, such as terminal and nonterminal olefins as well as cyclic olefins. The reactions investigated so far and the major products obtained are summarized in the following table (13, 14).

In the case of terminal olefins it was found that the major product of the reaction was the 1:1 adduct resulting from an anti-Markovnikov addition of formamide to the double bond. Products resulting from Markovnikov-addition of formamide to olefins were also obtained, but in poor yields. In addition, smaller yields of higher telomers were also formed. In the case of nonterminal olefins mixtures of the two possible amides (1:1 adducts) were obtained. These amides resulted from addition

Table. *Addition Products of Formamide and Olefins*¹ (Initiated by Acetone)

Olefin	Product, 1:1 adduct (%)	Source of light
1-Hexene	Heptanamide (50) ²	Sun
1-Heptene	Octanamide (57) (61)	Sun Ultraviolet ³
1-Octene	Nonanamide (61) (51)	Sun Ultraviolet ³
1-Decene	Undecanamide (67)	Ultraviolet ³
Methyl-10-undecylenate	Methyl 11-carbamoylundecanoate (53)	
10-Undecylenamide	Dodecanediamide (90)	Sun
Methyl 4-pentenoate	Methyl 5-carbamoyl-pentanoate (61) (58)	Sun Ultraviolet ³
4-Pentenamide	Adipamide (77)	Sun
<i>cis</i> -2-Butene	2-Methylbutyramide (51)	Sun
<i>trans</i> -2-Butene	2-Methylbutyramide (51)	Sun
<i>cis</i> -2-Heptene	2-Methylheptanamide (34) 2-Ethylhexanamide (17) 2-Methylheptanamide (47)	Ultraviolet ³ Sun
2-Heptene ⁴	2-Ethylheptanamide (21) 2-Methylheptanamide (30) 2-Ethylhexanamide (15) 2-Methylheptanamide (45)	Ultraviolet ³ Sun
3-Heptene ⁵	2-Ethylhexanamide (24) 2-Ethylhexanamide (32) 2-Propylpentanamide (22) 2-Ethylhexanamide (33)	Ultraviolet ³ Sun
2-Octene ⁶	2-Propylpentanamide (22) 2-Methyloctanamide (39) 2-Ethylheptanamide (18) 2-Methyloctanamide (50) 2-Ethylheptanamide (27)	Ultraviolet ³ Sun
Methyl oleate	Methyl 9-carbamoyloctadecanoate (44) Methyl 10-carbamoyloctadecanoate Methyl 9-carbamoyloctadecanoate (60) Methyl 10-carbamoyloctadecanoate	Ultraviolet ³ Sun
Oleamide	9-Carbamoyloctadecanamide (74) 10-Carbamoyloctadecanamide	Sun
Cyclohexene	Cyclohexanecarboxamide (65) Cyclohexanecarboxamide (65)	Ultraviolet ³ Sun

¹ The mole ratio of formamide-olefin in the experiments was 18:1 (except for methyl oleate and oleamide).

² Yields are based on the olefin employed.

³ Hanau Q 81 high-pressure mercury-vapour lamps fitted into Pyrex tubes were used as the radiation source for these acetone-initiated reactions.

⁴ 73 % *cis* and 27 % *trans*.

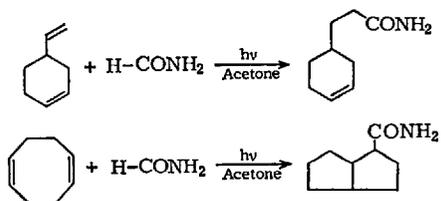
⁵ 67 % *cis* and 33 % *trans*.

⁶ 61 % *cis* and 39 % *trans*.

of the carbamoyl group CONH_2 to either carbons of the double bond. It should be noted that in this case one isomer predominates over the other (2:1) (1, 14).

The photoreaction of cyclohexene with carbonyl compounds showed that attack at the allylic position of the cyclohexene molecule as well as addition to the double bond occurred (7). An attack at the allylic position of this compound is common in free radical reactions. It is therefore noteworthy that in the reaction of cyclohexene with formamide only addition products of formamide to cyclohexene were detected under these reaction conditions (i.e. temperature and concentrations of the various reagents employed). The concentration of the various reagents, or the facile addition step of the carbamoyl radical towards double bonds may account for these results.

The photoamidation reaction has been applied to dienes of various types (67). These reactions need further investigation since the interaction of the excited sensitizer with the diene makes them complicated. The addition of formamide to 4-vinylcyclohexene as well as to *cis*-1,5-cyclooctadiene led to 1:1 additions products (67). These reactions can be summarized as follows:



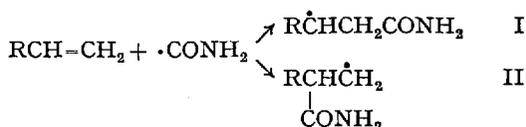
It should be noted that a selective amidation can be achieved with 4-vinylcyclohexene, where only the terminal olefin reacts, and that in the case of cyclooctadiene a reaction across the ring also takes place (9).

b) *Organic Mechanistic Aspects*

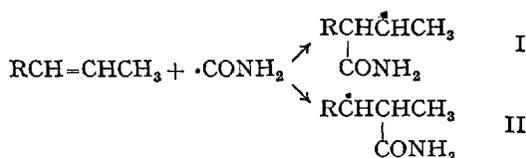
Since the addition of formamide to olefins is induced photochemically as well as by peroxides at elevated temperatures, it may be safe to assume that we deal here with a free radical reaction. Let us apply this assumption to interpret the results. A reasonable free radical derived from formamide would be a carbamoyl radical $\bullet\text{CONH}_2$ which can be formed by loss of a hydrogen atom from formamide. Experimental data show that irradiation of formamide in the presence of acetone and in the absence of an olefin leads to the formation of considerable amounts of oxamide,

In fact, alkylated succinamides were isolated in some cases, though in very poor yields, and result from radical combination, which is a chain termination step. The experimental observations, i.e. the formation of (a) 1:1 adducts, (b) telomeric products, (c) alkylated succinamides, and (d) oxamide (when an olefin is absent), are consistent with a free radical mechanism. The telomeric products obtained support the assumption that we deal here with a chain reaction, because they are characteristic products of this type of reaction. Another proof for the chain reaction mechanism is the fact that when benzophenone is used as a photo-initiator (*vide infra*), the amount of benzpinacol formed is smaller than the amount of the 1:1 addition product of formamide and olefin (76). Quantum yield determinations will supply extra evidence for the validity of a chain reaction mechanism for this photoaddition reaction.

The composition of the reaction products (1:1 adducts) needs further clarification. In the case of terminal olefins the anti-Markovnikov 1:1 addition product is almost the only 1:1 adduct, whereas the isomeric amide is formed in minute amounts only. Markovnikov-additions of free radicals to olefins have been observed in other cases too as side products (28). The point of initial attack in the free radical addition to an olefin of the type $RCH=CH_2$ is at the terminal carbon. The intermediate radical (I) produced by this process (anti-Markovnikov) has a higher degree of resonance stabilization than the alternative radical (II) (4, 78). This means that in the present reaction,

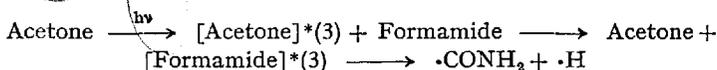


radical I, being a secondary radical, is energetically favoured over II, which is a primary radical. Steric factors will also favour the terminal addition, since the approach to the terminal carbon is less hindered than approach to the nonterminal one. Markovnikov addition was, however, found to take place in the present reaction, and amides of the structure $RCH(CH_3)CONH_2$ were isolated in several cases. The low yields (3–6%) of these amides obtained are in accord with the view that terminal addition should predominate. In the case of nonterminal olefins mixtures of



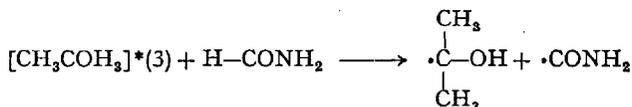
resulting in low chemical yield (15–20%) of the 1:1 adducts. Furthermore, photolysis of formamide in the absence of acetone and olefin produces oxamide in trace amounts only (16).

The acetone-initiated reactions are induced by light of wavelengths $>3000 \text{ \AA}$ (Pyrex filter) and therefore involve the $n \rightarrow \pi^*$ transition of acetone. The concentration of the carbamoyl radicals generated in solution by this procedure seems to be high and the addition reaction proceeds to give high yields of the 1:1 adducts. It is also noteworthy that considerable amounts of oxamide are produced during photolysis of formamide in the presence of acetone. The carbamoyl radicals produced in this case may result from energy transfer from the excited acetone molecule through the triplet state to the formamide molecule, causing excitation of formamide to its triplet state, and subsequent collapse of the excited formamide molecule to radicals.



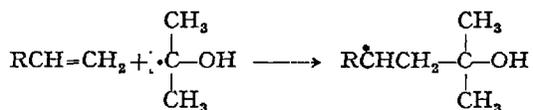
Through such a process the excited formamide molecule undergoes homolysis to form radicals which start the chain reaction, which is a "dark reaction." This process then involves regeneration of the unchanged acetone, and requires that formamide will have a lower triplet energy than acetone (32). To the best of our knowledge the triplet energy of formamide has not been determined. Such a determination may be very useful for the understanding of the initiation step of this addition reaction.

An alternative possible route for the formation of carbamoyl radicals may involve a hydrogen atom abstraction from formamide by the excited acetone molecule in its triplet, state (45, 57). Ketonic compounds at this state of excitation mainly if the excitation is of an $n \rightarrow \pi^*$ transition, are known to be hydrogen atom abstraction agents, due to the electron deficient oxygen in the excited state. Thus, the formation of carbamoyl radicals through the second route may be summarized by the following scheme:



This reaction leads to ketyl radicals formed by the hydrogen atom abstraction process. The presence of ketyl radicals of the type $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ in the reaction mixture can be demonstrated by the formation of

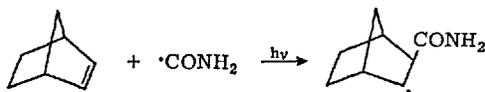
2-methyl-2-alkanols during the reaction of formamide and olefins in the presence of acetone. This product results, most probably, from the following process:



It has also been shown that isopropanol is formed in photolyzed mixtures of formamide and acetone (37). A further support for a hydrogen atom abstraction step is the formation of considerable amounts of benzpinacol when benzophenone is used as a photoinitiator for the formamide-olefin addition reaction. In addition, benzene, having a triplet energy of about 85 kcal/mole, failed to initiate the reaction (16). The final determination between the two possible routes leading to the generation of carbamoyl radicals from formamide through the intervention of excited acetone molecules requires further evidence. However, current experimental data support the latter route, i.e. a hydrogen atom abstraction step.

Photoamidation of Norbornene: Norbornene is known to possess a double bond which is reactive towards addition reactions, due to the relief in strain involved during the addition process (3, 72). Besides being a reactive cyclic olefin norbornene presents some interesting stereochemical problems when addition of substrates to it take place. It has been well established that free radical attacks on the double bond of norbornene occur exclusively from the less hindered *exo* direction (3, 72). The photoaddition of formamide to norbornene has also been shown to be stereospecific leading exclusively to norbornane-2-*exo*-carboxamide (15). In this case both the direct light-induced reaction and the acetone-initiated one led to high yields of the 1:1 addition products. The high yields in the direct light-induced reaction result, most probably, from the reactivity of the double bond involved.

The free radical chain-mechanism propose for the addition of formamide to isolated double bonds can be extended to include the present case as well. The carbamoyl radical involved adds to the double bond of norbornene from the less hindered *exo* side leading to the *exo* isomer exclusively,

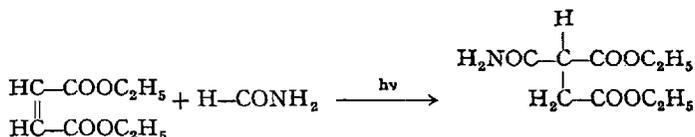


As in cases already discussed, addition of acetone to norbornene also occurs (8% yield). This addition is also stereospecific leading to 2-*exo*-acetonylnorbornane, and thus following the steric route of the addition of formamide (58, 62).

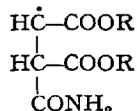
II. Photoamidation of α,β -Unsaturated Esters

The amidation of unsaturated acids or esters (not necessarily α,β unsaturated ones) leads to derivatives of the corresponding dicarboxylic acids and may serve as a method for the synthesis of dicarboxylic acids from unsaturated monocarboxylic acids (10, 13, 14). This reaction of formamide with α,β -unsaturated acid derivatives besides being of synthetic value has some interesting aspects as far as free radical chemistry and photochemistry are concerned. We shall start this section in discussing the last point, i.e. the photochemical aspects of the reaction. This point is of primary interest to the synthetic organic chemist, who must be aware of it, otherwise he may fail in his synthetic work purely because of photochemical reasons.

α,β -Unsaturated esters, as well as other conjugated systems, absorb light at longer wavelengths than isolated systems. Therefore, they may be excited by light of wavelengths used in photochemical reactions (i.e. light of wavelength $>2000 \text{ \AA}$). The excited state of these systems, or radicals produced by the collapse of the photoactivated molecules, may serve as initiators for free radical reactions. Thus, the direct light-induced addition reaction of formamide to either maleic or fumaric esters could be effected by irradiation of the mixture of the two components:



The initiation step in this reaction does not necessarily involve excitation of the α,β -unsaturated ester, since carbamoyl radicals may be produced by other processes, as in the case of the isolated double bond. The chemical yield of this direct light-induced addition reaction was somewhat higher than the one obtained in the terminal olefins case. It may be assumed that the radical resulting from the addition of a carbamoyl radical to the α,β -unsaturated system



is stabilized through the ester grouping by the resonance effect. Though the stability of the radical does not determine the yields of the product, one should be aware of the fact that a stable radical is generated in this addition reaction.

A further factor which causes a fast addition of the carbamoyl radical to the maleate or fumarate esters may be the nature of the radical, that it is a nucleophilic radical (or "donor"). This can be pictured through resonance:

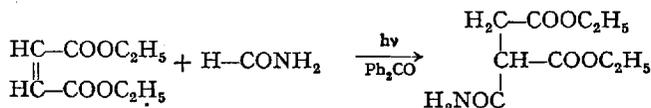


The double bond of the α,β -unsaturated esters, being electrophilic reacts with this radical readily (82).

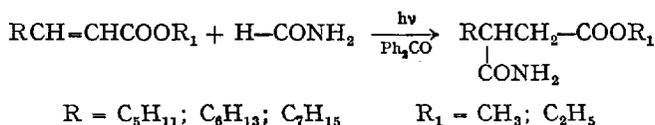
The direct light-induced reaction proceeded without complications, though in moderate chemical yields, whereas the sensitized reaction presented some problems before being able to reach synthetic utility.

We have discussed so far the interaction of the excited carbonyl compound with formamide which involves a hydrogen atom abstraction step from formamide by the excited carbonyl compound. This step was regarded as photoinitiation since the sensitizer was not generated unchanged by this process. The interaction of the excited sensitizer and the unsaturated compound did not play an important role in the case of isolated double bond systems, and it did not interfere very much with the main path of the reaction. It is known that such an interaction takes place, and it has been shown that excited benzophenone can isomerize the *cis* double bond of oleic acid to its *trans* form, i.e. to elaidic acid (34, 71). We have also noticed that such a process probably takes place in some cases studied by us, i.e. in nonterminal olefins, since comparable results were obtained when formamide was added photochemically to these olefins, in the presence of acetone, both with *cis* or *trans* isomers under similar reaction conditions. However, this interaction of the excited sensitizer with the isolated double bonds does not seem to be very efficient, since these olefins have high singlet energies (absorption $\sim 1900 \text{ \AA}$), and what is more detrimental, high triplet energies (25). Therefore, the energy transfer process from the photoactivated carbonyl compound to the olefin, cannot be efficient in cases of isolated olefins. α,β -Unsaturated esters absorb light at longer wavelengths than isolated double bonds, their singlets as well as their triplet energies are lower, and thus the energy transfer process from the excited carbonyl compound to the α,β -unsaturated ester can be efficient. This energy transfer process results in a *cis-trans* isomerization over the double bond of the unsatu-

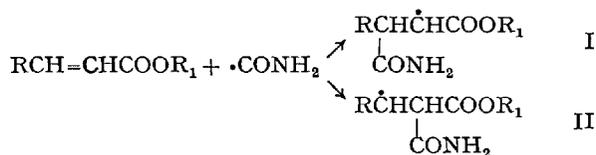
rated ester. On the other hand, this process serves as a quenching step for the excited carbonyl compound, which returns to its ground state after such an interaction. This step is a genuine energy transfer process in the Hammond sense, and in fact *Hammond* and coworkers have shown that *cis-trans* isomerization of maleic and fumaric esters can be sensitized by ketonic photosensitizers (33). Since the excited sensitizer is quenched, we may face the problem of having no more excited sensitizer molecules for the hydrogen atom abstraction step from formamide, and thus the addition reaction may fail to start. One must, therefore, be aware of these two competitive reactions of the excited sensitizer molecule. The undesired *cis-trans* isomerization reaction (i.e. the interaction of the excited sensitizer with the α,β -unsaturated ester), may apparently be avoided by using a sensitizer with a low triplet energy, which may fail to perform the energy transfer step. However, not all ketones in their excited state are hydrogen atom abstraction agents, and their low-lying triplet states are not necessarily of the $n \rightarrow \pi^*$ (57, 65). A fair number of sensitizers having low triplet energies are known to be poor hydrogen atom abstraction agents. In the few cases studied so far it has been realized that the undesired *cis-trans* isomerization step cannot be avoided, being at least as fast as the hydrogen atom abstraction process, most probably due to the fact that it needs a lower energy of activation. A sensitizer which is efficiently excited to its chemically reactive triplet state may be useful for this photoaddition reaction, as enough excited molecules will be still in solution to cause the hydrogen atom abstraction step, although a part of the excited molecules will be quenched due to interaction with the unsaturated ester. In the cases studied, benzophenone has been found to be a useful photosensitizer performing both functions. The use of acetone as a photosensitizer leads to poor results due to chemical interaction of acetone with the unsaturated ester. The addition of formamide to both maleic and fumaric esters could be effected almost quantitatively through the use of benzophenone (61),



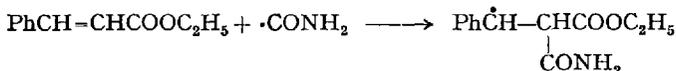
The same reaction was applied to other α,β -unsaturated esters, using benzophenone as a sensitizer, leading to high yields of the amido esters of the appropriate succinic acids (61):



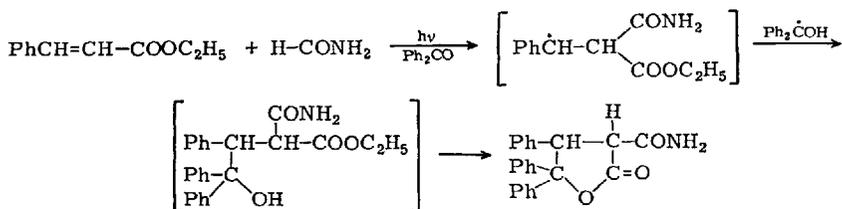
It is noteworthy that the orientation of addition of the carbamoyl radical to the α,β -unsaturated ester is towards the β -carbon. From the two possible isomeric amide esters (1:1 adducts) only the derivatives of succinic acids were obtained. The initial attack of the radical on the double bond may follow two routes:



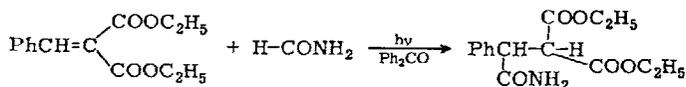
Experimental data showed that route I is favoured. It leads to a free radical alpha to the ester group (I) and is stabilized through resonance with this group. This radical subsequently leads to derivatives of succinic acids through a hydrogen atom abstraction process. When R is an alkyl group the alternative radical (II) is energetically less stable. The direction of addition of the carbamoyl radical to the α,β -unsaturated ester can be changed if R is a group which can stabilize the resulting radical more than an alkyl group, e.g. the phenyl group in ethyl cinnamate. Here the orientation of addition of the radical to the ester may be reversed (37):



The benzylic free radical produced by the addition of the carbamoyl radical to the ethyl cinnamate molecule is more stable than the alternative radical alpha to the ester group. With such an orientation of addition to the α,β -unsaturated ester, this reaction should lead to derivatives of malonic acid. However, it has been found that the intermediate radical, being a stable benzylic free radical, fails to perform the subsequent abstraction of a hydrogen atom from formamide, and thus no chain-transfer step takes place. Instead of performing this step it favours the combination with a semi-pinacol radical, which is present in solution, to yield the hydroxy ester which subsequently lactonizes to give the major product of the reaction (67).



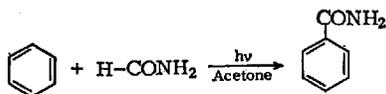
The point of addition of the radical to a phenylated compound can be reversed when another ester group is introduced into the substrate molecule. Thus, benzal diethyl malonate reacts with formamide under ultraviolet irradiation in the presence of benzophenone to give derivatives of 1-phenyl-1,2,2-tricarboxyethane (61),



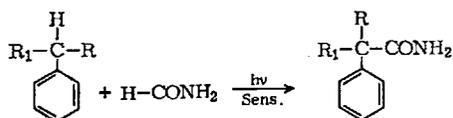
In this case the two ester groups seem to stabilize the radical more than one phenyl group (47). However, steric factors which may play an important role in the orientation of addition of the radicals to the double bond should not be ignored. This point, as well as some photochemical problems involving the sensitized addition of formamide to α,β -unsaturated esters, need further experimental clarification.

III. Photoamidation of Aromatic Hydrocarbons

The reaction of formamide with aromatic compounds under ultraviolet irradiation is still unexplored and only preliminary results have so far been obtained. In the cases already studied it has been found that this reaction must be sensitized with a ketonic sensitizer, usually acetone, in order to take place. The mechanism of the photoamidation of aromatic compounds certainly differs from the one of simple olefins. The detailed mechanism still awaits further experimental evidence, and in some cases involves, most probably, radical combinations and not addition of radical to unsaturated systems. Interactions of the excited sensitizer with aromatic compounds, having in some cases triplet energies similar or just a bit higher than those of the sensitizers used, must be brought into consideration. Experimentally it has been shown that the photosensitized amidation of benzene leads to benzamide (11),



The reaction with aromatic hydrocarbons having side chains leads to substitution at the side chain, as well as to some nuclear substitution (12).



Photoalkylation of Ethers

Introduction

The photochemistry of ethers and related compounds (e.g. epoxides, acetals and hemi-acetals) is still relatively an unexplored field. Although activity in this field has increased recently, further work remains to be done and synthetic exploitation is still open to investigation.

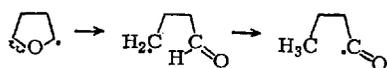
Saturated ethers and acetals absorb light at wavelengths below 2000 Å (56, 63, 26, 35, 36, 44). These compounds belong to the group of molecules which contain a singly bound basic group (oxygen) having unshared pairs of electrons and show $n \rightarrow \sigma^*$ transitions in the far ultraviolet (~ 1900 Å). Such an excitation involves transition of an electron from the non-bonding orbital localized on the oxygen atom to an anti-bonding orbital. Therefore, photoreactions of these compounds must be induced by light of relatively short wavelength. This applies to the direct light-induced reactions. However, photosensitized reactions can be effected by light of longer wavelengths through the use of a proper photosensitizer. The photosensitized excitation of ethers may, perhaps, present a problem because of the probably high triplet energy which may be involved in such indirect excitation. On the other hand, hydrogen atom abstraction from the ether molecule by an excited sensitizer may be effected (64, 66) and exploited for synthetic purposes.

Ethers possess a potentially reactive C-H bond alpha to the ether linkage (68, 77). Cleavage of this bond leads to free radicals of the type $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOR}_1$. Such radicals have been formed by hydrogen atom abstraction from the ether by radicals produced from thermal decomposition of peroxides (67, 75, 76). Similar radicals may be produced in photochemical processes, either by direct irradiation (29, 54), or by the use of a photosensitizer or a photoinitiator, such as acetone or benzophenone (21, 64, 66). The ether radicals once produced, participate in a variety of chemical reactions. It might be noted that resonance forms as illustrated



contribute to the stabilization of ether radicals. It has also been suggested that the inductive effect of the oxygen in the ether molecule facilitates the abstraction of the hydrogen atom from the alpha position to give the derived alpha-ether radical (77). Ether radicals are thermally unstable and tend to undergo a C-O bond cleavage at elevated temperatures to give the isomeric aldehyde radicals (75), and the latter participate in further free radical reactions.

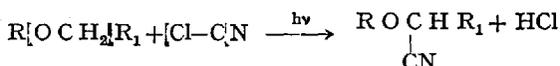
Some Aspects of Photoalkylation Reactions



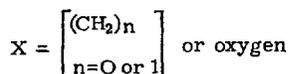
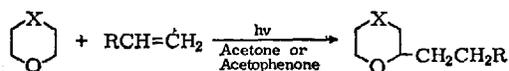
This process makes some of the alkylation reactions of cyclic ethers at elevated temperatures unsuitable for the preparation of alkylated alpha-cyclic ethers. Ring cleavage of cyclic ethers hardly takes place at room temperature, and thus cyclic ethers can be alkylated under these conditions without undergoing ring cleavage. Once these radicals are produced at room temperature they participate in reactions as cyclic radicals (8, 21, 39).

Synthetic and Mechanistic Aspects

The alkylation of cyclic ethers by thermal processes has been reported by several groups (67, 68, 75, 76, 39). The photochemical alkylation has also been reported, and in some cases seems to give higher yields of 2-alkylated cyclic ethers, due to the preservation of the ether ring during the photochemical process. It has been shown that photocyanation of both open chain and cyclic ethers can be effected by irradiation of a mixture of an ether and ClCN (46).



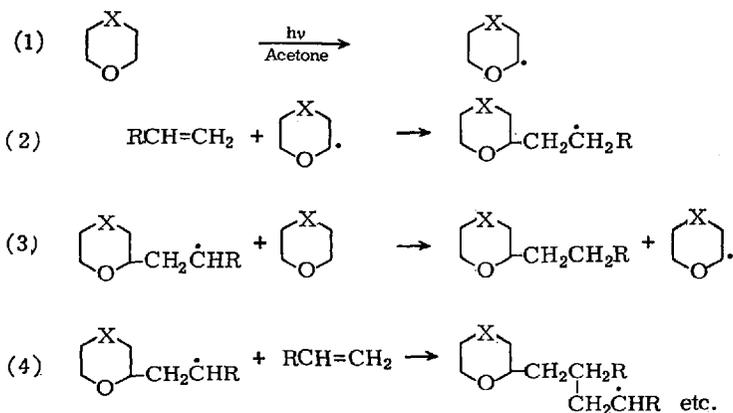
The addition of cyclic ethers to terminal olefins can be induced directly by light (21). However, the yields in this reaction are relatively low and light of relatively short wavelengths must be applied. Through the use of photoinitiators, such as acetone and acetophenone (17), this addition reaction becomes of synthetic value. Thus, cyclic ethers add to terminal olefins under ultraviolet irradiation in the presence of a ketonic photoinitiator to yield the alpha-alkylated cyclic ethers,



This reaction serves as a method for alkylation of ethers to yield the alpha-alkylated ethers, using a simple procedure and common starting materials, and proves to give fair yields of the desired products. So far it

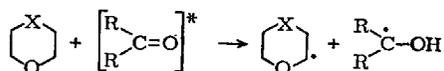
has been applied mainly to terminal olefins (17, 21) and maleic anhydride (39) and to cyclic ethers.

As previous reactions have already shown, this reaction seems to be a free radical chain reaction. The experimental evidence so far available for such a mechanism is the following: (a) the formation of dehydrodimers in the absence of an olefin; (b) the formation of the anti-Markovnikov 1:1 adduct as the major product when a terminal olefin is employed as the addend, and (c) the telomeric products obtained. Thus, reaction sequence can be summarized as follows:



In fact, this is a scheme similar to the one of the formamide case.

Since this photoalkylation reaction of cyclic ethers cannot be induced with light of wavelengths $>3000 \text{ \AA}$ in the absence of acetone, it seems most probable that acetone serves as the light absorbing system. Also the ultraviolet spectrum of the irradiated mixture supports this assumption. The reaction can be visualized as involving excitation of the ketonic photoinitiator through its $n \rightarrow \pi^*$ transition which through its triplet state abstracts a hydrogen atom from the alpha-carbon to form a cyclic ether radical; the olefin then serves as a scavenger to this radical:



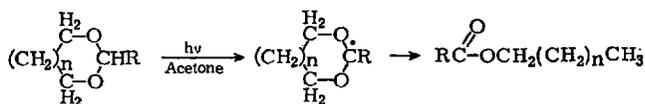
The possibility that the ether radical results from the collapse of an excited ether molecule generated through energy transfer from the excited carbonyl compound seems less probable. The isopropanol isolated from the reaction mixtures when acetone was used as photoinitiator, and the formation of considerable amounts of benzpinacol when benzophenone

was employed, support the assumption of a hydrogen atom abstraction. Also, photosensitizers having relatively high triplet energies, like benzene, failed to initiate this addition reaction. Therefore, it seems that we are dealing here with a hydrogen atom abstraction reaction.

Photoalkylation of Acetals

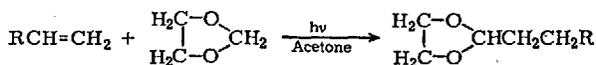
Some alkylation and photoalkylation reactions of acetals, mainly with derivatives of maleic acid, have been reported in the patent literature (52, 53). The products are described as having useful commercial applications, however no definite compounds were isolated and characterized. This field is rather unexplored.

The polar properties of the alpha-C-H bonds and their reactivity towards hydrogen atom abstraction in acetals are enhanced by the presence of two ether groups. These hydrogens are susceptible to abstraction by excited carbonyl compounds (77). Cleavage of C-O bonds in acetals occurs readily when an acetal radical is formed (38) even at room temperature. It has been shown that irradiation of cyclic acetals of aldehydes at room temperature in the presence of acetone leads to the appropriate carboxylic esters (22),



$n = 0 \text{ or } 1$

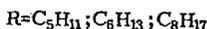
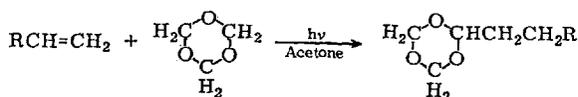
The acetal radicals have to be trapped by a scavenger before the C-O bond cleavage takes place, if the desired product should be the one with the acetal ring (or group) preserved. Terminal olefins have been shown to be efficient scavengers for these radicals. Thus, irradiation of a mixture of dioxolan and terminal olefins in the presence of acetone leads to the desired 1:1 adducts (17):



$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}; \text{C}_8\text{H}_{13}; \text{C}_8\text{H}_{17}$.

The same reaction takes place with methylal or ethylal, however, the yields in these cases are lower. This reaction can serve as a synthetic method for preparation of aldehydes, since the products are the ethylene

glycol acetals of the appropriate aldehydes. The derived aldehydes can be obtained by a short treatment of the cyclic acetal with dilute mineral acids. Similarly, trioxan produces the desired 1:1 adducts when its solution with a terminal olefin and acetone is irradiated with ultraviolet light (17),



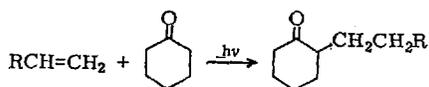
No adducts of trioxan and olefins could be detected when acetone was absent.

The acetone-initiated addition reaction of cyclic acetals to olefins proceeds most probably through abstraction of a hydrogen atom from the acetal molecule by the excited carbonyl compound to give an acetal free radical, which adds to the double bond to yield the alkylated acetal. This proposed mechanism needs further experimental proof.

Photoalkylation of Lactones, Lactams and Keto-ethers

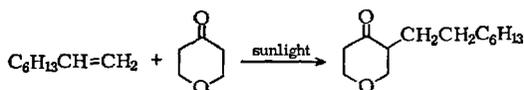
Introduction and Synthetic Aspects

The photoalkylation of this group of compounds is in its very early stage of investigation. Alkylations of lactones and lactams by thermal processes, using peroxides as initiators, have been reported recently (48, 50). These compounds have two "active positions" in the molecule which are susceptible to alkylation. In the lactones these are the carbon atom alpha to the carbonyl and the one alpha to the ether oxygen. In lactams the "active positions" are the carbon alpha to the carbonyl group and the one alpha to the nitrogen. The carbonyl function, common to both groups of compounds, is known to activate the alpha position and alkylation at this location has been reported in the cases of cyclopentanone, cyclohexanone and open chain ketones (58, 59, 2, 42, 49). The cyclohexanone reaction, which was induced both thermally and photochemically, is summarized in the following:

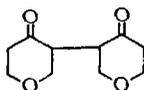


Some Aspects of Photoalkylation Reactions

As previously described, ethers can be alkylated photochemically at the carbon alpha to the ether oxygen. In compounds having both an ether and a carbonyl function a "competitive" alkylation process may take place. Tetrahydro- γ -pyrone can serve as a good model for this "competitive" alkylation between a ketone and an ether. This molecule has a ketone function having two methylene groups at its alpha positions, and an ether function having also two adjacent methylenes. When tetrahydro- γ -pyrone was left in sunlight with 1-octene the 1:1 adduct was obtained in about 70% yield. Alkylation occurred at the carbon alpha to the carbonyl function (24):

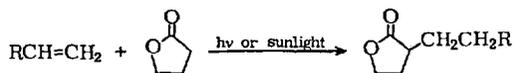


A dehydrodimer isolated from this reaction was shown to have the following structure



which means that dimerization also took place at the carbon alpha to the carbonyl group, rather than alpha to the ether oxygen.

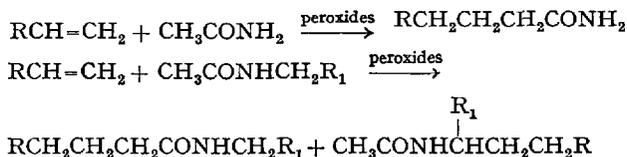
Butyrolactone presents a similar case, where "competitive" alkylation may take place. The alkylation of this compound with olefins via a thermal process has been shown to produce exclusively the 2-alkylated- γ -butyrolactones (50). The photochemical process, which can be induced directly by light or initiated photochemically by acetone with higher yields, also leads to the same product (23);



This reaction is remarkable because monoalkylation occurs smoothly and in high yields under mild conditions, and it can serve as a preparative method for 2-alkylated- γ -butyrolactones.

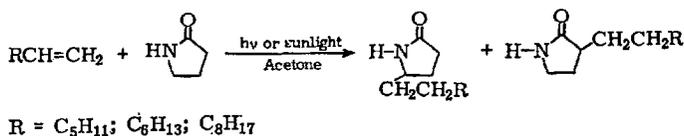
Another molecule where "competitive" alkylation may occur is 2-pyrrolidone. The two active positions in this molecule are the carbon alpha to the carbonyl function and the one alpha to the nitrogen atom. The possible alkylation alpha to the carbonyl group has already been

discussed. It has been shown that amines also undergo a free radical type alkylation when reacted with olefins to give higher homologous amines in which alkyl groups substitute hydrogens alpha to the amino group (74). Other observations made have shown that alkylation of amides with olefins in thermal processes occurred at the carbon alpha to the carbonyl group and the one bound to the nitrogen (30, 2, 47),



A similar reaction with aliphatic amides takes place when the transformation is induced by light in the presence of acetone. Yields are, however, inferior (20).

The photoalkylation of 2-pyrrolidone led to a mixture of products and is not as selective as the one of γ -butyrolactone (18),



The products of this photoalkylation reaction are 3-alkylated-2-pyrrolidones and 5-alkylated-2-pyrrolidones (1:2). It is noteworthy that in this reaction the alkylation at the carbon alpha to the nitrogen atom is the predominating reaction, whereas the alkylation at the carbon alpha to the carbonyl yields the minor product of the reaction. Similar results have been obtained in the thermal process (48). The light-induced addition of 2-pyrrolidone to olefins when induced directly leads to traces only of the desired 1:1 adducts. However, the use of acetone as a photosensitizer enables this reaction to proceed in relatively high yields.

Mechanistic and Photochemical Aspects

The photoalkylation reactions of lactones, lactams and keto-ethers seem to be free radical reactions. It would be too early to draw a final conclusion about the detailed mechanism of these reactions; however, the fact that they can also be induced with peroxides at elevated temperatures provides a good indication as far as the nature of these reactions is concerned.

The addition of cyclohexanone to olefins involves an alpha ketone radical



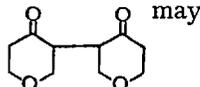
and the one of tetrahydro- γ -pyrone involves the radical



In the latter case an isomeric radical



could also be produced by a similar process. Since the major addition product with olefins results from the alpha ketone radical, it would seem at first sight that this radical is more stable than the isomeric alpha ether radical. However, formation of the addition product results from two steps: (a) generation of the free radical, and (b) addition of the radical to the olefin. It would be difficult to estimate the stability of the radicals formed from the ratio of the isomeric addition products of the reaction. It seems plausible that the more stable radical will be formed by the hydrogen atom abstraction process, however, such a radical may react slowly with the double bond and the major product of the reaction may result from the less stable radical, which may add faster to the olefin. The dehydrodimers isolated from this reaction



may serve as a better indication for the type of radicals generated in the reaction mixture, since this product results from radical combination. The formation of such a dehydrodimer may support the assumption that the alpha ketone radical



is more stable than the isomeric alpha ether radical

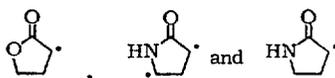


and therefore it is probably the only radical formed by the process of the hydrogen atom abstraction from tetrahydro- γ -pyrone.

The tetrahydro- γ -pyrone serves as a self-initiator through the light absorption of the ketone group in the molecule. The possibility that the reactive radical is formed through the collapse of the excited tetrahydro- γ -pyrone molecule cannot be excluded, although excited ketone molecules do not tend to collapse in such a manner (69).

D. Elad

The addition reactions of γ -butyrolactone and 2-pyrrolidone to olefins involve, most probably, species as



which are generated in solution. These subsequently add to the olefins to give the alkylated products. As previously mentioned, these species can also be generated in thermal processes with peroxides and seem to be of a free radical nature. It has been shown in the case of open chain

amides (47) that the amide radical formed, e.g. $\text{CH}_3\text{CON}\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{HCH}_3$, adds to α,β -unsaturated esters faster than to isolated terminal olefins and gives better yields of the 1:1 adducts. This is an indication that such radicals are "donor radicals" (or nucleophilic) and the excess of negative charge on the carbon results from the following mesomeric effect:

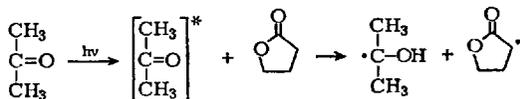


The detailed mechanism of these photoaddition reactions still awaits further experimental proof.

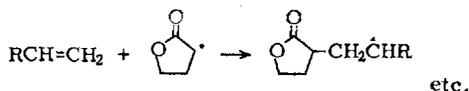
As far as the photochemistry of these systems is concerned, it is noteworthy that the photoaddition of γ -butyrolactone to olefins can be induced by light directly when light of relatively short wavelengths (2200–2500 Å) is applied. However, the presence of acetone enables this reaction to take place when irradiated with light of wavelengths >3000 Å (Pyrex filter) with higher chemical yields. In the latter case, acetone serves as the light absorbing system, and the reaction proceeds through the excited acetone molecule which abstracts a hydrogen atom from γ -butyrolactone to yield the corresponding radical



This radical subsequently adds to the olefins to give the 2-alkylated product. The initiation step can thus be summarized by the following scheme:

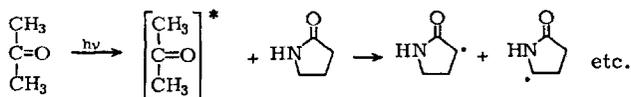


The following step is then,



The possibility that a process of energy transfer from the excited acetone molecule to the lactone is involved in the initiation step cannot be excluded at present, since experimental data concerning this process are still insufficient for making a conclusive decision.

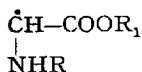
The light-induced addition of 2-pyrrolidone to olefins when induced directly by light leads to traces only of the desired 1:1 adducts. On the other hand, when acetone is used as a photosensitizer for this reaction it results in relatively high yields of the 1:1 adducts and may be exploited for synthetic purposes in some cases. As in the case of γ -butyrolactone the initiation step can be regarded involving a hydrogen atom abstraction process from the lactam by the excited acetone molecule,



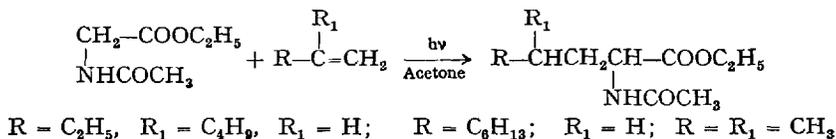
The resulting lactam radicals formed add to the olefins by similar processes already discussed for amides, ethers and lactones.

Photoalkylation of Amino Acids

Derivatives of carboxylic acids have been shown to undergo free radical alkylation reactions, usually by thermal processes in the presence of peroxides (2, 30). These reactions involve the generation of an acid derivative radical $\dot{\text{R}}\text{CHCOOR}_1$, which derives its stabilization through delocalization of the unpaired electron through the carboxyl group (55). The alkylation of these acid derivatives, e.g. esters, amides, acid chlorides and anhydrides, could be effected thermally with high yields. The reactivity of the carbon atom which is attached to the nitrogen in amines towards free radical reagents and photoexcited carbonyl compounds has been discussed already. The glycine molecule includes a combination of a carboxyl group and an amino function which are bonded to the same carbon atom. The methylene group of glycine is, therefore, "activated" both by a carboxyl and an amino function, and would be expected to participate in free radical and photochemical reactions at this carbon through the radical

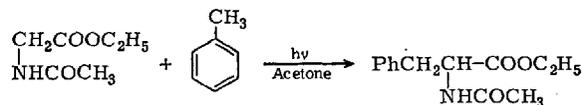


The generation of such a radical was effected through hydrogen atom abstraction from N-acetylglycine ethyl ester by a photoexcited acetone molecule. This radical can add to olefins yielding the corresponding derivatives of the higher alpha amino acids (19),

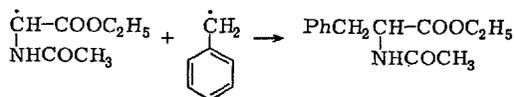


Thus, leucine, nor-leucine and other alpha amino acids were obtained from glycine through a photochemical process. The investigation of this reaction is in its preliminary stages and further exploration is needed in order to make it valuable for synthetic purposes.

The glycine-derivative radical generated by this process was found to react with a benzyl radical, which was generated from toluene under similar reaction conditions. Thus, irradiation of a solution of N-acetylglycine ethyl ester and toluene in acetone led to the formation of DL-N-acetylphenylalanine ethyl ester (19),



This reaction can be regarded as resulting from radical combination



The application of this photoalkylation reaction to peptides may lead to a new route to the synthesis of modified peptides.

References

1. Allen, J. C., J. I. G. Cadogan, B. W. Harris, and D. H. Hey: Synthetic Aspects of Free Radical Addition. Part I. Radical-alkylation of Malonic Ester and Related Compounds. *J. chem. Soc.* 1962, 4468.
2. —, and D. H. Hey: Synthetic Aspects of Free Radical Addition. Part II. Preparation of Homologues by Homolytic Alkylation of Acetic Acid and Related Compounds. *J. chem. Soc.* 1965, 1918.
3. Bohm, B. A., and P. L. Abell: Stereochemistry of Free Radical Additions to Olefins. *Chem. Rev.* 62, 599 (1962).

4. *Cadogan, J. I. G.*: Recent Developments in The Chemistry of Free-Radical Addition Reactions. Roy. Inst. Chem. [London], Lectures Monograph Reports No. 6 (1961).
5. —, and *D. H. Hey*: Free-Radical Addition Reactions of Olefinic Systems. *Quart. Rev.* 8, 308 (1954).
6. *Cohen, G. S.*, and *R. J. Baumgarten*: Photoreduction of Benzophenones by Amines. Photochemical Oxidative Deamination. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2996 (1965) and reference (37) for assumption that hydrogen atom abstraction may occur from the N—H bond.
7. *De Mayo, P., I. B. Stothers*, and *W. Templeton*: Photochemical Syntheses. I. The Reaction of Aldehydes and Ketones with Cycloalkenes. *Can. J. chem.* 39, 488 (1961).
8. *Diekmann, J.*, and *C. J. Pedersen*: Photoaddition of Tetrahydrofuran to 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan and Tetracyanoethylene. *J. org. Chem.* 28, 2879 (1963).
9. *Dowbenko, R.*: Free-Radical Cycloadditions to *cis, cis*-1,5-Cyclooctadiene. *J. Amer. chem. Soc.* 86, 946 (1964).
10. *Elad, D.*: The Light-induced Addition of Formamide to Esters of Maleic, Fumaric, and Acetylenedicarboxylic Acids. *Proc. chem. Soc.* 1962, 225.
11. — The Photosensitized Amidation of Aromatic Hydrocarbons. *Tetrahedron Letters* No. 2, 77 (1963).
12. —, and *G. Friedman*: To be published.
13. —, and *J. Rokach*: The Light-induced Amidation of Terminal Olefins. *J. org. Chem.* 29, 1855 (1964).
14. — — Photoamidation III. The Light-induced Amidation of Nonterminal Olefins. *J. org. Chem.* 30, 3361 (1965).
15. — — The Stereospecific Photoaddition of Formamide to Norbornene. *J. chem. Soc.* 1965, 800.
16. — — Unpublished results.
17. —, and *I. Rosenthal*: To be published.
18. —, and *J. Sinnreich*: Photoaddition of 2-Pyrrolidone to Olefins. *Chem. and Ind. [London]* 1965, 768.
19. — — Photoalkylation of Glycine Derivatives. *Chem. Commun.* 19, 471 (1965).
20. — — Unpublished results.
21. — and *R. D. Youssefyeh*: The Photoaddition of Cyclic Ethers to 1-Octene. *J. org. Chem.* 29, 2031 (1964).
22. — — The Photochemical Conversion of Acetals to Carboxylic Esters. *Tetrahedron Letters* No. 30, 2189 (1963).
23. — — The Light-induced Addition of γ -Butyrolactone to Olefins. *Chem. Commun.* 1, 7 (1965).
24. — — Unpublished results.
25. *Evans, D. F.*: Magnetic Perturbation of Singlet-Triplet Transitions. Part IV. Unsaturated Compounds. *J. chem. Soc.* 1960, 1735.
26. *Fleming, G. M. M. Anderson, A. J. Harrison*, and *L. W. Pickett*: Effect of Ring Size on the Far Ultraviolet Absorption and Photolysis of Cyclic Ethers. *J. chem. Phys.* 30, 351 (1959).
27. *Friedman, L.*, and *H. Shechter*: Amidation and Aminoalkylation of Olefins: Blocking Techniques in Radical Chain Reactions. *Tetrahedron Letters* No. 7, 238 (1961).
28. *Griesbaum, K., A. A. Oswald*, and *E. N. Hall*: Allene Chemistry. II. Free-Radical Addition of Hydrogen Bromide to Allene. *J. org. Chem.* 29, 2404 (1964) and references cited therein.

29. *Gritter, R. J., and E. C. Sabatino*: Free-Radical Chemistry of Cyclic Ethers. VII. Ultraviolet Photolysis of Epoxides and Propylene Sulfide in the Liquid Phase. *J. org. Chem.* **29**, 1965 (1964).
30. — and *R. S. Woosley*: Peroxide-induced Free-radical Addition of Acetamide to Oct-1-ene. *J. chem. Soc.* **1963**, 5544.
31. *Grossmann, H.*: Zur Photochemie des Formamides. *Z. Naturforschg.* **20b**, 209 (1965).
32. *Hammond, G. S., P. A. Leermakers, and N. J. Turro*: Photosensitized *cis-trans* Isomerization of the Piperlyenes. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2396 (1961).
33. — *J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, and C. Dalton*: Mechanism of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical *cis-trans* Isomerization. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3197 (1964) and references cited therein.
34. — *N. J. Turro, and P. A. Leermakers*: The Mechanisms of Photoreactions in Solution. IX. Energy Transfer From the Triplet States of Aldehydes and Ketones to Unsaturated Compounds. *J. Phys. chem.* **66**, 1144 (1962).
35. *Harrison, A. J., and D. R. W. Price*: Absorption of Acyclic Oxygen Compounds in the Vacuum Ultraviolet. II. Ethers. *J. chem. Phys.* **30**, 357 (1959).
36. *Hernandez, G. J.*: Vacuum-Ultraviolet Absorption Spectra of the Cyclic Ethers: Trimethylene Oxide, Tetrahydrofuran, and Tetrahydropyran. *J. chem. Phys.* **38**, 2233 (1963).
37. *Huang, R. L.*: The Relative Stabilizing Influence of Substituents on Free Alkyl Radicals. Part II. The addition of Aliphatic Aldehydes to $\beta\beta$ -Dimethylacrylic Acid and its Derivatives. *J. chem. Soc.* **1957**, 1342 and references cited therein.
38. *Huysen, E. S., R. M. Kellogg, and D. T. Wang*: Free-Radical Reactions of Diethylketene Acetal. *J. org. Chem.* **30**, 4377 (1965) and references cited therein.
39. *Jacobs, R. L., and G. G. Ecke*: Free Radical Addition of Cyclic Ethers to Maleic Anhydride. *J. org. Chem.* **28**, 3036 (1963).
40. *Julia, M.*: Cyclization by Radical Reactions. *Record chem. Prog.* **25**, 3 (1964).
41. *Julia, M.*: Personal suggestion and communication.
42. *Kharasch, M. S., J. Kuderna, and W. Nudenberg*: Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XXXIII. Photochemical and Peroxide-induced Addition of Cyclohexanone to 1-Octene. *J. org. Chem.* **18**, 1225 (1953).
43. —, *W. H. Urry, and B. M. Kuderna*: Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XX. The Addition of Aldehydes to Olefins. *J. org. Chem.* **14**, 248 (1949).
44. *Margerum, J. D., J. N. Pitts, Jr., J. G. Rutgers, and S. Searles*: Photochemical and Free Radical Decompositions of Oxetane. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1549 (1959).
45. *Moore, W. M., G. S. Hammond, and R. P. Foss*: Mechanisms of Photo-reactions in Solution. I. Reduction of Benzophenone by Benzhydrol. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2789 (1961) and reference cited therein.
46. *Müller, E., u. H. Huber*: Photochemische Cyanierung, II. Gesättigte offenkettige und cyclische Äther. *Chem. Ber.* **96**, 2319 (1963).
47. *Nikishin, G. I., and R. I. Mustafaeu*: Free Radical Addition of N-Ethylacetamide to Unsaturated Systems. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **158**, 1127 (1964) and references cited therein.

48. — Free Radical Addition of 2-Pyrrolidone to alpha Olefins. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1964, 1843.
49. — and G. V. Somov: The Relative Reactivity of Cyclopentanone, Cyclohexanone and Alkylcyclohexanones in the Free Radical Addition to alpha Olefins. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1965, 876 and references cited therein.
50. —, S. F. Wan, and A. D. Petrov: Free Radical Addition of Butyrolactone and Unsaturated Compounds. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1962, 146.
51. Patrick, T. M. Jr.: The Free Radical Addition of Aldehydes to Unsaturated Polycarboxylic Esters. *J. org. Chem.* 17, 1009 (1952).
52. — (Dimethoxymethyl) succinic Anhydride and Telomeric Products. U.S. Patent 2,628,238. *Chem. Abstracts* 48, 711 (1954).
53. — Acetal Telomers. U.S. Patent 2,716,660. *Chem. Abstracts* 49, 16523 (1955).
54. Pfordte, K.: Intermolekulare Dehydrierungen durch UV-Licht, IV. Photoreaktionen der Äther. *Ann. Chem.* 625, 30 (1959).
55. —, u. G. Leuschner: Intermolekulare Dehydrierung durch UV-Licht, II. Photoreaktionen der Monocarbonsäuren. *Ann. Chem.* 622, 1 (1959).
56. Pickett, L. W., N. J. Hoelflich, and T.-C. Liu: The Vacuum Ultraviolet Absorption of Cyclic Compounds. II. Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,4-Dioxane and Furan. *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4865 (1951).
57. Priyer, G., and P. Suppan: Primary Photochemical Processes in Aromatic Molecules. Part 12. Excited States of Benzophenone Derivatives. *Trans. Faraday Soc.* 61, 1664 (1965).
58. Reusch, W.: A Stereospecific Photochemical Addition of Acetone to Norbornylene. *J. org. Chem.* 27, 1822 (1962).
59. Rieche, A., E. Gründemann u. E. Schmitz: Zur Addition von Ketonen an Olefine. *Angew. Chem.* 74, 182 (1962).
60. —, E. Schmitz u. E. Gründemann: Säureamide aus Olefinen und Formamid. *Angew. Chem.* 73, 621 (1961).
61. Rokach, J., and D. Elad: To be published.
62. Scharf, D., u. F. Korte: Photosensibilisierte Cyclodimerisierung von Norbornen. *Tetrahedron Letters* No. 13, 821 (1963).
63. Scheibe, G., u. H. Grieneisen: Über die Lichtabsorption einiger Kohlenstoffverbindungen in Schumann-Ultraviolet. *Z. physik. Chem. B* 25, 52 (1934).
64. Schenck, G. O., H.-D. Becker, K.-H. Schulte-Elte u. C. H. Krauch: Mit Benzophenon photosensibilisierte Autoxydation von sek. Alkoholen und Äthern. Darstellung von alpha-Hydroperoxyden. *Chem. Ber.* 96, 509 (1963).
65. Schönberg, A.: „Präparative Organische Photochemie“, Springer Verlag Heidelberg 1958, pp. 111, 112.
66. Shima, K., and S. Tsutsumi: Studies of the Photochemical Reactions. V. The Synthesis of Dimethyldioxanylcarbinol and Dimethyl- α -tetrahydrofurylcarbinol. *Bull. chem. Soc. Japan* 36, 121 (1963).
67. Shuikin, N. I., and B. L. Lebedev: Alkylation of Tetrahydrofuran by Ethylene in the Presence of tert.-Butyl Peroxide. *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1962, 533.
68. Sosnovsky, G.: "Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry", The Macmillan Co., New York, N. Y. 1964, pp. 370, 380.
69. Srinivasan, R.: Photochemistry of the Cyclic Ketones. *Advan. Photochem.* 1, 83 (1963) for review.

70. *Stacey, F. W., and J. F. Harris, Jr.*: Formation of Carbon-Hetero Atom Bonds by Free Radical Chain Addition to Carbon-Carbon Multiple Bonds. *Org. Reactions* **13**, 150 (1963).
71. *Testa, A. C.*: Photosensitized *cis-trans* Isomerization of Methyl Oleate. *J. org. Chem.* **29**, 2461 (1964).
72. *Trecker, D. J., and J. P. Henry*: Free-Radical Addition to Norbornadiene. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3204 (1963) and references cited therein.
73. *Urry, W. H., and E. S. Huyser*: Peroxide-induced Additions of Methyl Formate to Olefins. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4876 (1953).
74. —, and *O. O. Juweland*: Free Radical Additions of Amines to Olefins. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3322 (1958).
75. *Wallace, T. J., and R. J. Gritter*: The Free Radical Chemistry of Cyclic Ethers. III. A Free Radical Rearrangement Reaction. *J. org. Chem.* **27**, 3067 (1962).
76. — — The Free Radical Chemistry of Cyclic Ethers. IV. The Free Radical Rearrangement of Epoxides. *Tetrahedron* **19**, 657 (1963) and references cited therein.
77. *Walling C.*: "Free Radical in Solution", John Wiley Sons Inc., New York, N. Y. 1957, pp. 287, 412 and references cited therein.
78. —, and *E. S. Huyser*: Free Radical Additions to Olefins to Form Carbon-Carbon Bonds. *Org. Reactions* **13**, 91 (1963).
79. *Yang, N. C., and D. H. Yang*: Photochemical Reactions of Ketones in Solution. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2913 (1958) and references cited therein.
80. "Dark Process" or "dark reaction" refers to a reaction which proceeds without absorption of light.
81. The term "photosensitizer" will be used in this article for a compound which induces a chemical reaction in another molecule through light absorption, and this light absorbing compound does not undergo a chemical change during the process. The term "photoinitiator" will be used for a compound which undergoes a chemical transformation while initiating a chemical reaction through such a process.
82. The electrophilicity or nucleophilicity ("acceptor" or "donor" character, respectively) of the carbamoyl radical is now being studied in our laboratory.

(Accepted March 14, 1966)

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

Dr. M. Pape

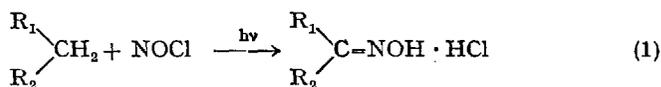
BASF-Hauptlabor, Ludwigshafen/Rhein

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	559
2. Der Mechanismus der Photooximierung	562
2.1. Die NOCl-Photolyse	563
2.2. Die Alkylradikal-Bildung	567
2.3. Die Nitrosierung	573
2.4. Die Nitroso-Oxim-Umlagerung	580
3. Die Nebenreaktionen der Photooximierung	583
3.1. Konkurrenzreaktionen	584
3.2. Folgereaktionen des Oxims unter den Bedingungen der Photooximierung	586
4. Technische Aspekte der Photooximierung	588
4.1. Der Strombedarf der Photooximierung	589
4.2. Maßnahmen zur Verhütung von Lampenbelägen	590
4.3. Die Abtrennung von Nebenprodukten bei der Photooximierung	591
5. Präparative Anwendungen der Photooximierung	596
6. Literatur	596

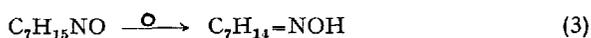
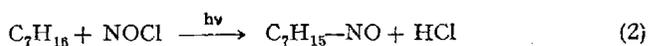
1. Einleitung

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe entspricht der Bruttogleichung (Gl. 1) und wurde bereits im Jahre 1919 von dem Amerikaner *E. V. Lynn* gefunden (80, 81).



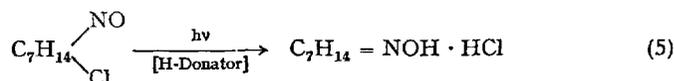
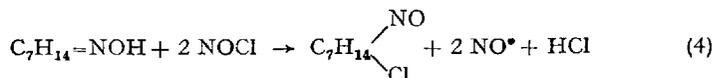
Durch einen Zufall hatte dieser Chemiker eine Lösung von Nitrosylchlorid in *n*-Heptan, die er für ganz andere Versuche hergestellt hatte, einen Tag lang in der Sonne stehen gelassen. Dabei war die ursprünglich rotbraune Lösung über blau vollständig entfärbt worden und am Boden des Gefäßes hatte sich ein schweres, gelbes Öl abgeschieden, das *Lynn* als ein

Gemisch der Hydrochloride der isomeren Heptanonoxime identifizierte. Außerdem ließ sich die Entwicklung eines Gases nachweisen, das zu 75 % aus Chlorwasserstoff bestand. *Lynn* und *Arkley* (82) übertrugen die Reaktion anschließend auf Toluol und isolierten dabei das Benzaldoxim. Diese ersten Photooximierungsversuche zeigten bereits die Leichtigkeit, mit der unter solch vergleichsweise milden Bedingungen aus den als reaktionsträge geltenden Kohlenwasserstoffen in einem Ansatz Oxime entstehen können. Für den Reaktionsmechanismus formulierte *Lynn* auf Grund der eingesetzten Komponenten und des Auftretens von Chlorwasserstoff als ersten Schritt die Bildung einer Nitrosoverbindung (Gl. 2), die sich anschließend zum Oxim umlagert (Gl. 3).



Da alle damals bekannten monomeren aliphatischen Nitrosoverbindungen blau waren und man die Umlagerungstendenz der primären und sekundären Nitrosoverbindungen in Oxime kannte (14, 15), schienen alle Beobachtungen widerspruchsfrei erklärt.

Dieser glatte Reaktionsverlauf wurde jedoch 1936 von *Mitchell* und *Carson* (93) in Zweifel gezogen, nachdem sie festgestellt hatten, daß die von *Lynn* beobachtete Blaufärbung nicht den mit den Oximen isomeren Nitrosoverbindungen, sondern den ebenfalls blaugefärbten geminalen Chlornitrosoverbindungen zuzuordnen ist, die durch Umsetzung von Oximen mit NOCl entstehen (126). Die gleichen Autoren fanden außerdem, daß die geminalen Chlornitrosoverbindungen durch langwelliges Licht in Abwesenheit von Sauerstoff ebenfalls in Oximhydrochloride übergeführt werden. Sie schlossen deshalb, daß zumindest ein Teil der bei der Photooximierung anfallenden Oximhydrochloride intermediär auch die Stufe der blauen Chlornitrosoverbindungen durchlaufen hätte und der *Lynnsche* Mechanismus durch die Reaktionen (Gl. 4) und (Gl. 5) zu ergänzen sei.



Einen starken Auftrieb erhielt die Photooximierung, als mit der Entwicklung der Polyamidfasern ein weltweites Interesse an der Herstel-

lung von ϵ -Caprolactam beziehungsweise Cyclohexanonoxim entstand. 1951 wurde der Firma SVIT (CSR) (144) das erste Patent für die Photooximierung erteilt. 1953 berichteten *Naylor* und *Anderson* (114) von der Firma Du Pont, daß Cyclohexanonoxim sich durch Photooximierung in einer Ausbeute von 71 % aus Cyclohexan darstellen lasse, wenn man zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei -30°C und nur geringen stationären Konzentrationen an NOCl arbeite. Wesentlich attraktiver wurde das Verfahren durch die Beobachtung, daß durch zusätzliches Eingasen von Chlorwasserstoff die Oximausbeute beträchtlich gesteigert und auf die Einhaltung unwirtschaftlich tiefer Arbeitstemperaturen verzichtet werden kann (1, 3, 66, 76, 85, 96, 104, 122).

Obwohl sich in der Folgezeit die meisten großen Chemiefirmen irgendwann einmal mit der Photooximierung beschäftigten, wurde die Reaktion vor allem bei zwei großen Caprolactamherstellern, Toyo Rayon in Japan und BASF in Deutschland, sowie im Tübinger Arbeitskreis von *E. Müller* untersucht. Die Hoffnung auf eine industrielle Nutzung des Verfahrens ermutigte auch die Lampenindustrie, innerhalb kurzer Zeit wirtschaftliche Lichtquellen mit ausreichender Leistung zu entwickeln.

Heute sind die technischen Probleme der Photooximierung weitgehend gelöst, trotzdem ist die Literatur über diese Reaktion wenig ergiebig und oft widersprüchlich. Das liegt zum Teil daran, daß die Arbeit der Industrielaboratorien vor allem darauf gerichtet war, die Photooximierung der wirtschaftlich interessanten alicyclischen Kohlenwasserstoffe in den Griff zu bekommen und sich die vorteilhaftesten Verfahrensweisen zu sichern. Aus diesem Grunde haben sie sich auch fast ausschließlich in Patentschriften zu den verfahrenstechnischen Problemen geäußert, die bei der kontinuierlichen Durchführung der Reaktion und ihrer Übertragung in einen technischen Maßstab auftreten. Doch auch die übrige Literatur läßt noch wenig klare Gesetzmäßigkeiten erkennen. Das liegt vor allem daran, daß das System Kohlenwasserstoff, NOCl, Licht und Oxim zusammen mit den entstehenden Nebenprodukten große experimentelle und analytische Schwierigkeiten bereitet und daß sich der eigentlichen Photoreaktion eine große Zahl von Dunkelreaktionen überlagert, sobald man bestimmte Parameter zu variieren beginnt.

Ein entscheidendes Problem ist dabei die Bildung von gefärbten Belägen auf den Glasflächen, die mit der Reaktionslösung in Berührung stehen und durch die das Licht in die Lösung tritt. Diese sogenannten Lampenbeläge behindern zunehmend den Eintritt des Lichtes in die Lösung und bringen die Reaktion nach einiger Zeit zum Erliegen. Da ihre Bildungsgeschwindigkeit und Lichtfilterwirkung stark von den übrigen Reaktionsbedingungen abhängen, machen sie die Auswertung vieler Versuche unsicher und haben sich als eine Hauptschwierigkeit bei der kontinuier-

lichen Durchführung der Reaktion erwiesen. Ihrer Verhütung wurde deshalb besonders viel erfinderische Mühe gewidmet, und es sind vor allem in letzter Zeit eine große Zahl von Lösungsmöglichkeiten vorgeschlagen worden. Es ist zu hoffen, daß damit der Weg zu einer exakten wissenschaftlichen Bearbeitung der Detailfragen der Photooximierung frei geworden ist. Dabei sollte mit der Vertiefung unserer Kenntnisse die Photooximierung auch wirtschaftlich gegenüber den konventionellen Verfahren weiter an Boden gewinnen und sich als erste Photoreaktion großtechnisch durchsetzen können.

2. Der Mechanismus der Photooximierung

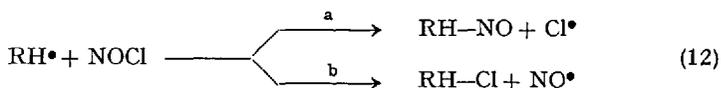
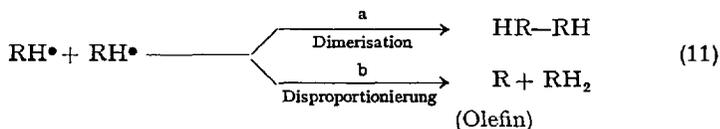
Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe läßt sich am besten als ein mehrstufiger Prozeß verstehen und in vier definierte Abschnitte – NOCl-Photolyse, Alkylradikalbildung, Nitrosierung und Nitroso-Oxim-Umlagerung – einteilen.



Die ersten drei Teilschritte (Gl. 6)–(Gl. 8) lassen sich auch für sich zusammenfassen und in den größeren Bereich der Photonitrosierungsreaktionen einordnen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß unter dem Einfluß von Strahlung eine Nitrosogruppe substituierend in ein Molekül eingeführt wird. So gesehen, stellt die Photooximierung nur einen Spezialfall der Photonitrosierung dar und umfaßt alle die Photonitrosierungsreaktionen, bei denen die primär entstehenden Nitrosoverbindungen sich sofort in Oxime umlagern.

Die einzelnen Teilreaktionen (Gl. 6)–(Gl. 9) sind alle bereits unabhängig von der Photooximierung in anderem Zusammenhang formuliert und untersucht worden. Es besteht auch kein Zweifel darüber, daß jede von ihnen unter den Bedingungen der Photooximierung ablaufen kann. Überraschend ist jedoch, daß verschiedene andere Reaktionen, zum Beispiel (Gl. 10)–(Gl. 12), die bei den hier angenommenen Zwischenstufen gleichfalls zu erwarten wären, gar nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße in Erscheinung treten.

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe



Möglicherweise beruht diese erstaunliche Selektivität darauf, daß die einzelnen NOCl-Moleküle in der Lösung jeweils von vielen Schichten von Kohlenwasserstoff- beziehungsweise Lösungsmittelmolekülen eingeschlossen sind. Bei der Photoanregung (Gl. 6) entstehen aus den NOCl-Molekülen jeweils paarweise ein NO- und ein Cl-Radikal im Abstand der NO—Cl-Bindung. Nimmt man an, daß sich die Alkylradikalbildung (Gl. 7) sehr schnell an die Photolyse anschließt, so entsteht das neue Kohlenstoffradikal immer noch in sehr enger Nachbarschaft zum NO-Radikal und ist von allen anderen möglichen Reaktionspartnern um ein vielfaches weiter entfernt. Diese räumliche Nähe der Radikale könnte der Nitrosierung (Gl. 8) eine größere Chance verschaffen, als man bei statistischer Radikalverteilung erwarten würde. Vermutungen in dieser Richtung wurden erstmalig von russischen Autoren geäußert (3). Von *E. Müller* (109) wurde kürzlich auch ein Vierzentrenmechanismus der Photonitrosierung diskutiert, bei dem überhaupt keine freien Radikale intermediär mehr auftreten.

Trotz dieser Vorbehalte bietet der Radikalmechanismus (Gl. 6)–(Gl. 9) zur Zeit noch das beste Konzept, das experimentelle Material der Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe übersichtlich zu ordnen und die Querverbindungen zu verwandten Reaktionen herzustellen.

2.1. Die NOCl-Photolyse

Nitrosylchlorid kann sowohl thermisch als auch photochemisch in ein Gemisch von NO• und Chlor zerlegt werden, doch sind die Mechanismen der thermischen und der photochemischen Spaltung bei Temperaturen unter 200°C verschieden (5, 53). Bei der thermischen Dissoziation erfolgt die Zerlegung in einer bimolekularen Reaktion (Gl. 13), während bei der Belichtung das NOCl-Molekül radikalisch gespalten wird (Gl. 6).



Daß es bei der thermischen Dissoziation des NOCl in diesem Temperaturbereich nicht auch zum intermediären Auftreten von Chlorradikalen kommt, beruht vor allem darauf, daß die Aktivierungsenergie von Reaktion (Gl. 13) mit 24 kcal sehr viel geringer ist als die Bindungsenergie der NO–Cl-Bindung mit 38 kcal.

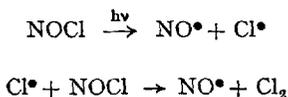
Bei Raumtemperatur ist die bimolekulare Spaltung des NOCl (Gl. 13) mit 12,5 kcal/Mol endotherm und verläuft sehr viel langsamer als seine Rückbildung aus NO• und Cl₂ (Gl. 14).



Deshalb sind bei 25 °C nur 0,6 % und bei 125 °C erst 6,9 % des NOCl in NO• und Cl₂ dissoziiert (27).

Photochemisch kann NOCl durch Licht mit Wellenlängen unterhalb von 6400 Å gespalten werden (73). Wegen der schnellen thermischen Rückreaktion erreicht man dabei allerdings nur einen je nach Bestrahlungsintensität mehr oder weniger weit im Sinne der Dissoziation verschobenen photostationären Gleichgewichtszustand, bei dem die Geschwindigkeit der photochemischen Spaltung gleich der der thermischen Rekombination ist (42). Diese schnelle Reversibilität der Photodissoziation des NOCl wurde in neuerer Zeit dazu auszunützen versucht, Sonnenenergie chemisch zu speichern (115) und sie in thermische (84, 115) oder elektrische Energie (88) umzuwandeln. Hierbei werden die Photolyseprodukte, NO• und Cl₂, laufend abgezogen und durch Lösungsmittelextraktion voneinander getrennt. Bei ihrer Rekombination hat man es dann in der Hand, die gespeicherte Energie als Wärme oder über eine Brennstoffzelle als elektrische Energie zu gewinnen. Auch für die unmittelbare Umwandlung von Lichtenergie in mechanische Energie hat die Photodissoziation des NOCl ein gewisses Interesse gefunden, weil sie mit einer Volumenvergrößerung beziehungsweise im geschlossenen System mit einer Drucksteigerung verbunden ist, die im Dunkeln rasch zurückgeht. Bei pulsierender Bestrahlung läßt sich deshalb der resultierende Wechsel von Druckerhöhung und Druckabfall beispielsweise für den Betrieb eines kleinen Kolbenmotors ausnützen (22, 89).

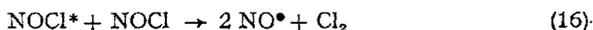
Der Mechanismus der NOCl-Photolyse in der Gasphase wird am besten radikalisch und zweistufig formuliert (17):



Als wichtigster Beweis gilt die Quantenausbeute von 2, die besagt, daß pro absorbiertes Lichtquant zwei NOCl-Moleküle zerlegt werden.

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

Dieser Befund allein hätte sich allerdings auch durch einen Molekularmechanismus über angeregte NOCl-Moleküle erklären lassen:



Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Quantenausbeute auch durch eine 7fache Verdünnung des NOCl-Gases mit N_2 oder durch eine 9fache Senkung des NOCl-Druckes nicht erniedrigt wird. Dies wäre aber nach dem Molekularmechanismus zu erwarten gewesen, weil beide Maßnahmen die Desaktivierung der angeregten NOCl-Moleküle auf Kosten von Reaktion (Gl. 16) begünstigen würden.

Neuere Untersuchungen haben sich noch genauer mit der energetischen Seite der NOCl-Photolyse beschäftigt. Legt man die Bindungsenergie von 38 kcal für die NO-Cl-Bindung (4) zugrunde, so sollte bereits Licht mit Wellenlängen $\lambda < 7500 \text{ \AA}$ wirksam sein. Da die Absorption des NOCl jedoch erst bei ca. 6600 \AA merklich einsetzt, wird es immer mit Licht gespalten, dessen Quantenenergie größer ist als die Bindungsenergie der Bruchstücke.

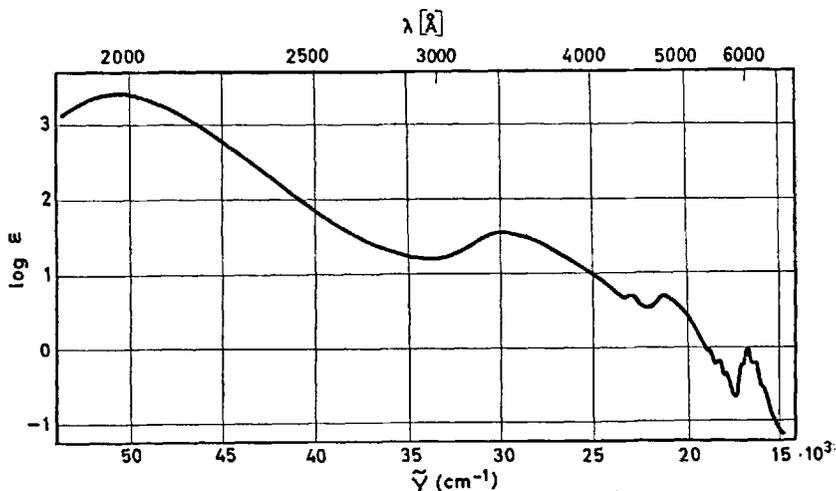
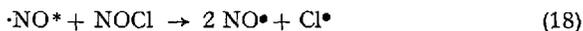


Abb. 1. Absorptionsspektrum von NOCl-Dampf nach C. F. Goodeve und P. Katz (53)

Basco und Norrish (17, 18) sind deshalb der Frage nachgegangen, wie sich die Überschußenergie auf die Bruchstücke verteilt und in welcher Form sie dort erscheint. Durch Blitzlichtphotolyse von NOCl im Wel-

Wellenlängenbereich von 2700 Å bis 1950 Å, in dem die Überschußenergie zwischen 70 und 110 kcal liegt, konnten sie zeigen, daß mindestens 50 kcal der Überschußenergie als Vibrationsenergie im gebildeten NO-Molekül erscheinen. Damit stellte sich sogleich die weitere Frage, ob das angeregte NO-Molekül [$\bullet\text{NO}^*$] diese Vibrationsenergie für endotherme Folgereaktionen ausnützen könne. Eine solche, energetisch mögliche Reaktion wäre die Spaltung eines weiteren NOCl-Moleküls durch angeregtes $\bullet\text{NO}^*$ (Gl. 17)



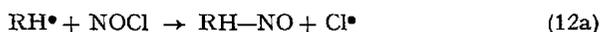
Da beide Chloratome aus den Reaktionen (Gl. 17) und (Gl. 18) mit NOCl nach Gleichung (Gl. 14) weiterreagieren würden, sollte die Quantenausbeute der NOCl-Photolyse mit kürzerwelligem Licht bis auf 4 steigen. Dies ist jedoch nach Untersuchungen von *Wayne* (163) selbst bei 2537 Å nicht der Fall. Vielmehr liegt die Quantenausbeute auch im kürzerwelligen Bereich und unabhängig von NOCl-Druck und der Anwesenheit desaktivierend wirkender Zusätze wie N_2 , Ar oder CO_2 bei $1,96 \pm 0,08$. Aus diesem Grunde brauchen auch unter den Bedingungen der Photooxidierung endotherme Folgereaktionen des NO-Radikals vorerst kaum in Betracht gezogen zu werden.

Führt man die Photolyse des NOCl statt in der Gasphase in einem inerten Lösungsmittel durch, so sinkt die Quantenausbeute stark ab. Diese Lösungsmittelwirkung ist ganz allgemein für Photodissoziationen zu erwarten und wird nach *Franck* und *Rabinowitsch* (47) entweder auf einen desaktivierenden Einfluß des Lösungsmittels oder den sogenannten „Käfig“-Effekt zurückgeführt. Beim „Käfig“-Effekt handelt es sich darum, daß die bei der Photolyse gebildeten Bruchstücke des ursprünglichen Moleküls durch die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle wie durch einen Käfig zusammengehalten werden und deshalb eine höhere Chance zur Rekombination haben. Als *Atwood* und *Rollefson* (10) die NOCl-Photolyse in CCl_4 unter diesem Gesichtspunkt untersuchten, fanden sie, daß die Quantenausbeute im Wellenlängenbereich von 3650 Å bis 5790 Å zwischen 0,7 und 0,5 lag. Diese geringe Wellenlängenabhängigkeit sprach ihrer Meinung nach gegen eine „Käfig“-Wirkung des Lösungsmittels, denn diese sollte bei steigender Quantenenergie stärker zurückgehen, weil die höhere kinetische Energie den Bruchstücken die Durchdringung größerer Molekülschichten erlaubt, ehe sie zur Ruhe kommen. Beim Übergang auf Hexan als Lösungsmittel fanden die gleichen Autoren bei 3656 Å eine Quantenausbeute von 1,0, die beim Verdünnen des Hexans mit CCl_4 auf eine 5 Mol.-%ige Lösung wieder auf 0,55 zurückfiel.

Demgegenüber sind die Angaben über die Quantenausbeute der Photooximierung

$$\left(\varphi = \frac{\text{Zahl der gebildeten Oxim-Moleküle}}{\text{Zahl der von NOCl absorbierten Quanten}} \right)$$

widersprüchlich. Nach *Artemev et al.* (3) zeigt das Wirkungsspektrum des NOCl eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit mit einem scharfen Maximum bei 5400 Å und einem steilen Abfall nach längeren und kürzeren Wellen. Nach einer Patentschrift von Toyo Rayon (149) liegt die Quantenausbeute der Oximbildung dagegen im Bereich von 3650 Å bis 5600 Å ziemlich gleichmäßig zwischen 0,65 und 0,76. Französische Autoren (38) wiederum bestimmten Quantenausbeuten von 1,0 bis 1,5 für die Photooximierung verschiedener Kohlenwasserstoffe, wobei sie als Bezugsaktinometer die Gasphasenphotolyse des NOCl (Quantenausbeute $\varphi = 2$) verwendeten (25, 73). Das Auftreten von Quantenausbeuten über 1 wurde damit erklärt, daß neben der Reaktionsfolge (Gl. 6)–(Gl. 9) auch die Propagationsreaktion (Gl. 12a) eine Rolle spiele:



Die Hauptschwierigkeit einer eindeutigen Bestimmung der Quantenausbeute der Photooximierung liegt darin, daß die entstehenden Oximhydrochloride sich wegen ihrer geringen Löslichkeit sofort unter Trübung der Lösung ausscheiden und zu einer Verfälschung der optischen Messungen führen können. Inwieweit man sich zur Beseitigung der Trübung mit dem Zusatz polarer Lösungsvermittler behelfen kann, ist noch nicht systematisch untersucht worden. Einmal gibt es kaum Lösungsmittel, die sich gegenüber den Bedingungen der Photooximierung völlig inert verhalten und zum anderen haben *E. V. Genkina et al.* (50) gezeigt, daß polare Substanzen mit NOCl Molekül-Komplexe bilden, die die Lichtabsorption und wahrscheinlich auch die photochemische Aktivität des Nitrosylchlorids verändern.

2.2. Die Alkylradikal-Bildung

Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden durch Chlorradikale sehr schnell zu Alkylradikalen dehydriert (allg. Lit. 146, 162).



Es steckt deshalb keine besondere Willkür in der Annahme, daß auch bei der Photonitrosierung intermediär Alkylradikale auftreten, wenn NOCl in Gegenwart von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch die Ein-

wirkung von Licht in NO- und Cl-Radikale gespalten wird (Gl. 6). Diese Hypothese hat zu der stark vereinfachenden Vorstellung geführt, daß es bei der Photonitrosierung letzten Endes nur darauf ankomme, in Gegenwart von NO• Alkylradikale zu erzeugen. Man hat deshalb versucht, die verschiedensten Methoden der Radikalbildung mit der Nitrosierung zu verknüpfen.

So wurde beispielsweise vorgeschlagen, Kohlenwasserstoffe, Metallalkyle oder Alkylenoxide in Gegenwart von NO• durch thermische oder photochemische Aktivierung in Radikale zu spalten, um so Nitroverbindungen zu erhalten (43, 120). Auch die ionisierende Bestrahlung von Cycloalkanen in Gegenwart von NO• ist als Darstellungsverfahren für cyclische Ketoxime und Lactame beansprucht worden (96a, 145). Andere Autoren haben geprüft, ob man nicht an Stelle von Chlorradikalen auch andere elektronegative Radikale zum Beispiel Bromradikale aus der NOBr-Photolyse für die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe bei der Photooximierung einsetzen könne (87, 165). Es ist auch versucht worden, die Photooximierung mit NOCl durch Zusatz von photosensiblen Carbonylverbindungen oder Vorstufen derselben zu katalysieren (35). Hierbei wurde erwartet, daß die Vielzahl der verschiedenen elektronegativen Radikale, die bei der Photolyse der Zusätze entstehen, durch Dehydrierung des im Überschuß vorliegenden Kohlenwasserstoffs doch immer zu den gleichen Alkylradikalen führen würden, die dann mit NO• abgefangen werden könnten. Auch die Photodehydrierung von Kohlenwasserstoffen mit Benzophenon ist mit der Nitrosierung kombiniert worden (119).

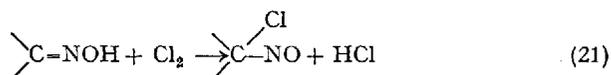
Besonders bekannt geworden sind die Versuche von E. Müller (97, 98), anstatt mit NOCl mit einem Gemisch von NO• und Cl₂ zu arbeiten. Er ging dabei von der Überlegung aus, daß bei der Photolyse des Chlormoleküls (Gl. 20) pro absorbiertes Lichtquant zwei Chlorradikale entstehen gegenüber einem Chlorradikal bei der NOCl-Spaltung (Gl. 6).



Dementsprechend könne die Quantenausbeute der Photooximierung mit einem NO•/Cl₂-Gemisch rund doppelt so hoch sein wie mit NOCl. Einen weiteren Vorteil dieser Arbeitsweise sah er in der Vermeidung der gesonderten Herstellung von NOCl.

Die Versuche zeigten jedoch, daß die Ausbeuten bei der Photooximierung mit dem NO•/Cl₂-Gemisch wesentlich niedriger liegen als mit fertigem NOCl (109). Das erscheint überraschend, weil sich NO• und Chlor beim

Mischen der Gase ja rasch zu NOCl vereinigen (Gl. 14), doch bewirkt das Einleiten der Gase in die Photooximierungslösung wahrscheinlich eine teilweise extractive Trennung der Komponenten, weil NO• im Gegensatz zu Cl₂ in Kohlenwasserstoffen nur schlecht löslich ist (159). Der dadurch bedingte, zumindest zeitweilige Überhang an Chlor in der Lösung könnte zur verstärkten Chlorierung von Cyclohexan und zur Bildung von 1,1-Chlornitrosoverbindungen (Gl. 21) führen (101) und die beobachtete Ausbeuteminderung erklären.

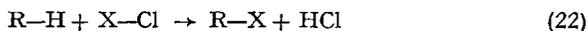


Ohne praktische Bedeutung sind auch Versuche geblieben, NOCl erst in der Photooximierungslösung aus Vorstufen wie N₂O₃ (69, 85, 137) oder Nitrosylschwefelsäure (165) mit Chlorwasserstoff zu erzeugen.

Ein weiterer Hinweis auf die intermediäre Bildung von Alkyldradikalen bei der Photooximierung mit NOCl könnte in der Empfindlichkeit der Reaktion gegen den Zusatz von NO• oder Cl₂ zum NOCl gesehen werden. So wurde von der BASF (122) bereits sehr früh geltend gemacht, daß ein Zusatz von NO• zu einer Ausbeutesteigerung führt. E. Müller (109) gibt sogar ein ausgesprochenes Ausbeutemaximum bei einem NO•: NOCl-Verhältnis von 0,25 : 1 an. Dem stellt Toyo Rayon (147) gegenüber, daß auch ein gewisser Zusatz von Cl₂ die Ausbeute verbessere. Bei der Wirkung des NO-Zusatzes könnte es sich darum handeln, mit größerer Sicherheit alle primär gebildeten Alkyldradikale unter Nitrosierung abzufangen, während der Cl₂-Zusatz über eine leicht verstärkte Bildung von Chlorradikalen auch zu einer höheren Ausbeute an Alkyldradikalen führen könnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das NOCl trotz aller Versuche, es durch die Kombination anderer Radikalbildner mit NO• zu ersetzen, seine Sonderstellung als praktisch ausschließlich angewandtes Photonitrosierungsreagens behauptet hat. Dafür ist neben seiner guten Lichtabsorption über einen breiten Spektralbereich vor allem wohl die Tatsache verantwortlich, daß hier im selben Molekül Radikalerzeuger und Radikalfänger vereinigt sind.

Einen besseren Einblick in den detaillierten Mechanismus der Photonitrosierung mit NOCl wird man wahrscheinlich dadurch gewinnen können, daß man sie systematisch mit einer Reihe anderer Substitutionsreaktionen der Paraffine (7) vergleicht, die den Reaktionsschritt der Kohlenwasserstoffdehydrierung durch Chlorradikale mit ihr gemeinsam haben. Diese Reaktionen entsprechen alle der Bruttogleichung (Gl. 22).



Je nach der Natur von X unterscheidet man im einzelnen: Die Chlorierung ($X = -Cl$) (8), die Chlorobromierung ($X = -Br$) (6, 142), die Sulfochlorierung ($X = -SO_2Cl$) (121, 9) die Sulfenchlorierung ($X = -SCl$) (112), die Carboxylierung ($X = -COCl$) (71, 72, 117), die Cyanierung ($X = -CN$) (57, 113) und die Rhodanierung ($X = -SCN$) (11, 12).

Mit ziemlicher Sicherheit kann man annehmen, daß der neue Substituent $-X$ an dem C-Atom gebunden wird, an dem die Dehydrierung erfolgt. *H. C. Brown* und *G. A. Russel* (32) konnten zeigen, daß zumindest bei der Photochlorierung in flüssiger Phase keine Isomerisierungen der intermediär auftretenden Alkylradikale stattfinden und auch kein Wasserstoffaustausch zwischen den Alkylradikalen und den Kohlenwasserstoffmolekülen erfolgt. Deshalb sollte beim Vorliegen verschiedener C-H-Bindungen im selben Molekül die Isomerenverteilung bei der Substitution bereits durch die Selektivität der Wasserstoffabspaltung bestimmt werden und die Photonitrosierung sollte zur selben Isomerenverteilung führen wie alle anderen über den gleichen Teilschritt verlaufenden Substitutionsreaktionen. Zur Zeit liegt allerdings für die meisten dieser Reaktionen noch zu wenig Versuchsmaterial vor, um prüfen zu können, inwieweit diese Erwartung jeweils erfüllt wird und wo sich charakteristische Unterschiede abzeichnen. Der Vergleich wird auch dadurch erschwert, daß die Selektivität des angreifenden Chloratoms bereits durch eine lockere Komplexbildung mit dem Lösungsmittel oder sonstigen radikalaffinen Partnern in der Lösung stark verändert werden kann (130, 131) und man es deshalb nur selten mit „freien“ Chlorradikalen zu tun hat. Trotzdem werden genaue Analysen der Isomerenverteilung in Abhängigkeit von den verschiedenen Reaktionsparametern am schnellsten Klarheit über die Natur des wasserstoffabstrahierenden Agens bei der Photonitrosierung schaffen.

Vergleicht man die bisherigen Ergebnisse zur Isomerenbildung bei der Photooximierung mit denjenigen der bereits gut untersuchten Chlorierung, so ergibt sich folgendes Bild: Bei der Radikalchlorierung werden alle C-H-Bindungen angegriffen und zwar um so schneller, je geringer ihre Dissoziationsenergie ist. Unter Bedingungen, die denen der Photonitrosierung nahe kommen (Flüssigphasenchlorierung bei 30°C), verhalten sich die relativen Reaktivitäten von primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatomen gegenüber dem Angriff von Chlorradikalen wie 1 : 3,3 : 4,4 (8). Bei der Photonitrosierung gesättigter Kohlenwasserstoffe scheinen dagegen ausschließlich sekundäre Wasserstoffatome substituiert zu werden. So sollen nach *Deschamps* et al. (38) selbst beim 2,4-Dimethylpentan und beim 2,2,4-Trimethylpentan nur jeweils das eine sekundäre C-Atom photooximiert werden. Bei n-Alkanen mit mehreren CH_2 -Gruppen erhält man die isomeren Ketoxime in statistischer Ver-

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

teilung. Bei chloresubstituierten Alkanen mit mehreren CH₂-Gruppen erfolgt die Photooximierung bevorzugt an demjenigen sek. C-Atom, das am weitesten von dem Chloratom entfernt ist. Die folgende Tabelle zeigt die Isomerenverteilung bei der Photooximierung von 1-Chloralkanen.

Tabelle 1. Photooximierung von 1-Cl-Alkanen (38)

Substrat	gebildetes Ketoxim	Anteil [%]
1-Cl-Butan	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	100
1-Cl-Pentan	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	93
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	7
1-Cl-Hexan	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	83,5
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	16,5
1-Cl-Heptan	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	65,5
	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{NOH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	34,5

Dieser Einfluß des Chloratoms findet sich qualitativ auch bei der Zweitchlorierung von Alkanen, doch ist er dort längst nicht so stark ausgeprägt (48, 132). So geben L. Horner und L. Schläfer (63) für die thermische Chlorierung von 1-Chlor-n-hexan bei 80°C folgende Anteile für die entstehenden isomeren Dichloride an: 1,1-Dichlor-n-hexan: 3,0%, 1,2-Dichlor-n-hexan: 8,3%, 1,3-Dichlor-n-hexan 19,3%, 1,4-Dichlor-n-hexan: 27,3%, 1,5-Dichlor-n-hexan: 27,8% und 1,6-Dichlor-n-hexan: 14,3%.

Ähnlichkeiten bestehen auch zwischen der Photooximierung und der Photochlorierung der mittleren Ringe. Für die Cycloalkane von Cyclohexan bis Cyclododecan wurden von E. Müller und Mitarbeitern (109)

gleichmäßig gute Ausbeuten gefunden. Bei Cyclopentan und Cyclobutan fiel die Ausbeute stark ab und Cyclopropan ließ sich ebensowenig photooximieren wie chlorieren. Auch kompetitive Photooximierungsversuche zeigten eine einheitliche Reaktivität der mittleren Ringe. Dies entspricht Chlorierungsversuchen von *G. A. Russell* (131), wonach sich die Reaktivitäten von $C_8H_{16} : C_7H_{14} : C_6H_{12} : C_5H_{10}$ gegenüber Chloratomen wie 1,6 : 1,1 : 1,0 : 1,0 verhalten.

Auch die Lösungsmittelabhängigkeit von Photonitrosierung und Photochlorierung könnte nach Befunden beim Adamantan gleichsinnig sein. Hier fanden *W. G. Smith* und *H. D. Williams* (141) bei der Photochlorierung, daß sich das Bildungsverhältnis von 1-Chlor-adamantan (tert. Chlorid) zu 2-Chloradamantan (sek. Chlorid) mit dem Lösungsmittel charakteristisch ändert, und zwar steigt es beim Übergang von CCl_4 zu C_6H_6 zu CS_2 von 0,63 auf 1,17 auf 2,1. Dieser Gang entspricht der von *G. A. Russell* (131) entdeckten Selektivitätserhöhung des Chloratoms durch Komplexbildung mit dem Lösungsmittel und könnte ebenso der Grund dafür sein, daß *E. Müller* und *G. Fiedler* (110) bei der Photooximierung von Adamantan einen Ausbeuterückgang von 63 % auf 27 % fanden, wenn sie statt in CCl_4 in C_6H_6 arbeiteten.

Beim Bicyclo-(2,2,1)-heptan (Norbornan) bildet sich nach *E. Müller* und *G. Fiedler* (110) als einziges Photooximierungsprodukt das Norcampheroxim. Das isomere Norbornanon-7-oxim tritt mit Sicherheit nicht auf. Ganz analog wurden von *E. C. Kooyman* und *G. C. Vegter* (74) bei der Photochlorierung 92–98 % 2-Norbornylchlorid und nur 2–3 % 7-Norbornylchlorid gefunden. Die Bildung von tertiären Chloriden ließ sich nicht nachweisen. Es liegt nahe, in beiden Fällen die starke Zunahme der Winkelspannung bei der Bildung des 7- bzw. 1-Norbornylradikals für die geringe Reaktivität der 7- und 1-Stellung verantwortlich zu machen.

Ohne Analogie zur radikalischen Chlorierung (52) scheint jedoch bei der Photooximierung des trans-Dekahydronaphthalins nach Vermutungen von *E. Müller* und *U. Heuschkel* (106) eine intermediäre Radikalumlagerung stattzufinden. Hier entstehen bei der Einwirkung von Chlor, $NO\bullet$ und HCl in Gegenwart von Licht etwa gleiche Mengen trans- α -Dekalon-oxim und cis- β -Dekalonoxim neben sehr wenig trans- β -Dekalon-oxim. Es wurde ausgeschlossen, daß während der Reaktion eine Isomerisierung von trans-Dekahydronaphthalin zu cis-Dekahydronaphthalin stattfindet und gezeigt, daß auch die Umwandlung von sekundären Bisnitroverbindungen des Dekahydronaphthalins in die entsprechenden Dekalon-oxime unter den Versuchsbedingungen stets unter Beibehaltung der Konfiguration des Dekahydronaphthalingerüsts erfolgt (105). Da auch das 9-Nitroso-dekahydronaphthalin unter diesen Be-

dingungen kein Dekalnoxim liefert, nehmen die Autoren an, daß die sterische Umlagerung des Dekahydronaphthalinsystems aus der trans- in die cis-Form auf der Radikalstufe stattfindet. Sie vermuten, daß sich ein primär gebildetes Dekahydronaphthyl-9-Radikal durch Wanderung eines H-Atoms aus einer axialen 3-Stellung in die 9-Stellung zu einem cis-Dekahydronaphthyl-3-Radikal isomerisiert und zum cis- β -Dekalnoxim weiterreagiert. Überraschenderweise ändert sich das Bildungsverhältnis von trans- α -Dekalnoxim zu cis- β -Dekalnoxim auch mit der Stickoxidkonzentration, so daß bei hohen NO-Konzentrationen weniger trans- und mehr cis-Isomeres gefunden wird, während die Gesamtausbeute gleichzeitig zurückgeht. Cis-Dekahydronaphthalin liefert unter denselben Bedingungen bei sehr viel besseren Ausbeuten hauptsächlich cis- β -Dekalnoxim neben wenig cis- α -Dekalnoxim aber keine Oxime der trans-Reihe*.

Weitere Hinweise auf den Einfluß sterischer und elektronischer Effekte bei der Photooximierung lassen sich den in Abschn. 5 zusammengestellten Beispielen der präparativen Anwendung der Photooximierung entnehmen.

2.3. Die Nitrosierung

Die bei der Photonitrosierung intermediär auftretenden Alkylradikale werden von NO \bullet unter Nitrosierung abgefangen.

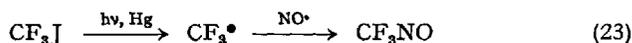


Auch dieser Teilschritt ist bereits unabhängig von der Photooximierung schon lange bekannt.

Die ersten Umsetzungen von Radikalen mit NO \bullet zu Nitroverbindungen wurden 1911 beim Triphenylmethyl (136) und Diphenylstickstoff (166) gefunden. Sie wurden bereits damals darauf zurückgeführt, daß das NO \bullet wegen seiner ungeraden Elektronenzahl selbst Radikalcharakter besitze und deshalb der Kombination mit anderen Radikalen leicht zugänglich sei. Später stellten C. N. Hinshelwood und Mitarbeiter (143) fest, daß viele thermische und photochemische Zersetzungsreaktionen in der Gasphase, für die man bereits einen Kettenmechanismus über freie Radikale annahm, durch Spuren NO \bullet wirkungsvoll inhibiert wurden. Dabei zeigte die Tatsache, daß das NO \bullet bereits in so geringen Konzentrationen wirksam war, daß seine Reaktion mit den intermediär auftretenden Radikalen sehr schnell verlaufen mußte. Für die Reaktion von NO \bullet mit Methylradikalen wurde beispielsweise ein sterischer Faktor von

* Weitere Untersuchungen zur Klärung der komplexen Verhältnisse in diesem System sind noch im Gange (Privatmitteilung von Herrn Professor E. Müller).

$1,5 \cdot 10^{-4}$ (44) und eine Aktivierungsenergie von 6,5 kcal (46) gefunden. Durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in An- und Abwesenheit von $\text{NO}\bullet$ ließ sich in vielen reaktionskinetischen Untersuchungen der Anteil radikalischer Teilreaktionen und ihre mittlere Kettenlänge direkt bestimmen. So rückte das $\text{NO}\bullet$ sehr schnell zu einem wertvollen Nachweis- und Abfangreagens für freie Radikale auf, obwohl die hierbei entstehenden Nitrosoverbindungen außer in den klassischen Fällen des Triphenylmethyls und des Diphenylstickstoffs niemals selbst, sondern nur indirekt in Form von Folgeprodukten nachgewiesen werden konnten. Erst 1953 gelang es *R. N. Haszeldine* (60) und *J. Banus* (76) nahezu gleichzeitig, bei der Belichtung von Perfluoralkyljodiden in Gegenwart von $\text{NO}\bullet$ die monomeren Nitrosoverbindungen zu isolieren (Gl. 23).

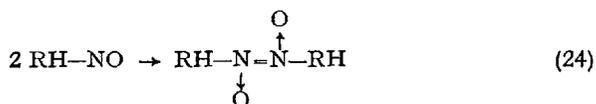


Über Versuche, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse für eine präparative Methode zur Darstellung von Nitrosoverbindungen aus Kohlenwasserstoffen auszunützen, wurde 1954 von *E. Müller* und *H. Metzger* (700) berichtet. Diese Autoren waren von der Überlegung ausgegangen, durch Belichtung von Chlor in der Lösung eines Kohlenwasserstoffs freie Alkylradikale zu erzeugen und diese durch Umsetzung mit $\text{NO}\bullet$ in Nitrosoverbindungen zu überführen. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß die Schwierigkeit hierbei nicht so sehr im Erzeugen und Abfangen der Radikale lag, sondern darin, die Weiterreaktion der gebildeten Nitrosoverbindungen zu verhindern. So lieferten die ersten Versuche mit einem $\text{NO}\bullet/\text{Cl}_2$ -Gemisch im molaren Verhältnis von 2 : 1 statt der erhofften Nitrosoverbindungen oder Oxime ausschließlich deren Folgeprodukte, die blaugefärbten geminalen Chlornitrosoverbindungen, die durch Umsetzung von Oximen oder Nitrosoverbindungen mit NOCl (Gl. 6) bzw. Chlor (107, 103) entstehen können und die bereits bei den Photooximierungsversuchen von *Lynn* als Neben- und Folgeprodukte angefallen waren (Gl. 93).

Eine erste Möglichkeit zur Eindämmung dieser Weiterreaktion bei der Photooximierung wurde von *Naylor* und *Anderson* (114) in der Verwendung tiefer Arbeitstemperaturen und niedriger stationärer NOCl -Konzentrationen aufgezeigt. Auf diese Weise konnte Cyclohexanonoxim in einer Ausbeute von mindestens 71 % bezogen auf NOCl erhalten werden.

E. Müller und *H. Metzger* (90, 102) schlugen einen anderen Weg ein, indem sie systematisch das $\text{NO}\bullet : \text{Cl}_2$ -Verhältnis im Begasungsgemisch erhöhten. Dabei ging die Bildung der gem.-Chlornitrosoverbindungen zurück, doch erhielten sie nun überraschenderweise nicht wie *Naylor* und *Anderson* Oxime, sondern deren Vorstufen, die noch nicht umgelagerten Nitrosoverbindungen in der Form ihrer Dimeren (56, 70, 78, 79). An die

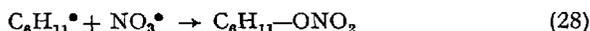
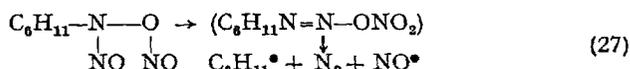
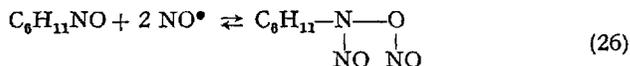
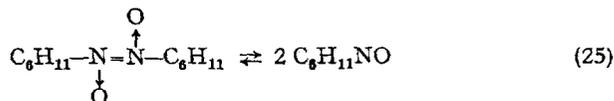
Nitrosierungsreaktion (Gl. 8) hatte sich in diesem Fall statt der Nitroso-Oxim-Umlagerung (Gl. 9) die Dimerisation (Gl. 24) angeschlossen.



L. G. Donaruma (41) führte dies darauf zurück, daß der bei der Photooximierung anfallende Chlorwasserstoff als Katalysator für die Nitroso-Oxim-Umlagerung notwendig sei (26, 103). In den Versuchen mit überschüssigem $\text{NO}\cdot$ sei er jedoch laufend ausgetragen worden, ehe er seine katalytische Wirkung habe entfalten können. Deshalb sei es zu einer Anhäufung der Bisnitrosoverbindung gekommen. Zum Beweis dieser Hypothese führte er die Photooximierung von Cyclohexan mit NOCl unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff durch und erhielt hierbei als Hauptprodukt die Bisnitrosoverbindung neben wenig Oximhydrochlorid. In weiteren Versuchen zu dieser Frage zeigten *E. Müller* und *G. Schmid* (107) mit Gasgemischen von NOCl und $\text{NO}\cdot$ (mit $\text{NO}\cdot$ in mehrfachem molarem Überschuß), daß sie auch hier die Oximbildung vollständig unterdrücken konnten. Sie wiesen jedoch darauf hin, daß für diese vollständige Blockierung der Oximbildung nicht allein die Entfernung des Chlorwasserstoffs durch den Gasstrom des überschüssigen $\text{NO}\cdot$ verantwortlich sei, sondern daß hier zusätzlich die Reaktion von $\text{NO}\cdot$ mit der Nitrosoverbindung einen wesentlichen Anteil habe. Erhöhten sie nämlich das Begasungsverhältnis $\text{NOCl} : \text{NO}\cdot$ über den optimalen Wert von 2 : 6, so stieg die Menge der Nebenprodukte, Cyclohexylnitrit, -nitrat und Nitrocyclohexan stark an.

Für diese Möglichkeit der Weiterreaktion der Nitrosoverbindungen mit $\text{NO}\cdot$ lagen bereits Hinweise in der Literatur vor. *E. Bamberger* (13) hatte schon im Jahre 1897 durch Einleiten von $\text{NO}\cdot$ in eine Lösung von Nitrosobenzol Benzoldiazoniumnitrat gewonnen. Für aliphatische Nitrosoverbindungen hatten *J. F. Brown* (33), *L. G. Donaruma* und *D. J. Carmody* (40) sowie *L. Batt* und *B. G. Gowenlock* (20) als ersten Schritt der Reaktion mit $\text{NO}\cdot$ die Bildung eines N-Alkyl-N-nitroso-hydroxylaminnitrits postuliert, das sich zu einem instabilen Diazoniumnitrat umlagert. Dessen Zerfallsprodukte würden dann in Folgereaktionen erst zu den isolierbaren Endprodukten führen. So hatten *L. G. Donaruma* und *D. J. Carmody* (40) bei der Umsetzung von Bisnitrosocyclohexan mit $\text{NO}\cdot$ als

Hauptprodukte Cyclohexylnitrat und Nitrocyclohexan im Verhältnis 3 : 1 gefunden und auf Grund kinetischer und spektroskopischer Befunde folgenden Mechanismus formuliert:



Diesem Mechanismus entsprach auch der Befund von *E. Müller* und *G. Schmid* (108), daß bei der Bestrahlung von Cyclohexan mit schnellen Elektronen in Gegenwart von NO^\bullet und in Abwesenheit von HCl etwa gleiche Mengen an Bisnitrosocyclohexan und an Nebenprodukten, vor allem Nitrocyclohexan und Cyclohexylnitrat, gebildet werden. Bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff soll die Reaktion mit bis zu 94%iger Ausbeute im Sinne der Oximbildung ablaufen. Unterstellte man, daß bei der Bestrahlung von Cyclohexan mit ionisierenden Strahlen primär Cyclohexylradikale entstehen (34, 39, 140, 168), die im NO^\bullet abgefangen werden, so war auch durch diese Versuche deutlich gemacht worden, daß die monomere Nitrosoverbindung der Verzweigungspunkt ist, von dem aus die Reaktion je nach den sonstigen Reaktionsbedingungen in die Richtung der gem. Chlornitrosoverbindungen, Oxime, Bisnitrosoverbindungen oder Alkylnitrate und Nitroverbindungen führt (90).

Ein quantitativer Vergleich der Geschwindigkeiten für die Dimerisation des Nitrosocyclohexans und für seine Reaktion mit NO^\bullet wurde von *E. J. Burrell* (34) durchgeführt. Durch 6-MeV-Pulse eines Linearbeschleunigers erzeugte er in einer Lösung von NO^\bullet in Cyclohexan Nitrosocyclohexan und fand, daß bereits durch einen 10- bis 100fachen Überschuß von NO^\bullet über die Nitrosoverbindung die Dimerisation vollständig unterdrückt wurde und nur noch die Reaktion mit NO^\bullet stattfand. Diese Umsetzung wurde spektroskopisch über die Abnahme der charakteristischen

Nitroso-Absorption bei 7000 Å verfolgt. Sie verlief nach einem Zeitgesetz erster Ordnung (Halbwertszeit bei 25°C ≈ 0,2 sec) und war von der NO•-Konzentration unabhängig. Dieser Befund wurde so gedeutet, daß sich das Gleichgewicht (G. 26) sehr schnell einstellt und deshalb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Abnahme der Konzentration des Nitrosocyclohexans in der Isomerisierung des N-Cyclohexyl-N-Nitroso-hydroxylamin-nitrits zum Diazoniumsalz besteht, das sofort zerfällt (Gl. 27). Die Dimerisierungsgeschwindigkeit des Nitrosocyclohexans in Abwesenheit von NO• wurde ebenfalls spektroskopisch über die Absorption bei 7000 Å verfolgt. Das Nitrosocyclohexan wurde hierbei durch thermische Dissoziation der Bisnitrosoverbindung in Decan bei 130°C erzeugt und durch turbulente Mischung mit der 10fachen Menge eines kalten Lösungsmittels innerhalb von wenigen Millisekunden auf die gewünschte Meßtemperatur abgekühlt. Die Auswertung führte zu einer Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisation von

$$k_{24} = 10^9 \cdot e^{-7700/RT} \text{ [lit/Mol} \cdot \text{sec]},$$

für die Dissoziationskonstante des Bisnitrosocyclohexans ergab sich die Beziehung

$$K_{25} = \frac{[\text{Nitrosocyclohexan}]^2}{[\text{Bisnitrosocyclohexan}]} = 3,05 \cdot 10^{11} e^{-24800/RT} \text{ [Mol/lit]}$$

und die Halbwertszeiten der Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen betragen

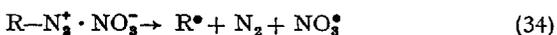
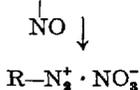
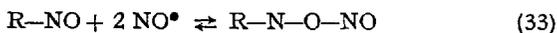
$$t_{1/2} (51^\circ\text{C}) = 13,5 \text{ sec}, \quad t_{1/2} (70^\circ\text{C}) = 0,84 \text{ sec} \quad \text{und} \quad t_{1/2} (120^\circ\text{C}) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

Ein anderer Aspekt dieses Mechanismus wurde kürzlich von *M. I. Christie* et al. (37) untersucht. Er besteht darin, daß die bei der Zersetzung des Diazoniumnitrats entstehenden Alkylradikale statt von NO₃• oder NO₂• auch von NO• wieder zur Nitrosoverbindung abgefangen werden können. Die so regenerierte Nitrosoverbindung tritt dann erneut in die Reaktion mit NO• ein und es kommt zu einem Kreisprozeß, dessen Bruttoergebnis in einer Disproportionierung des NO• besteht (Gl. 31)

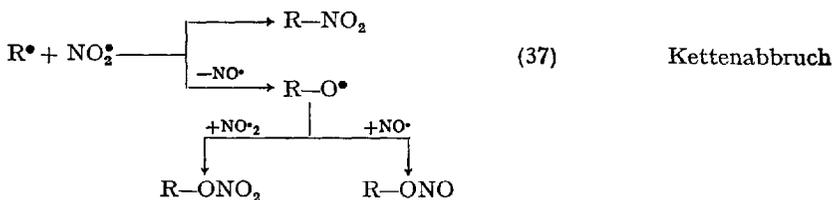


Die Autoren wiesen diese Kettenreaktion bei der Thermolyse von Bisnitrosomethan und der Photolyse von Butylnitrit in Gegenwart von NO• nach und fanden Kettenlängen von 200. Der von ihnen formulierte Mechanismus wird durch die Gl. 32–37 wiedergegeben:

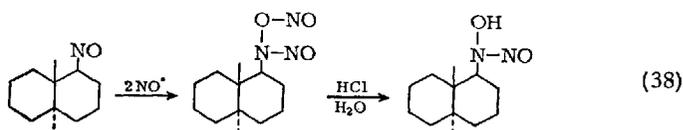
M. Pape



Kettenreaktion



Eine weitere Gruppe von Produkten, die unter den Bedingungen der Photonitrosierung entstehen können, sind die N-Alkyl-N-nitrosohydroxylamine. So beobachteten *E. Müller* und *U. Heuschkel* (106) bei der Photonitrosierung von trans-Dekahydronaphthalin das Auftreten von trans- α -N-Dekahydronaphthyl-N-nitrosohydroxylamin als Nebenprodukt. Sie führten dessen Bildung auf eine Zersetzung des analog (Gl. 33) entstandenen N-Dekahydronaphthyl-N-nitrosohydroxylamin-nitrits zurück (Gl. 38)



Einen Weg, bei dem die Hydroxylaminderivate zu Hauptprodukten der Photonitrosierung werden, haben kürzlich italienische Autoren (179) angegeben. Sie erhielten bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photohydrierung von Cyclohexan bzw. Cyclopentan in Gegenwart von NO^\bullet in der Hauptsache die entsprechenden N-Cycloalkyl-N-nitrosohydroxylamine und in geringer Menge die jeweiligen N-Cycloalkylhydroxylamine. Für den Mechanismus nehmen sie an, daß das nach den Reaktionsschritten (Gl. 39)–(Gl. 41) entstehende Nitrosocyclohexan schneller mit dem Diphenylhydroxymethylradikal als mit weiterem NO^\bullet reagiert (Gl. 42). Das gebildete Cycloalkylhydroxylamin-Radikal kann entweder

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

mit NO• zum Nitroso-hydroxylamin-Derivat (Gl. 43) weiterreagieren oder sich nochmals mit einem Diphenylhydroxymethylradikal zum N-Cycloalkyl-hydroxylamin umsetzen (Gl. 44).

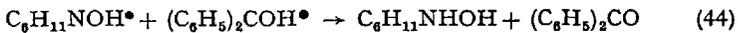
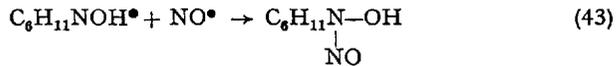
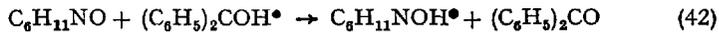
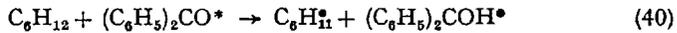
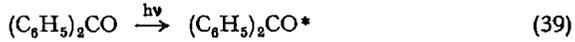
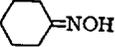
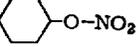
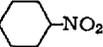
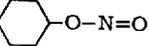
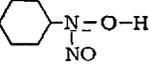
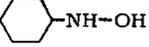
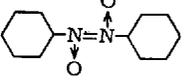


Tabelle 2. Produkte der Photonitrosierung

Verbindungstyp	Fördernde Reaktionsbedingungen	Formelbeispiel	Literatur
1. Geminale Chlornitrosoverbindungen	Überschuß an NOCl bzw. Cl ₂		(90, 93, 100)
2. Oxime	Überschuß an HCl		(1, 3, 66, 76, 85, 96, 104, 122)
3. Alkylnitrate, Nitroalkane, Alkylnitrite	Überschuß an NO•	  	(34, 40, 90, 107)
4. N-Nitroso-N-alkylhydroxylamine, N-Alkylhydroxylamine	Anwesenheit von H-Donator	 	(106, 119) ■
5. Bisnitrosoalkane	Fehlen der unter 1-4 genannten Einflüsse		(34, 41, 102, 107, 108)

Zusammenfassend werden in Tab. 2 noch einmal die bisher bei der Photonitrosierung beobachteten Produktgruppen zusammen mit den Reaktionsbedingungen aufgeführt, die ihre Bildung besonders begünstigen. Als Beispiele werden die im Falle des Cyclohexans erhaltenen Verbindungen angegeben, weil bei diesem Kohlenwasserstoff als Substrat sämtliche Reaktionsweisen verifiziert wurden.

2.4. Die Nitroso-Oxim-Umlagerung

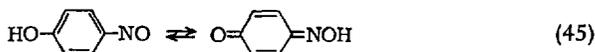
Definitionsgemäß stellt die Photooximierung einen Spezialfall der Photonitrosierung dar, bei dem die primär entstehenden Nitrosoverbindungen sofort in Oxime umgelagert werden.



Dieser letzte Teilschritt fällt bei der Photooximierung mit NOCl nicht besonders ins Auge, weil der bei der Dehydrierung nach Gleichung (Gl. 7) ohnehin anfallende Chlorwasserstoff die Nitroso-Oxim-Umlagerung so wirksam katalysiert, daß sie sich glatt an die Nitrosierung anschließt und eine Anhäufung der Nitrosoverbindung nicht beobachtet wird. Außerdem wird bei der Photooximierung meist noch zusätzlich Chlorwasserstoff eingegast, weil man schon sehr früh festgestellt hatte (1, 3, 66, 76, 85, 96, 104, 122), daß sich ein solcher Zusatz vorteilhaft auf Ausbeute und Reinheit des Oxims auswirkt. Die günstige Wirkung des Chlorwasserstoffzusatzes beruht dabei allerdings nur zum Teil auf seinem katalytischen Einfluß auf die Nitroso-Oxim-Umlagerung. Sein wesentlichster Vorteil besteht wahrscheinlich darin, daß das gebildete Oxim schneller als schwerlösliches Oxim-Hydrochlorid aus der Reaktionslösung abgeschieden und so der Weiterreaktion mit NOCl entzogen wird. Das zusätzliche Angebot von HCl ist besonders wichtig bei solchen Oximen, die, wie z.B. Cyclohexanon-oxim, mehr als ein Mol HCl zu binden vermögen.

Es ist deshalb verständlich, daß Untersuchungen zur Nitroso-Oxim-Umlagerung meist nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der normalen Photooximierung durchgeführt wurden, sondern unter Bedingungen, unter denen die monomeren Nitrosoverbindungen ohne gleichzeitige Bildung oder Anwesenheit von HCl z.B. durch thermische oder photochemische Zersetzung von Bisnitrosoverbindungen erzeugt wurden.

In der Literatur wird die Nitroso-Oxim-Umlagerung im allgemeinen als ein Fall von Keto-Enol-Tautomerie behandelt (64). Ein entsprechendes Tautomerie-Gleichgewicht wurde bisher jedoch nur bei bestimmten aromatischen Nitrosoverbindungen nachgewiesen, z.B. zwischen p-Nitrosophenol und p-Chinon-monoxim (2):



Bei den primären und sekundären aliphatischen Nitrosoverbindungen ist eine Rückbildung aus den tautomeren Oximen dagegen nicht beobachtet worden, weil diese sehr viel stabiler sind. Trotzdem erfolgt die irreversible Umwandlung der Nitrosoverbindungen in Oxime durchaus nicht so rasch, wie früher allgemein angenommen wurde (15, 139). Das geht schon daraus hervor, daß es eine ganze Reihe von Darstellungsmethoden für Bisnitrosoverbindungen über die Stufe der monomeren Nitrosoverbindungen gibt, bei denen so gut wie kein Oxim als Nebenprodukt gebildet wird (34, 41, 45, 55, 102, 107, 108).

Diese „Metastabilität“ der prim. und sek. Nitrosoverbindungen beruht im wesentlichen darauf, daß die Nitroso-Oxim-Umlagerung immer nur von der monomeren Form ausgeht, die jedoch bei Normaltemperatur kaum vorhanden ist, weil das Dissoziationsgleichgewicht der Bisnitrosoalkane ganz auf der Seite der Dimeren liegt. Es kommt hinzu, daß die Tendenz der monomeren Nitrosoverbindungen zur Dimerisation sehr viel größer ist als die zur Isomerisierung. So schlossen *B. G. Gowenlock* und *J. Trotman* (54, 55) aus der Tatsache, daß bei der Pyrolyse von tert. Butyl-nitrit oder trans-bis-Nitroso-methan kaum Formaldoxim gebildet wird und daß auch bei der unmittelbaren Umsetzung von gasförmigen Alkyl-Radikalen mit $\text{NO}\cdot$ (36) kaum Isomerisierung eintritt, daß die Aktivierungsenergie für die Nitroso-Oxim-Umlagerung in der Gasphase im Bereich von 30–40 kcal/Mol liegen müsse. Die gleichen Autoren fanden auch, daß polare Lösungsmittel, insbesondere Wasser, die Isomerisierung zum Oxim sehr beschleunigten. Dadurch konnten sie erklären, warum es in den früheren Versuchen von *Bamberger* und *Seligman* (15) nie gelungen war, bei der Oxydation von Aminen mit α -ständigem Wasserstoff mittels *Caroscher* Lösung Nitrosoalkane zu isolieren, so daß das Vorurteil ihrer schnellen Isomerisierung entstanden war.

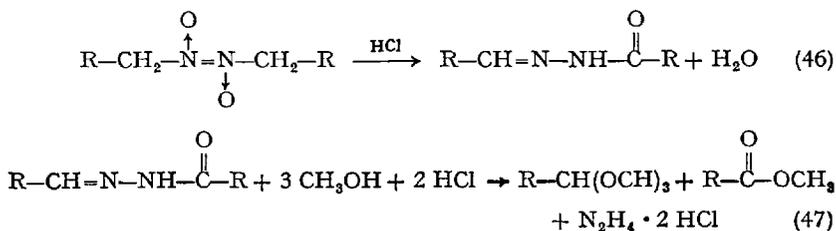
Schon sehr lange bekannt war auch die Katalyse der Nitroso-Oxim-Umlagerung durch Chlorwasserstoff. So hatten bereits *A. von Bayer* (26) und *O. Wallach* (161) gezeigt, daß Bisnitrosochloride, die durch Addition von NOCl an Olefine entstehen, durch Einleiten von Chlorwasserstoff rasch in die entsprechenden α -Chloroxime umgewandelt werden. *H. Metzger* und *E. Müller* (91) fanden, daß sich der Katalyse-Effekt des Chlorwasserstoffs erheblich verstärken läßt, wenn man die Bisnitrosoverbindung gleichzeitig mit UV-Licht einer Wellenlänge um 3000 Å bestrahlt. Da alle Bisnitrosoverbindungen in diesem Wellenlängenbereich eine starke Absorptionsbande besitzen, schlossen sie, daß hier eine Kombination von Photodissoziation des Dimeren mit der HCl -Katalyse der Nitroso-Oxim-Umlagerung des Monomeren für die Beschleunigung ver-

antwortlich sei. Die gleichen Autoren hatten schon mit *D. Fries* zusammen (103) festgestellt, daß sich die Umwandlung von sek. Bisnitrosoverbindungen in Ketoxime auch durch Behandlung mit oberflächenaktiven Stoffen wie Al_2O_3 , Silicagel oder Aktivkohle katalysieren läßt. Ferner sollen ionisierende Strahlen in Gegenwart von Chlorwasserstoff einen starken beschleunigenden Einfluß auf die Isomerisierung ausüben (108).

Von *L. G. Donaruma* (41) wurde die Wirksamkeit verschiedener Stoffe als Katalysatoren der Nitroso-Oxim-Umlagerung verglichen, indem er ihren Einfluß auf die Abnahmegeschwindigkeit der Absorption des Bisnitrosocyclohexans bei 2900 Å in Cyclohexan spektroskopisch verfolgte. Dabei erwiesen sich Cyclohexylamin und Pyridin noch als wesentlich wirksamer als Chlorwasserstoff, wobei allerdings die angewendeten Konzentrationen wegen der geringen Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Cyclohexan sehr unterschiedlich waren. Es zeigte sich auch, daß die Isomerisierung von Bisnitrosocyclohexan zu Cyclohexanonoxim in Methanol sehr viel schneller verläuft als in Cyclohexan, weil Methanol vermutlich auch als Katalysator die Umlagerung der monomeren Nitrosoverbindung beschleunigt. Weitere Versuche zur Amin-katalysierten Isomerisierung von Nitrosocyclohexan zu Cyclohexanonoxim stammen von *A. Di Giacomo* (51). Danach ist die Reaktionsgeschwindigkeit 1. Ordnung in bezug auf die Konzentration des Bisnitrosocyclohexans und 2. Ordnung in bezug auf die Aminkonzentration. Das bedeutet, daß am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt 2 Moleküle Amin und 1 Molekül der monomeren oder dimeren Nitrosoverbindung beteiligt sind. Die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Amine stieg mit zunehmender Elektronendichte am Aminstickstoff und mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels. Die Aktivierungsenergie betrug 26 kcal.

Von *W. Pritzkow* und Mitarbeitern (62) wurde kürzlich auch die Kinetik der durch HCl-katalysierten Umwandlung einer größeren Zahl von Bisnitrosoverbindungen in Dioxan ebenfalls über die Abnahme der Absorption bei 3000 Å untersucht. Die sekundären Bisnitrosoverbindungen reagieren dabei nach der 1. Ordnung, wobei die Geschwindigkeit in verdünnter Lösung ($c = 10^{-5} - 10^{-4}$ Mol/l) unabhängig von der HCl-Konzentration war. Das zeigt, daß bei entsprechend niedrigen stationären Konzentrationen an monomeren Nitrosoverbindungen ihre Umwandlung in die Oxime bereits ohne HCl-Katalyse schneller verläuft als ihre Rekombination zum Dimeren. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Dissoziation der Bisnitrosoverbindung. Bei höheren Konzentrationen an Bisnitrosoverbindung, d. h. größerer Bildungsgeschwindigkeit und höherer stationärer Konzentration des Monomeren ist die Anwesenheit von HCl nötig, um die Umlagerung ins Oxim zu beschleunigen und die Dimerisation zu unterdrücken.

Anders liegen die Verhältnisse bei den primären Bisnitrosoverbindungen. Hier kann bei Anwesenheit von HCl statt der Nitroso-Oxim-Umwandlung eine disproportionierende Umlagerung der Bisnitrosoverbindung eintreten, die zu Hydrazin führt (30, 86). In diesem Fall fanden *Pritz-kow* und Mitarbeiter (62), daß die Reaktion nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung verläuft und dem Produkt der Konzentrationen von Bisnitrosoverbindung und Chlorwasserstoff proportional ist. Bei anschließender Methanolyse liefert die Reaktionslösung Hydrazindihydrochlorid sowie die Dimethylacetale und Dimethylester der von den Alkylresten der Bisnitrosoverbindung abgeleiteten Aldehyde und Carbonsäuren. Der Bruttovorgang wird am besten durch die Gleichungen (Gl. 46) und (Gl. 47) wiedergegeben.



Bei der Photooximierung ist die Bildung von Hydrazin oder seinen Derivaten bisher allerdings nicht beobachtet worden. So werden aus Toluol Benzaldoxim (82) bzw. dessen Folgeprodukte (100) und aus p-Toluylsäure die entsprechende p-Oximinomethyl-benzoesäure (152) erhalten. Dies spricht dafür, daß die Nitroso-oxim-Umlagerung auf der Stufe der monomeren Nitrosoverbindung so schnell verläuft, daß es gar nicht zur Bildung der Dimeren und ihrer möglichen Weiterreaktion kommt.

3. Die Nebenreaktionen der Photooximierung

Bei den Nebenreaktionen der Photooximierung unterscheidet man zweckmäßigerweise zwei Gruppen:

- a) Konkurrenzreaktionen der Oximbildung, und
- b) Folgereaktionen des gebildeten Oxims unter den Bedingungen der Photooximierung.

Die wichtigsten Konkurrenzreaktionen sind die Chlorierung des Kohlenwasserstoffs und in ihrem Gefolge, die weitere Photooximierung und -chlorierung des gebildeten Chlorkohlenwasserstoffs. Bei den Folgereaktionen, die anteilmäßig viel geringer gehalten werden können, spielt die Umsetzung des Oxims mit NOCl die größte Rolle.

3.1. Konkurrenzreaktionen

Über das Verhältnis von Oximierung und Chlorierung bei der Photooximierung mit NOCl liegen wenig quantitative Daten vor. Nach Angaben von Toyo Rayon (157) entstehen auf 100 Mol Cycloalkanoxim 5–10 Mol Chlorcycloalkan. Dieser Bildungsprozentsatz ändert sich je nach der Konzentration des NOCl und der Temperatur der Reaktionslösung. Er ist jedoch unabhängig von der Lichtintensität, der Stärke und Art der Lichtquelle sowie der Größe oder Form der Reaktionsapparatur. Er wird auch nicht dadurch beeinflusst, daß man den cyclischen Kohlenwasserstoff durch Lösungsmittel wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff verdünnt.

Das gebildete Chlorcycloalkan reichert sich in der Reaktionslösung an und wird nun seinerseits ebenfalls photooximiert und -chloriert. Im ersten Fall entstehen chloresubstituierte Oxime, im zweiten Dichlorcycloalkane. Die substituierten Oxime scheiden sich mit dem normalen Oxim zusammen ab, während die in der Lösung des Kohlenwasserstoffs verbleibenden Dichlorcycloalkane wiederum entweder photooximiert und ausgeschleust oder weiterchloriert werden. Ein stationärer Spiegel an Nebenprodukten stellt sich in der Reaktionslösung der Photooximierung erst ein, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der primären Nebenprodukte durch ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in mit dem Oxim abtrennbare Substanzen aufgewogen wird. Eine genaue Verfolgung des Aufbaus der einzelnen Nebenprodukte in der Reaktionslösung wird dadurch erschwert, daß die chloresubstituierten Oxime unter den Reaktionsbedingungen wenig stabil sind und zu einer Reihe von Dunkelreaktionen neigen. So wurden bei der Photooximierung von Chlorcyclohexan sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten. *Deschamps* et al. (38) gewannen nur schwarze, teerige Öle, aus denen sich keine definierten Produkte isolieren ließen. Auch *E. Müller* und *M. Salamon* (111) erhielten nur ein zähes braunes Öl, das beim Versuch der Reinigung im Ölpumpenvakuum verharzte. Durch Verseifung ließen sich aus dem Oximgemisch Cyclohexen-(1)-on-(3) und 4-Chlorcyclohexanon gewinnen. Demgegenüber gibt Toyo Rayon in einer Patentschrift (150) an, daß Chlorcyclohexan sich gut photooximieren lasse und daß man durch Umlagerung des anfallenden Oxim-Hydrochlorid-Öls mit konz. Schwefelsäure ein Gemisch von α,β - und γ -Chlor- ϵ -caprolactam erhalte.

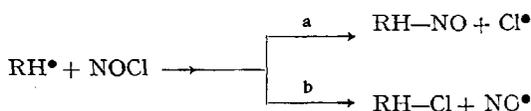
Bemerkenswert ist, daß die Chlorierung zur Hauptreaktion wird, wenn man versucht, das Licht bei der Photooximierung mit NOCl durch ionisierende Strahlen zu ersetzen. Tab. 3 gibt die Ergebnisse der Co^{60} -Bestrahlung von Cyclohexan in Gegenwart von NOCl wieder, die von *Hills* und *Johnson* (61) erzielt wurden.

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

Tabelle 3. *Produkte der Co⁶⁰-Bestrahlung von Cyclohexan in Gegenwart von NOCl (61)*

Substanz	relative Ausbeute (bez. auf Cyclohexanonoxim = 1)
Chlorcyclohexan	63
Cyclohexanon	8
Adipinsäure	2
Cyclohexanonoxim	1

Selbst wenn man annimmt, daß Cyclohexanon und Adipinsäure erst als Folgeprodukte des Oxims entstanden sind und deshalb der Oximausbeute zugerechnet werden müßten, überwiegt die Chlorierung noch um ein Vielfaches. Die Autoren sind in der Diskussion auf dieses Umklappen der Oximierung in die Chlorierung nicht besonders eingegangen, doch wenn man unterstellt, daß die ionisierende Bestrahlung von Cyclohexan primär Cyclohexylradikale liefert (34, 39, 140, 168), dann liegt es nahe, deren Reaktion mit NOCl für die Bildung des Chlorcyclohexans verantwortlich zu machen (Gl. 12b).



Wenn aber die Cyclohexylradikale hier von NOCl unter Chlorierung abgefangen werden, ist nicht ohne weiteres zu verstehen, wie sie bei der Photooximierung diesem Schicksal entgehen können. Hier ist ja die Konzentration von NOCl immer sehr viel größer als die stationäre Konzentration der intermediär auftretenden NO•-Radikale. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz könnte darin bestehen, daß sich die photochemische Spaltung der einzelnen NOCl-Moleküle bei der Photooximierung jeweils in einem Käfig von Kohlenwasserstoff- und Lösungsmittelmolekülen abspielt. Möglicherweise reagieren die in einem solchen „Mikrovolumen“ paarweise entstehenden Cl•- und NO•-Radikale nacheinander mit demselben Kohlenwasserstoffmolekül bzw. -radikal, ehe sie auseinanderdiffundieren können. Nur diejenigen Cyclohexylradikale, die dem Käfig entkommen, ehe sie mit dem NO-Radikal im selben Käfig reagiert haben, werden von NOCl unter Chlorierung abgefangen. Eine solche Hypothese wurde bereits von russischen Autoren (3) aufgestellt. Ihre Begründung, daß die Photooximierung andernfalls als Kettenreaktion ablaufen müsse, ist allerdings noch nicht hinreichend zwingend. Sie setzt nämlich voraus, daß die Reaktion von Cyclohexylradikalen mit

NOCl im Sinne von Gleichung (Gl. 12a), d. h. unter Regenerierung eines für die Kettenfortpflanzung notwendigen Chloratoms ablaufen würde und nicht im Sinne der Chlorierung und Freisetzung eines NO-Radikals, das keine neue Kette starten kann (Gl. 12b). Für diese Annahme gibt es aber noch keinen überzeugenden Beweis.

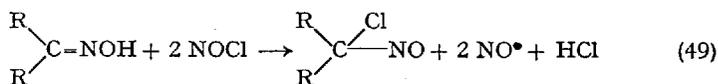
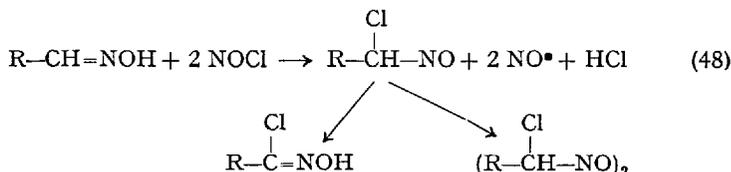
3.2. Folgereaktionen des Oxims unter den Bedingungen der Photooximierung

Die Sekundärprodukte der Photooximierung leiten sich im wesentlichen aus der Umsetzung des gebildeten Oxims mit NOCl ab. Für die praktische Durchführung der Photooximierung war es wichtig, daß man diese Reaktion durch einige relativ einfache Maßnahmen weitgehend zurückdrängen kann. Insbesondere sind dies die Einhaltung niedriger Arbeitstemperaturen von 10 bis 20°C und geringer Konzentrationen an Oxim und NOCl in der Reaktionslösung sowie die laufende Sättigung des Systems mit Chlorwasserstoff. Während die Zweckmäßigkeit der ersten drei Maßnahmen unmittelbar einsichtig ist, gibt es für den starken Einfluß des Chlorwasserstoffs immer noch keine erschöpfende Erklärung (104). Möglicherweise wird über die verbesserte Abscheidung des Oxims als Hydrochlorid hinaus auch das noch in der Lösung verbleibende Oxim durch die Addition von bis zu 2 Mol HCl so passiviert, daß es dem NOCl keinen Angriffspunkt mehr bietet (3, 68, 109, 133).

Da man die Bildung von Sekundärprodukten auf diese Weise zwar zurückdrängen aber nicht völlig unterdrücken kann, ist ihre genaue Kenntnis zumindest dann wichtig, wenn es darum geht, auf dem Wege der Photooximierung ein besonders reines Oxim bzw. aus diesem ein besonders reines Lactam zu erzeugen, wie es beispielsweise für die Herstellung synthetischer Fasern verlangt wird. Denn nur dann kann man die Aufarbeitung und Reinigung optimal auf die Beseitigung dieser Nebenprodukte ausrichten. Eine systematische Untersuchung aller möglichen Folgereaktionen des Oxims und seiner Sekundärprodukte unter den Bedingungen der Photooximierung ist bisher jedoch nicht bekannt geworden. Es gibt aber unabhängig von der Photooximierung verschiedene Untersuchungen über das Verhalten von Oximen gegenüber nitrosierenden Agenzien und man kann damit rechnen, daß einige der dort beobachteten Reaktionen auch unter den Bedingungen der Photooximierung stattfinden und für das Auftreten der gefundenen Nebenprodukte, vor allem der gem. Chlornitrosoverbindungen, Alkylnitrate, Nitro- und Carbonylverbindungen verantwortlich sind.

So entstehen nach den Arbeiten von *H. Rheinboldt* und Mitarbeitern (123–127) bei der Umsetzung von Aldoximen mit NOCl primär gemi-

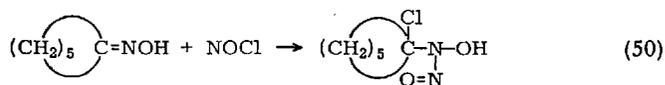
nale Chlornitrosoverbindungen, die in der aromatischen Reihe meist wenig beständig sind und sich in die Hydroxamsäurechloride umlagern, während die entsprechenden aliphatischen Verbindungen haltbarer sind und in bimolekularer Form leicht isoliert werden können (Gl. 48). Bei der Umsetzung von Ketoximen mit NOCl bilden sich stabile monomere geminale Chlornitrosoverbindungen (Gl. 49).

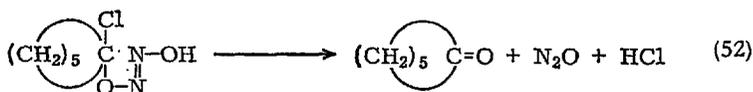
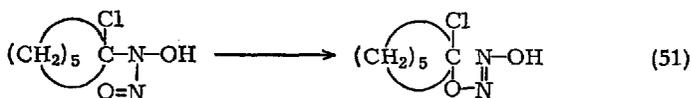


In Übereinstimmung damit fanden auch *E. Müller* und *H. Metzger* (100) bei der Photooximierung von Toluol mit einem NO•/Cl₂-Gemisch von 2:1 Diphenylfuroxan, das sicherlich über die Stufe des Benzhydroxamsäurechlorids entstanden ist.

Die wahrscheinlichsten Folgereaktionen der blauen gem. Chlornitrosoverbindungen unter den Bedingungen der Photooximierung sind ihre Lichtzersetzung und ihre Reaktion mit NO•. Die Lichtzersetzung führt in Abwesenheit von Sauerstoff in einer noch wenig aufgeklärten Reaktion zu braunschwarzen Harzen, aus denen sich u. a. bis zu 20% Oxim gewinnen lassen (59, 93, 94, 95, 101). Die Reaktion mit NO• verläuft wahrscheinlich analog der der unsubstituierten Nitrosoverbindungen (vgl. Gl. 26–30). Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings der, daß sich die gem. Chlornitrosoverbindungen dem Angriff des NO• nicht durch Dimerisation entziehen können, weil das Dissoziationsgleichgewicht ganz auf der Seite der Monomeren liegt. So fand *E. J. Burrell* (34) beim 1,1-Chlornitrosocyclohexan, daß die Reaktion mit NO• selbst bei –80°C noch schnell abließ, wobei sich wahrscheinlich 1-Chlor-cyclohexylnitrat bildete.

Neben der Bildung der Chlornitrosoverbindungen, die im Falle des Cyclohexanonoxims mit einer Ausbeute von 60% erfolgt (126), kann bei der Umsetzung der Oxime mit NOCl aber auch eine Oximspaltung eintreten. Hierfür wurde von *Hills* und *Johnson* (61) auf Grund von Analogien folgender Mechanismus vorgeschlagen:

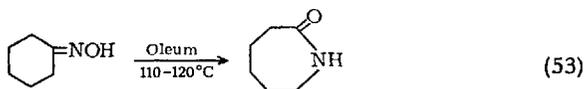




Mit dieser Vorstellung befinden sich auch die Ergebnisse bei der Umsetzung von Phenylglyoxal-aldoxim mit NOCl (83) und der Oximspaltung mit HNO₂ (167) in Einklang.

4. Technische Aspekte der Photooximierung

Wirtschaftlich ist die Photooximierung in erster Linie für die Herstellung von Caprolactam interessant. Deshalb wird bei der technischen Durchführung das primär anfallende Cyclohexanonoxim gar nicht isoliert, sondern laufend als „Oxim-Hydrochlorid-Öl“ oder durch Schwefelsäureextraktion abgetrennt und unter Zusatz von Oleum zu Caprolactam umgelagert.



Ein gewisses praktisches Interesse besitzt auch die Photooximierung von Cyclododecan, weil sich das auf diese Weise leicht zugängliche Laurinlactam bzw. das daraus darstellbare Polyamid (Nylon 12), einen Markt für bestimmte Anwendungsgebiete (Formteile, Folien, Wirbelsintern) zu erobern scheint (129).

Von Toyo Rayon (158) wurde kürzlich das folgende Fließschema für eine technische Anlage zur Herstellung von Caprolactam via Photooximierung angegeben (Abb. 2).

Nach diesem Verfahren soll Toyo Rayon bereits 53 t Caprolactam pro Tag herstellen und eine Erhöhung dieser Kapazität auf 120 Tatro vorbereiten.

Die besonderen Vorteile eines Lactamverfahrens auf der Basis der Photooximierung liegen vor allem in der geringeren Stufenzahl, der in den meisten Fällen besseren Stoffausbeute und darin, daß NOCl als Stickstoffquelle billiger ist als das für die über Cyclohexanon laufenden Verfahren notwendige Hydroxylamin.

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

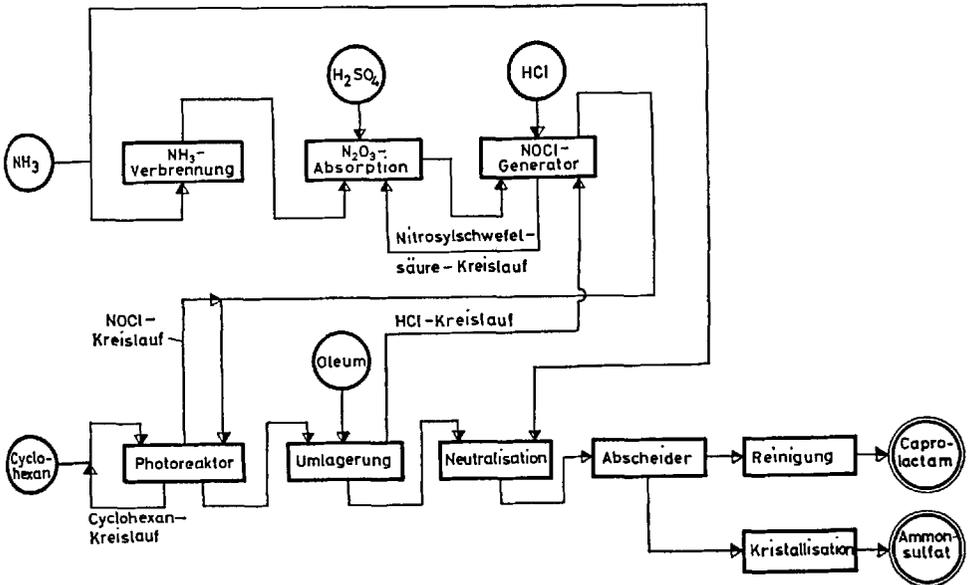


Abb. 2. Fließschema des PNC-Verfahrens
(Photo-Nitrosation of Cyclohexane)

Die Hauptschwierigkeiten des Photooximierungsverfahrens bestehen auf der anderen Seite in dem hohen Strombedarf für die Lampen, der Vermeidung von Lampenbelägen und der Bildung von Nebenprodukten, die einen erhöhten Reinigungsaufwand erfordern.

4.1. Der Strombedarf der Photooximierung

Als Lichtquellen für die technische Photooximierung werden zur Zeit praktisch ausschließlich Quecksilberhochdruckdampflampen verwendet, weil sie bereits mit hoher Leistung zugänglich sind und einen guten Wirkungsgrad für die Umwandlung von elektrischer Energie in Licht im Bereich von 3000–6000 Å besitzen. Von Toyo Rayon (158) wird angegeben, daß ihre Anlage mit 20-kW-Quecksilber-Lampen ausgerüstet sei und daß der Strombedarf der Photoreaktion weniger als 2 kWh/lb Cyclohexanonoxim betrage. An anderer Stelle (68) werden Ausbeuten von 300 g Cyclohexanonoxim pro kWh genannt. Legt man diese Werte zugrunde, so würde sich der Strombedarf einer 2000 Moto-Caprolactam-Anlage in der Größenordnung von 10–15 Mega-Watt bewegen und bei einem Strompreis von beispielsweise 0,05 DM/kWh zu einer Produktbelastung von 0,20–0,25 DM/kg führen. Damit verglichen sollte die Lampenamortisation eine sehr viel geringere Rolle spielen, obwohl über die Nutz-

lebensdauer von Hochleistungslampen im kontinuierlichen Betrieb noch wenig bekannt gemacht worden ist. Für die Zukunft ist zu erwarten, daß neuere Entwicklungen in der Lichterzeugung z.B. auf dem Gebiet dotierter Lampen (155) sich auch auf den Strombedarf der Photooximierung günstig auswirken werden. Außerdem wird die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses wie die aller anderen stromintensiven Verfahren durch den in absehbarer Zukunft zu erwartenden billigen Strom aus Atomkraftwerken verbessert werden.

4.2. Maßnahmen zur Verhütung von Lampenbelägen

Eine besondere Schwierigkeit für die kontinuierliche Durchführung der Photooximierung ist die Bildung von Lampenbelägen. So überziehen sich die Glasflächen, die mit der Reaktionslösung in Berührung stehen und durch die das Licht in die Lösung eintritt, im Verlauf der Reaktion mit einem zähen Belag, der den Durchgang des Lichtes zunehmend behindert und die Reaktion nach einiger Zeit zum Erliegen bringt. Diese Erscheinung ist nicht auf die Photooximierung beschränkt, sondern tritt bei den meisten Photoreaktionen auf, vor allem wenn man zu höheren Bestrahlungsintensitäten übergeht (134). Sie beruht darauf, daß die Bildung der primären Photoprodukte in der Einstrahlungsrichtung entsprechend der Lichtabsorption nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz exponentiell abfällt, weshalb bei Photoreaktionen der stärkste Umsatz immer in der Eintrittszone des Lichts stattfindet. Im Falle der Photooximierung führt dies zu einer Anhäufung von polarem, unlöslichem Oxim-Hydrochlorid in der Nähe der Glaswand, so daß es sich auf dieser niederschlägt und unter dem weiteren Einfluß des Lichtes und überschüssigen Nitrosylchlorids zu einem dunklen Teer verharzt. Für die Überwindung dieser verfahrenstechnischen Schwierigkeit sind bereits eine große Zahl von Lösungsmöglichkeiten vorgeschlagen worden:

1. Mechanische Reinigung der Lichtdurchtrittsfläche durch um die Lampenrohre rotierende Bürsten (156).
2. Zusatz spezieller Lösungsvermittler zur Reaktionslösung (31, 99, 135, 157).
3. Erzeugung von Turbulenz an der Lichtdurchtrittsfläche durch starkes Rühren oder Umpumpen der Reaktionslösung (23, 58).
4. Reinigung der Lichtdurchtrittsfläche durch eine den Belag auflösende und mit der Reaktionslösung nicht mischbare Flüssigkeit (21, 49, 65, 67).
5. Erzeugung einer regenerierfähigen, indifferenten und optisch durchlässigen Kristallschicht auf der Lichtdurchtrittsfläche (92).

6. Beschichtung der Lichtdurchtrittsfläche mit Teflon oder Silikonverbindungen (75, 160).
7. Einschaltung einer Gasphase zwischen Fenster und Reaktionslösung (28).
8. Erzeugung eines Konzentrationsgefälles der lichtabsorbierenden Komponente, das von der Lichtdurchtrittsfläche in der Richtung der Einstrahlung ins Innere der Reaktionslösung hin ansteigt (118).
9. Die Verwendung von Lichtfiltern zur Ausblendung von Belag erzeugenden Strahlen (149).

Die meisten dieser Verfahren haben jedoch Nachteile, weil sie entweder keinen genügend zuverlässigen Schutz gegen den Belag bilden oder kostspielige apparative Aufwendungen nötig machen oder zusätzliche Chemikalien in die Reaktionslösung einbringen, die als innere Lichtfilter die Reaktion hemmen oder/und im Verlauf der Weiterverarbeitung wieder abgetrennt werden müssen. Aus diesem Grunde erscheinen auch laufend neue Anmeldungen, in denen man sich bemüht, bessere Lösungen vorzuschlagen. Die hierfür aufgewendete Energie wird jedoch auch anderen Photoreaktionen zugute kommen, wenn sie spätestens bei der Übertragung in einen technischen Maßstab auf das Problem der Sauberhaltung der Einstrahlungsfläche stoßen.

4.3. Die Abtrennung von Nebenprodukten bei der Photooximierung

Der notwendige Reinigungsaufwand für die Gewinnung eines Caprolactams mit Faserqualität ist bei einem „Photo-Caprolactam“ größer als beispielsweise bei einem Rohlactam, das über Cyclohexanon hergestellt wurde (154). Dies beruht auf der bereits erwähnten Bildung von Nebenprodukten in der Photooximierungsstufe. So führt die Bildung der chlorierten Kohlenwasserstoffe über deren anteilmäßige eigene Photooximierung zu chloresubstituierten Oximen, die mit dem normalen Cyclohexanonoxim ausgetragen werden. Bei der anschließenden *Beckmann*-Umlagerung liefern sie u. a. chlorierte und ungesättigte Lactame, die die Eigenschaften des Produktes verschlechtern. Aus diesem Grunde müssen bei der Aufarbeitung des Photolactams zusätzliche Reinigungsmaßnahmen ergriffen werden (19, 29, 148, 164).

Eine mögliche Entlastung der Rohlactam-Reinigung besteht darin, daß man den Spiegel der sich in der Reaktionslösung anreichernden Nebenprodukte niedrig hält, indem man laufend einen Teil der Reaktionslösung abzieht und aufdestilliert. Diese Möglichkeit wurde bereits in dem ersten Patent der Photooximierung (144) vorgeschlagen. Toyo Rayon hat sie

Tabelle 4. *Anwendungen der Photooximierung*

Eingesetzte Verbindung		Reaktionsprodukt	Ausbeuten	Literatur
Bruttoformel	Name			
C_3H_6	Cyclopropan	—	—	(109)
C_3H_7Br	n-Propylbromid	langsame Oximibildung	—	(3)
C_4H_8	Cyclobutan	Cyclobutanonoxim	60 % bez. auf Cl_2	(109)
C_4H_9Br	n-Butylbromid	langsame Oximibildung	—	(3)
C_4H_9Cl	1-Chlorbutan	4-Chlorbutanon-2-oxim	—	(38)
C_4H_{10}	n-Butan	Butanon-2-oxim	—	(38)
C_5H_{10}	Cyclopentan	Cyclopentanonoxim	77 % bez. auf Cl_2	(109, 122)
$C_5H_{11}Cl$	1-Chlorpentan	5-Chlorpentanon-2-oxim (93 %)	Quantenausbeute = 1	(38)
		5-Chlorpentanon-3-oxim (7 %)		
C_5H_{13}	n-Pentan	Pentanon-2-oxim (65 %)	Quantenausbeute =	(38)
		Pentanon-3-oxim (35 %)	1,3	
$C_6H_{11}Cl$	Chlorcyclohexan	Oximhydrochlorid-Öl, ließ sich mit H_2SO_4 conc. in ein Gemisch von α , β u. γ -Chlor- ϵ -caprolactam umlagern	80 % bez. auf Chlorcyclohexan	(150, vgl. aber 38)
		Cyclohexanonoxim	75 % bez. auf NOCl	(111)
C_6H_{12}	Cyclohexan		89 % bez. auf Cl_2 bzw. NOCl	(92, 109, 114, 122)
$C_6H_{12}Cl$	1-Chlorhexan	6-Chlorhexanon-2-oxim (83,5 %)	Quantenausbeute =	(38)
		6-Chlorhexanon-3-oxim (16,5 %)	1,05	
C_6H_{14}	n-Hexan	Hexanon-2-oxim (49 %)	Quantenausbeute =	(38)
		Hexanon-3-oxim (51 %)	1,4	

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

C_7H_8	Toluol	Benzaldoxim	~100 % bez. auf NOCl	(82)
C_7H_{12}	Bicyclo[2,2,1]heptan (Norbornan)	Bicyclo[2,2,1]heptanon-2-oxim (Norcampheroxim)	79 % bez. auf Cl_3	(110)
C_7H_{12}	Bicyclo[4,1,0]heptan (Norcaran)	1 : 1-Isomerenmisch von Bicyclo[4,1,0]- heptanon-2- und -3-oxim	—	(110)
C_7H_{14}	Cycloheptan	Cycloheptanonoxim	83 % bez. auf Cl_3	(109)
C_7H_{14}	Methylcyclohexan	Gemisch der isomeren Methyl-cyclo-hexanon- oxime. Isomerenverteilung: o = 28 %, m = 46,5, p = 25,5	85–90 % bez. auf Kohlenwasserstoff	(38, 77, 111)
$C_7H_{15}Br$	1-Brom-heptan	7-Brom-heptanon-2-oxim bzw. das entspr. Keton durch Hydrolyse	—	(3)
$C_7H_{15}Cl$	1-Chlor-heptan	7-Chlor-heptanon-2-oxim (65,5 %) 7-Chlor-heptanon-3-oxim (35,5 %)	Quantenausbeute = 1,1	(38)
C_7H_{16}	n-Heptan	Heptanon-2-oxim (39 %) Heptanon-3-oxim (40 %) Heptanon-4-oxim (21 %)	Quantenausbeute = 1,4	(38, 81)
C_7H_{16}	2,4-Dimethylpentan	2,4-Dimethyl-pentanon-3-oxim	Quantenausbeute = 1	(38)
$C_8H_8O_2$	p-Methylbenzoesäure	Oximinomethylbenzoesäure	—	(152)
C_8H_{10}	Äthylbenzol	Acetophenonoxim	50–53 %	(3)
C_8H_{14}	Bicyclo[2,2,2]octan	Bicyclo[2,2,2]octanonoxim	70 % Rohausbeute bez. auf Cl_3	(109)
C_8H_{14}	Bicyclo[3,3,0]octan	2 : 1-Isomerenmisch von Bicyclo[3,3,0]- octanon-2- und -3-oxim	60 % Rohausbeute bez. auf Cl_3	(110)
C_8H_{16}	Cyclooctan	Cyclooctanonoxim	92 % bez. auf Cl_3	92, 109, 122)

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Bruttoformel	Eingesetzte Verbindung		Reaktionsprodukt	Ausbeuten	Literatur
	Name				
C_8H_{16}	1,4-Dimethyl-cyclohexan	2,5-Dimethyl-cyclohexanonoxim	61 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)	
C_8H_{16}	1,1-Dimethyl-cyclohexan	Gemisch der isomeren 1,1-Dimethyl-cyclohexanonoxime Isomerenverteilung: o : m : p = 1,2 : 2 : 1	61 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)	
C_8H_{18}	2,2,4-Trimethyl-pentan	2,2,4-Trimethylpentanon-3-oxim	Quantenausbeute = 1	(38)	
C_9H_{18}	Cyclononan	Cyclononanoxim	90 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(109)	
C_9H_{18}	1,3,5-Trimethyl-cyclohexan	2,4,6-Trimethyl-cyclohexanonoxim	20 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)	
C_9H_{18}	1,2,3-Trimethyl-cyclohexan	2,3,4-Trimethyl-cyclohexanonoxim	50 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)	
$C_{10}H_{18}$	Adamantan	Adamantanoxim	63 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(110)	
$C_{10}H_{18}$	cis-Dekahydronaphthalin	hauptsächlich cis- β -Dekalonoxim, wenig cis- α -Dekalonoxim	85 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(106, vgl. 92, 122)	
$C_{10}H_{18}$	trans-Dekahydronaphthalin	Gemisch von trans- α -Dekalonoxim und cis- β -Dekalonoxim Nebenprodukt: trans- α -Nitroso-N-dekahydronaphthylhydroxylamin	40,5 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(106, vgl. 92, 122)	

Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

$C_{10}H_{18}$	Bornan	1 : 1-Isomergemisch aus Campher- und Epicampheroxim	40 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(110)
$C_{10}H_{18}$	Caran	stark verunreinigtes Oxingemisch	24 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(110)
$C_{10}H_{18}$	Pinan	1 : 1-Isomergemisch von Verbanon- und Pinocampheroxim	37 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(110)
$C_{10}H_{20}$	tert.-Butylcyclohexan	Gemisch der isomeren tert.-Butyl-cyclohexanonoxime Isomerenverteilung o : m : p = 1 : 2 : 1	45 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)
$C_{10}H_{20}$	Cyclodecan	Cyclodecanonoxim	93 % bez. auf Cl_2	(109)
$C_{11}H_{20}$	Spiro[5,5]undecan	Isomere Oxime	43 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)
$C_{11}H_{22}$	Cycloundecan	Cycloundecanonoxim	90 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(109)
$C_{12}H_{16}$	Phenylcyclohexan	Gemisch von m- und p-Phenyl-cyclohexanonoxim	30–35 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)
$C_{12}H_{22}$	Bicyclohexyl	Gemisch der isomeren o-, m-, p-Cyclohexyl-cyclohexanonoxime	43 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)
$C_{12}H_{24}$	Cyclododecan	Cyclododecanonoxim	89 % Reinausbeute bez. auf Cl_2	(92, 109)
$C_{14}H_{28}$	1,4-Di-tert-butyl-cyclohexan	2,5-Di-tert-butyl-cyclohexanonoxim	5 % Rohausbeute bez. auf Cl_2	(111)

kürzlich ausführlicher beschrieben (151) und quantitative Angaben zum Zusammenhang zwischen der Höhe des Nebenproduktspiegels und den Kennzahlen des Photolactams gemacht.

Weiterhin ist die Verwendung von Molekularsieben zur Reinigung der Reaktionslösung beansprucht worden (153).

Ein zusätzlicher Aspekt der Nebenproduktausschleusung ist die Gewinnung des Chlorcyclohexans als des Hauptnebenproduktes der Photooximierung, das sich zu Cyclohexanol und Adipinsäure aufarbeiten läßt. Da man Caprolactam auch in Hexamethyldiamin überführen kann, will Toyo Rayon mit Hilfe der Photooximierung von Cyclohexan sowohl Nylon 6 als auch Nylon 6,6 herstellen (116, 138).

5. Präparative Anwendungen der Photooximierung

Tab. 4 gibt einen Überblick über die bisher bei der Photooximierung mit NOCl eingesetzten Verbindungen und die hierbei gebildeten Produkte.

6. Literatur

1. *Aikawa, K.*, u. *M. Ito* (Oriental Rayon Co.): Verfahren zur Herstellung von Cycloparaffinketoxim. Jap. P. 5016/53 (22. 10. 51/2. 10. 53); C.A. 49, 6996c (1955).
2. *Anderson, L. C.*, and *M. B. Geiger*: The tautomerism of quinoneoxime and para-nitrosophenol. J. Amer. chem. Soc. 54, 3064 (1932).
3. *Artem'ev, A. A.*, *A. A. Strel'tsova*, *E.V. Genkina* u. *K. S. Vul'fson*: Photochemische Nitrosierung mit Nitrosylchlorid. Khim. Nauka i Prom. 3, 629 (1958); C.A. 53, 3900 i (1959).
4. *Ashmore, P. G.*, and *J. Chanmugam*: Reactions in the system hydrogen, chlorine, nitric oxide, and nitrosyl chloride. Part 2. — The thermal decomposition of nitrosyl chloride. Trans. Faraday Soc. 49, 265 (1953).
5. —, and *M. S. Spencer*: Concurrent molecular and chlorine atom mechanisms in the reversible dissociation of nitrosyl chloride. Trans. Faraday Soc. 55, 1868 (1959).
6. *Asinger, F.*: Herstellung von Bromkohlenwasserstoffen. D.R.P. 767 822 (13. 9. 41/26. 10. 53). Chem. Zbl. 1955, 5416.
7. — Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe. Berlin: Akademie-Verlag 1956.
8. —, u. *B. Fell*: Über die Substitutionsreaktionen bei den Paraffinkohlenwasserstoffen. Teil I. Die Halogenierung der Paraffinkohlenwasserstoffe. Erdöl Kohle — Erdgas — Petrochem. 17, 74 (1964).
9. *Asinger, F.*, u. *B. Fell*: Über die Substitutionsreaktionen bei Paraffinkohlenwasserstoffen. Teil II. Die Sulfochlorierung und Sulfoxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe. Erdöl Kohle — Erdgas — Petrochem. 18, 273 (1965).

10. *Atwood, K., and G. K. Rollefson*: The efficiency of the primary photochemical process in solution. *J. chem. Physics* **9**, 506 (1941).
11. *Bacon, R. G. R., R. G. Guy, R. S. Irwin, and T. A. Robinson*: Heterolytic and homolytic fission of S—S and S—Cl bonds. *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 304.
12. ——— Thiocyanogen Chloride. Part IV. Reaction with aromatic hydrocarbons; heterolytic and homolytic substitution in benzene homologues. *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 2428.
13. *Bamberger, E.*: Über die Einwirkung von Stickstoffoxiden auf Quecksilberphenyl und Nitrosobenzol. *Ber. dtsh. chem. Ges. B* **30**, 506 (1897).
14. —, u. *Th. Scheutz*: Über die Oxydation des Benzylamins. *Ber. dtsh. chem. Ges. B* **34**, 2262 (1901).
15. —, u. *R. Seligman*: Oxydation aliphatischer Basen vom Typus :C—NH₂. *Ber. dtsh. chem. Ges. B* **36**, 685 (1903).
16. *Banus, J.*: Perfluoroalkyl nitroso compounds. *Nature [London]* **171**, 173 (1953).
17. *Basco, N., and R. G. W. Norrish*: Vibrationally excited nitric oxide produced in the flash photolysis of nitrosyl chloride. *Nature [London]* **189**, 455 (1961).
18. ——— Vibrationally excited nitric oxide produced in the flash photolysis of nitrosyl halides. *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **268**, 291 (1962).
19. BASF: Process for the purification of lactams. *Brit. P.* 1002424 (19. 6. 62/25. 8. 65).
20. *Batt, L., and B. G. Gowenlock*: A kinetic study of the decomposition of monomeric nitrosomethane. *Trans. Faraday Soc.* **56**, 682 (1960).
21. *Battisti, R., G. Boffa, F. Guerrieri et G. F. Sestini* (Montecatini): Procédé de fabrication d'oximes cycloaliphatiques. *Belg. P.* 623439 (11. 10. 61/10. 10. 62).
22. *Baumgartner, P.*: Nouveau procédé de transformation de l'énergie lumineuse en énergie mécanique. *F. P.* 1295332 (3. 4. 59/2. 5. 62); *C.A.* **57**, P 14621 h.
23. —, et *C. Roux-Guerraz* (Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants): Procédé de nitrosation d'hydrocarbures. *Belg. P.* 632601 (23. 5. 62/20. 5. 63).
24. ——— Procédé de nitrosation perfectionné. *F. P.* 1376478 (13. 11. 62/21. 9. 64).
25. —, *A. Deschamps* et *C. Roux-Guerraz*: Un actinomètre à chlorure de nitrosyle. *C. R. heb. Séances Acad. Sci.* **259**, 4021 (1964).
26. *Bayer, A.*: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. *Ber. dtsh. chem. Ges. B* **29**, 3 (1896).
27. *Beckham, L. J., W. A. Fessler, and M. A. Kise*: Nitrosyl Chloride. *Chem. Reviews* **48**, 319 (1951).
28. *Beckmann, W., W. L. Kengelbach u. H. Metzger* (BASF): Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Ketoximen bzw. deren Hydrochloriden. *D.B.P.* 1196647 (31.12.63/15.7.65).
29. *Beer, L., H. Metzger, and D. Weiser* (BASF): Purification of lactams. *U.S.P.* 3154540 (1.8.1963/27.10. 64).
30. *Behrens, W.*: III. Zur Kenntnis des Bisnitrosylbenzyls und der bei seiner Bildung entstehenden Nebenprodukte. *Liebigs Ann. Chem.* **323**, 265 (1902).
31. *Brown, B. B.* (Olin Mathieson Chemical Corp.): Photochemical preparation of oximes. *U.S.P.* 2719116 (19. 3. 54/27.9. 55).

32. *Brown, H. C., and G. A. Russell*: The photochlorination of 2-methylpropane-2-d and α -d₁-toluene; the question of free radical rearrangement or exchange in substitution reactions. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3995 (1952).
33. *Brown, J. F.*: Reaction of nitric oxide with isobutylene. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2480 (1957).
34. *Burrell, E. J.*: The reactions of nitric oxide in irradiated cyclohexane. *J. physic. Chem.* **66**, 401 (1962).
35. *Cheng, Ch.-S., et B. Taub* (Allied Chemical Corp.): Préparation d'oximes par nitrosation d'hydrocarbures saturés en présence comme catalyseur d'un composé carbonyle photosensible ou d'un précurseur de celui-ci. *Belg.P.* 593 322 (31. 7. 59/22. 7. 60).
36. *Chilton, H. T. J., and B. G. Gowenlock*: Reaction of nitric oxide with gaseous hydrocarbon free radicals. Part I. Iso-propyl radical. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 3232.
37. *Christie, M. I., C. Gillbert, and M. A. Voisey*: The disproportionation of nitric oxide: a reaction of nitroso-compounds. *J. chem. Soc. [London]* 1964, 3147.
38. *Deschamps, A., P. Baumgartner et C. Roux-Guerraz*: Nitrosation photochimique par le chlorure de nitrosyle de quelques alcanes, cyclanes et chloro-1 alcanes. *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **260**, 4514 (1965).
39. *Dewhurst, H. A.*: Radiation chemistry of n-hexane and cyclohexane liquids. *J. chem. Physics* **24**, 1254 (1956).
40. *Donaruma, L. G., and D. J. Carmody*: Reaction of nitric oxide with nitrosocyclohexane dimer. *J. org. Chemistry* **22**, 635 (1957).
41. — Reaction of cyclohexane with nitrosyl chloride. *J. org. Chemistry* **23**, 1338 (1958).
42. *Duhaut, P., et P. Baumgartner*: Étude d'un équilibre photostationnaire. *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1540.
43. *Du Pont*: Production of nitrosocyclohexane. *Brit.P.* 958637 (21. 3. 63/21. 5. 64).
44. *Durham, R. W., and E. W. R. Steacie*: The reaction of methyl radicals with nitric oxide, and the rate of combination of methyl radicals. *J. chem. Physics* **20**, 582 (1952).
45. *Emmons, W. D.*: The synthesis of nitrosoalkane dimers. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6522 (1957).
46. *Forsyth, J. S. A.*: The reaction of free methyl radicals with nitric oxide. *Trans. Faraday Soc.* **37**, 312 (1941).
47. *Franck, J., and E. Rabinowitsch*: Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions. *Trans. Faraday Soc.* **30**, 120 (1934).
48. *Fredricks, P. S., and J. Tedder*: Free-radical substitution in aliphatic compounds. Part II. Halogenation of the n-butyl halides. *J. chem. Soc. [London]* 1960, 144.
49. *Genas, M., et R. Kern* (Organico): Procédé de préparation de cycloalcanone-oximes et de leurs dérivés. *F.P.* 1331 478 (22. 5. 62/27. 5. 63).
50. *Genkina, E. V., A. I. Finhelstein u. A. A. Artem'ev*: Molekülkomplexe des Nitrosylchlorids. *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **109**, 528 (1956); *C.A.* **51**, 9310e (1957).
51. *Giacomo, A. di*: Amine-catalyzed isomerization of nitrosocyclohexane to oxime. *J. org. Chemistry* **30**, 2614 (1965).
52. *Glass, J. E.*: Stereochemical studies in the chlorination of decalin. *Diss. Abstr.* **25**, 833 (1964).
53. *Goodeve, C. F., and S. Katz*: The absorption spectrum of nitrosyl chloride. *Proc. Roy. Soc. [London]* Ser. A **172**, 432 (1939).

54. *Gowenlock, B. G., and J. Trotman*: Geometrical isomerism of dimeric nitrosomethane. J. chem. Soc. [London] 1955, 4190.
55. — — The preparation of nitrosoalkanes from alkyl nitrites. J. chem. Soc. [London] 1956, 1670.
56. —, and *W. Lüttke*: Structure and properties of C-nitroso-compounds. Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 321 (1958).
57. *Graf, R.*: Der Reaktionsmechanismus der Sulfoxydation. Liebigs Ann. Chem. 578, 50 (1952).
58. Halcon International, Inc.: Procédé de préparation de cetoximes. Belg.P. 642364 (24. 1. 63/10. 1. 64).
59. *Hammick, D. Ll., and M. W. Lister*: The photochemistry of some aliphatic nitroso-compounds. J. chem. Soc. [London] 1937, 489.
60. *Haszeldine, R. N.*: Reactions of fluorocarbon radicals. Part X. Poly-fluoroalkyl nitroso- and nitro-compounds. J. chem. Soc. [London] 1953, 2075.
61. *Hills, P. R., and R. A. Johnson*: Radiation-initiated nitrosation of cyclohexane. Int. J. appl. Radiat. Isotopes 12, 80 (1961).
62. *Höhn, R., H. Schäfer, H. Hübner, M. Wahren, W. Pritzkow, G. Lauterbach, P. Fulde u. P. Herrmann*: Über die disproportionierende Umlagerung primärer Bisnitroverbindungen. Tetrahedron Letters [London] 30, 2581 (1965).
63. *Horner, L., u. L. Schläfer*: Studien zum Ablauf der Substitution. XX. Zweit- und Mehrfach-Chlorierung einiger Monochloralkane. Liebigs Ann. Chem. 635, 31 (1960).
64. *Hückel, W.*: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Band. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1961. S. 304.
65. I.C.I.: Procédé de préparation d'oximes. Belg.P. 633215 (4.6.62/4.6.63).
66. *Ito, Y.*: Photonitrosation of cycloalkanes with nitrosyl chloride. I. Synthesis of cyclohexanone oxime. Bull. chem. Soc. Japan 29, 227 (1956).
67. — (Toyo Rayon): Method of producing nitroso compounds or oximes. U.S.P. 3090739 (18. 7. 60/21. 5. 63).
68. — Die Herstellung von ϵ -Caprolactam nach dem Verfahren der Photonitrosierung. Kagaku to Kogyo 18, 1065 (1965).
69. *Kahr, K. (Inventa A.G.)*: Verfahren zur Herstellung von Oximen alicyclischer Ketone. D.A.S. 1064946 (25.11.57/10.9.59).
70. *Keussler, V. v., u. W. Lüttke*: Spektroskopische Untersuchungen an Nitroverbindungen. 3. Mitteilung: Die Dissoziationsenergie der Nitrosodimeren. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 614 (1959).
71. *Kharash, M. S., and H. C. Brown*: The photochemical reactions of oxalyl chloride and phosgene with cyclohexane. J. Amer. chem. Soc. 62, 454 (1940).
72. — — Carboxylation. I. The photochemical and peroxide-catalyzed reactions of oxalyl chloride with paraffin hydrocarbons. J. Amer. chem. Soc. 64, 329 (1942).
73. *Kistiakowsky, G. B.*: Photochemical decomposition of nitrosyl chloride. J. Amer. chem. Soc. 52, 102 (1930).
74. *Kooyman, E. C., and G. C. Vegter*: Bicyclanes — I. The halogenation of 2:2:1-bicycloheptane (Norbornane). Tetrahedron [London] 4, 382 (1958).
75. *Korolev, A. Y. et al.*: Photochemische Nitrosierung von Cyclohexan. UdSSR P. 171396 (22.2.62/Jan. 66). Soviet inventions illustrated. Derwent Publications Ltd. 1966. Section I Chemical. January 1966. U.S.S.R. Patents Published January 1966.

76. *Lemetre, G., G. Caprara e U. Giolitti* (Bombrini Parodi Delfino): Cicloalcanossime ottenute per reazione fotochimica di cicloalcani con cloruro di nitrosile od altri prodotti nitrosilanti. It.P. 573954 (2.8.56/8.3.58).
77. *Lewaschowa, L. A., and A. A. Strel'tsova*: Photochemical nitrosation of methylcyclohexane. *Neftekhimiya* 3 (5), 771 (1963); C.A. 60, 2475c (1964).
78. *Lütke, W.*: Spektroskopische Untersuchungen an Nitrosoverbindungen. 1. Mitteilung: Die charakteristischen Infrarotbanden der monomeren Nitrosoverbindungen. *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61, 302 (1957).
79. — Spektroskopische Untersuchungen an Nitroso-Verbindungen. 2. Mitteilung: Schwingungsfrequenz und Bindungscharakter von NO-Bindungen als Argumente zur Strukturbestimmung der Nitroso-Dimeren. *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61, 976 (1957).
80. *Lynn, E. V.*: A new reaction of paraffin hydrocarbons. *J. Amer. chem. Soc.* 41, 368 (1919).
81. —, and *O. Hilton*: The action of nitrosyl chloride on normal heptane. *J. Amer. chem. Soc.* 44, 645 (1922).
82. —, and *H. L. Arkley*: The reaction of nitrosyl chloride on toluene. *J. Amer. chem. Soc.* 45, 1045 (1923).
83. *Manning, D. T., and H. A. Stansbury*: The reaction of nitrosyl chloride with acetophenone in ethanol-pyridine solution. *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4885 (1959).
84. *Marcus, R. J., and H. G. Wohlers*: Flow systems in the solar furnace and the photolysis of nitrosyl chloride. *Solar Energy* 5, 121 (1961).
85. *Martello, V., G. Lemetre, G. Caprara e U. Giolitti*: Cicloesanonossima per reazione fotochimica del cicloesano con cloruro di nitrosile e altri prodotti nitrosilanti. *Chim. e Ind. [Milano]* 38, 932 (1956).
86. *Martin, A. J.* (Allied Chemical & Dye Corp.): Rearrangement and alcoholysis of nitrosyl chloride-isobutylene adduct. U.S.P. 2484633 (26.5.48/11.10.49); C.A. 44, 1527e (1950).
87. *Mathieson Chemical Corp.*: Improvements in or relating to process for the preparation of oximes of cyclic ketones. D.B.P. Anm. W. 5051 (26.1.51/26.6.52); Brit.P. 709760.
88. *McKee, W. E., E. Findl, I. D. Margerum, and W. B. Lee*: Solar regenerative fuel cells. *Proc. Annual Power Sources Conf.* 1960, 68; C.A. 55, 17293f (1961).
89. *Meriel, Y.*: Énergie mécanique sous l'action de la lumière. *Nature [Paris]* No. 3343, 466 (1963); C.A. 60, 10225d (1964).
90. *Metzger, H.*: Über die Bildung von Alkylnitroso-Verbindungen durch Radikalreaktionen. *Dissertation, Universität Tübingen*, 1954.
91. —, u. *E. Müller*: Über Nitrosoverbindungen, VII. Über die Einwirkung von Licht auf die Umwandlung von sek. cycloaliphatischen Bis-Nitrosoverbindungen zu Oximen mit Chlorwasserstoff. *Chem. Ber.* 90, 1185 (1957).
92. —, u. *D. Weiser* (BASF): Verfahren zur Herstellung von Hydrochloriden aliphatischer, araliphatischer oder cycloaliphatischer Ketoxime. D.A.S. 1138038 (25.1.61/18.10.62).
93. *Mitchell, S., and S. C. Carson*: The action of nitrosyl chloride on n-hexane in presence of light. *J. chem. Soc. [London]* 1936, 1005.
94. —, and *J. Cameron*: The photolysis of β -chloro- β -nitrosobutane. *J. chem. Soc. [London]* 1938, 1964.

95. —, *K. Schwarzwald*, and *G. K. Simpson*: The photolysis of some chlor-nitroso compounds. *J. chem. Soc. [London]* 1941, 602.
96. *Müller, E., H. Metzger* u. *D. Fries*: Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Ketoximen bzw. deren Hydrochloriden. D.B.P. 1001983 (9.8.55/7.2.57).
- 96a. —, *G. Schmid, U. Heuschkel*, u. *K. Witte*: Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Ketoximen bzw. deren Hydrochloriden. D.B.P. 1095272 (16.3.59/22.12.60).
97. —, *H. Metzger, D. Fries, U. Heuschkel, K. Witte, E. Waidelich* u. *G. Schmid*: Photo-Nitrosierung und -Oximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe. *Z. angew. Chem.* 71, 229 (1959).
98. — Lactame-Grundstoffe für Fasern und Kunststoffe. *Melliand Textilber.* 44, 484 u. 596 (1963).
99. —, et *G. Schmid*: Production de chlorures de cétoximes cycloaliphatiques. F.P. 1326983 (29.6.62/1.4.63).
100. —, u. *H. Metzger*: Über Nitrosoverbindungen, I. Mitteil.: Bildung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen durch Radikalreaktionen. *Chem. Ber.* 87, 1282 (1954).
101. —, u. *D. Fries*: Über Nitrosoverbindungen. II. Mitteil.: Reduktion geminaler Chlornitrosoverbindungen zu Oximen. *Chem. Ber.* 87, 1449 (1954).
102. — — Über Nitrosoverbindungen. III. Mitteil.: Bildung prim. und sek. Bis-nitroso-Verbindungen durch Radikalreaktionen und ihre Umwandlung in Oxime. *Chem. Ber.* 88, 165 (1955).
103. —, *D. Fries* u. *H. Metzger*: Über Nitrosoverbindungen. IV. Mitteil.: Herstellung und Umwandlung weiterer cycloaliphatischer sek. Nitroso- und geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen. *Chem. Ber.* 88, 1891 (1955).
104. — — — Über Nitrosoverbindungen. VIII. Direkte Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe. *Chem. Ber.* 90, 1188 (1957).
105. —, u. *U. Heuschkel*: Über Nitrosoverbindungen, IX. sek.-Bis-Nitrosoverbindungen des trans- und cis-Dekalins. *Chem. Ber.* 92, 63 (1959).
106. — — Über Nitrosoverbindungen. X. Photo-Oximierung des Dekalins. *Chem. Ber.* 92, 71 (1959).
107. —, u. *G. Schmid*: Über Nitrosoverbindungen. XI. Notiz über die Einwirkung von Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexan in Gegenwart von UV-Licht. *Chem. Ber.* 92, 514 (1959).
108. — — Über Nitrosoverbindungen. XII. Nitrosierung und Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß energiereicher Strahlen. *Chem. Ber.* 94, 1364 (1961).
109. —, *H. G. Padeken, M. Salamon* u. *G. Fiedler*: Über Nitrosoverbindungen. XIV. Direkte Photooximierung von Cycloalkanen. *Chem. Ber.* 98, 1893 (1965).
110. —, u. *G. Fiedler*: Über Nitrosoverbindungen. XV. Direkte Photooximierung von einigen Bicyclanen und von Adamantan. *Chem. Ber.* 98, 3493 (1965).
111. —, u. *M. Salamon*: Über Nitrosoverbindungen. XVI. Direkte Photooximierung von einigen substituierten Cyclohexanen und von Spiro-[5,5]undecan. *Chem. Ber.* 98, 3501 (1965).
112. —, u. *E. W. Schmidt*: Photo-Sulfenchlorierung. I. Photo-Sulfenchlorierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe. *Chem. Ber.* 96, 3050 (1963).
113. —, u. *H. Huber*: Photochemische Cyanierung. I. Gesättigte Kohlenwasserstoffe. *Chem. Ber.* 96, 670 (1963).

114. *Naylor, M. A.*, and *A. W. Anderson*: Synthesis of cyclohexanone oxime by photoreaction of nitrosyl chloride with cyclohexane. *J. org. Chemistry* **18**, 115 (1953).
115. *Neuwirth, O. S.*: The photolysis of nitrosyl chloride and the storage of solar energy. *J. physic. Chem.* **63**, 17 (1959).
116. N.N.: „Nylon 6/6 plant abuilding by Toyo Rayon at Nagoya“. *Oil, Paint and Drug Reporter*, 16.11.64, S. 44.
117. *Pac, Ch.*, and *Sh. Tsutsumi*: Direct introduction of ethoxycarbonyl radical into hydrocarbons by photochemical reactions. *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 234 (1963).
118. *Pape, M.*, *W. Beckmann* et *H. Metzger* (BASF): Procédé et dispositif pour la mise en oeuvre continue de réactions photochimiques. F.P. 1432108 (20.4.64/6.2.66).
119. *Perotti, E.*, *M. Lanzoni*, *G. Daniele* e *M. de Maldè*: Reazioni fotochimiche del benzofenone. Nota I. Riduzioni promosse dal benzofenone-chetile su nitrosocomposti monomeri e su radicali acilici in reazione di fotonitrosazione e carbonilazione degli idrocarburi saturi. *Ann. Chimica* **55**, 485 (1965).
120. *Pratt, R. S.* (M. W. Kellogg Co.): Manufacture of hydrazine. U.S.P. 2683078 (26.4.50/6.7.54).
121. *Reed, C. F.*, u. *C. L. Horn*: Halogenieren von organischen Verbindungen. U.S.P. 2046090 (29.12.33/30.6.36); *Chem. Zbl.* **1937**, I. 720.
122. *Reppe, W.*, *H.-J. Riedl* u. *O. v. Schickh* (BASF): Verfahren zur Herstellung von cycloaliphatischen Ketoximen bzw. deren Hydrochloriden. D.B.P. 973677 (5.8.55/27.12.56).
123. *Rheinboldt, H.*, u. *O. Schmitz-Dumont*: Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. I. „Nitroschlorierung“ durch Nitrosylchlorid. *Liebigs Ann. Chem.* **444**, 113 (1925).
124. — Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. II. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Aldoxime. *Liebigs Ann. Chem.* **451**, 161 (1927).
125. —, u. *M. Dewald*: Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. III. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aliphatische Aldoxime. *Liebigs Ann. Chem.* **451**, 273 (1927).
126. — — Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. IV. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Ketoxime. *Liebigs Ann. Chem.* **455**, 300 (1927).
127. — — Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. Nachtrag zu III. *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 305 (1928).
128. *Roux-Guerraz, C.*, et *P. Baumgartner* (Institut Français du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants): Fabrication d'oximes. F.P. 1376477 (10.11.62/21.9.64).
129. *Rhode-Liebenau, U.*: Eigenschaften von Polyamid 12. *Kunststoffe* **55**, 302 (1965).
130. *Russell, G. A.*: Solvent effects in the reactions of free radicals and atoms. II. Effects of solvents on the position of attack of chlorine atoms upon 2,3-dimethylbutane, isobutane and 2-deuterio-2-methyl-propane. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4987 (1958).
131. — Solvent effects in the reactions of free radicals and atoms. III. Effects of solvents in the competitive photo-chlorination of hydrocarbons and their derivatives. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4997 (1958).
132. —, *A. Ito*, and *R. Konaka*: Photochlorination of chlorocyclohexane and bromocyclohexane. *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2988 (1963).

133. *Saitô, H., K. Nukada, and M. Ohno*: The structure of cyclohexanone oxime hydrochlorides. *Tetrahedron Letters* [London] *31*, 2124 (1964).
134. *Schenck, G. O.*: Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie. *Dechema-Monographien*, Bd. 24 (1955), S. 105–145.
135. *Schickh, O. v., and H. Metzger (BASF)*: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydrochloriden cycloaliphatischer Ketoxime. D.B.P. 1070172 (14.2.58/3.12.59).
136. *Schlenk, W., L. Mair u. C. Bornhardt*: Zur Kenntnis des Triphenylmethyls und des Triphenylcarbinols. *Ber. dtsh. chem. Ges. B* *44*, 1169 (1911).
137. *Schlossman, I.* (Scientific Design Co.): Procédé de production de cét-oximes. F.P. 1350623 (20.4.62/23.12.63).
138. Sekiyu Kagaku Shimbun (Zeitung der Erdölchemie) 4.10.1965.
139. *Sidgwick, N. V.*: The organic chemistry of nitrogen. Oxford, Clarendon Press 1937, S. 210.
140. *Smaller, B., and M. S. Matheson*: Paramagnetic species produced by γ -irradiation of organic compounds. *J. chem. Physics* *28*, 1169 (1958).
141. *Smith, G. W., and H. D. Williams*: Some reactions of adamantane and adamantane derivatives. *J. org. Chemistry* *26*, 2207 (1961).
142. *Speier, J. L.*: Bromination of methyl-chlorsilans. *J. Amer. chem. Soc.* *73*, 826 (1951).
143. *Staveley, L. A. K., and C. N. Hinshelwood*: The application of the nitric oxide method to the investigation of reaction chains in the decomposition of hydrocarbons. *Trans. Faraday Soc.* *35*, 845 (1939).
144. Svit, národní podnik (CSR): Alicyclische Oxime. Oe.P. 172618 (16.8.49/25.9.52); C.A. *47*, 3875a (1953).
145. *Taylor, R. P.* (American Chemical Co.): Process for production of cyclic ketoximes and lactams from cycloalkanes by means of ionizing radiation. U.S.P. 3062812 (23.4.59/6.11.62).
146. *Tedder, I. M.*: The interaction of free radicals with saturated aliphatic compounds. *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* *14*, 336 (1960).
147. Toyo Rayon: Procédé photochimique de production de chlorure de cycloalcanoneoximes. F.P. 1304968 (3.11.61/20.8.62).
148. — Verfahren zur Reinigung von rohem Lactam. Jap.P. 22455/65 (30.11.62/5.10.65).
149. — Préparation de chlorures de cycloalcanone-oximes. F.P. 1348005 (11.1.63/25.11.63).
150. — Procédé de préparation de monochloro- ϵ -caprolactame. Jap.P. 6220/1965 (1.4.63/27.3.65). F.P. 1386935 (1.4.64/14.12.64).
151. — Verfahren zur photochemischen Herstellung von Cycloalkanonoxim. Jap.P. 4.745/65 (17.4.63/13.3.65).
152. — Verfahren zur Herstellung von Oximinomethylbenzoesäure. Jap.P. 21857/65 (26.7.63/28.9.65).
153. — Verfahren zur Reinigung von Chlorcyclohexan enthaltendem Cyclohexan. Jap.P. 6901/65 (16.1.64/19.4.65).
154. — Procédé de purification de lactames bruts. F.P. 1388442 (8.4.64/28.12.64).
155. — Verfahren zur Photonitrosierung von Cycloalkanen. Jap.P. 4782/66 (1.5.64/16.3.66).
156. — Vorrichtung zur Durchführung der photochemischen Umsetzung. Jap.P. 725/66 (13.5.64/25.2.66).

157. — Procédé pour la photonitrosation des cyclo-alcanes. F.P. 1406724 (3.7.64/14.6.65).
158. — Photochemical process for producing caprolactam. Jap. Chem. Quart. 1, 31 (1965).
159. *Tsiklis, D. S.*, u. *G. M. Svellova*: Die Löslichkeit von Gasen in Cyclohexan. Zhur. Fiz. Khim. 32, 1476 (1958); C.A. 53, 818g (1959).
160. *Wakamatsu, Sh.*, *Y. Shimokawa*, u. *F. Nishikawa* (Toyo Rayon): Verfahren zur Herstellung von Cycloalkanonoximen. D.A.S. 1211182 (31.7.64/24.2.66).
161. *Wallach, O.*, u. *R. Sieverts*: Über Pinolbisanitrosochlorid und Pinoliso-nitrosochlorid. Liebigs Ann. Chem. 306, 278 (1899).
162. *Walling, Ch.*: Free Radicals in Solutions, S. 352. New York: John Wiley & Sons, 1957.
163. *Wayne, R. P.*: Photolysis of nitrosyl chloride by ultra-violet radiation. Nature [London] 203, 516 (1964).
164. *Weiser, D.*, and *H. Metzger* (BASF): Process for the purification of lactams. Brit.P. 969993 (26.9.62/16.9.64).
165. *Welz, H.* (Farbenfabriken Bayer): Verfahren zur Herstellung von Oximen. D.B.P. Anm. F 14757 (19.5.54/6.10.55).
166. *Wieland, H.*: Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan. Liebigs Ann. Chem. 381, 200 (1911).
167. *Wieland, Th.*, u. *D. Grimm*: Mechanismus der Oximspaltung durch salpetrige Säure. Chem. Ber. 96, 275 (1963).
168. *Williams, F.*: Radiation chemistry of hydrocarbons. Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 101 (1963).

(Eingegangen am 15. Juli 1966)

Photochromie und reversible Photoisomerisierung*

Prof. Dr. Ernst Fischer

Photochemical Laboratory, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	605
Einleitung und Definitionen	606
Einfache Photoisomerie-Systeme	606
Die Temperaturabhängigkeit von Quantenausbeuten in einfachen Photoisomerie-Systemen	614
Photoisomerie und Phototautomerie	618
„Klassische“ photochrome Systeme	623
Sensibilisierte Photoisomerie, strahlungschemische Isomerisierung und zwischenmolekulare Energieübertragung	634
Literatur	638

Vorwort

Bei photochemischen Reaktionen handelt es sich meist um eine primäre durch Bestrahlung mit Licht bewirkte Reaktion, auf welche eine mehr oder weniger lange Reihe thermisch-spontaner Reaktionen folgt. Letztere können nicht auf einfache Art rückgängig gemacht werden.

Vom Standpunkt der Reaktionen elektronisch angeregter Moleküle aus ist es besonders reizvoll, *reversible* photochemische Umlagerungen zu untersuchen, da hier die sekundären Reaktionen entweder ganz ausfallen oder reversible Umlagerungen sind. Als Beispiele mögen *cis-trans*-Isomerisierungen, Tautomerisierungen, und Ringschluß- bzw. Ringöffnungsreaktionen dienen. Infolge der *relativen* Einfachheit solcher Reaktionen bestehen Chancen, den Mechanismus der Photoreaktionen in Einzelheiten zu verstehen.

Im folgenden sollen einige Resultate beschrieben werden, welche während der letzten Jahre in unserem Laboratorium auf obigen Gebieten erhalten wurden. Literaturhinweise sind daher im wesentlichen auf eigene Veröffentlichungen beschränkt, was hier ausdrücklich betont sei. Ein Teil der Ergebnisse wurde noch nicht publiziert.

* Dieser Artikel ist dem Andenken von Professor *Yehuda Hirshberg* anlässlich seines sechsten Todestages gewidmet.

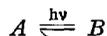
Einleitung und Definitionen

Die Bezeichnung „Photochromie“ wurde von *Hirshberg* (31) für ein durch ihn erstmals beschriebenes Phänomen eingeführt: Bestrahlt man Lösungen von Dehydrodianthron bzw. seinen Derivaten und Analoga bei tiefen Temperaturen, so entsteht eine intensive Färbung, welche durch Erwärmung rückgängig gemacht werden kann (57). Die im wesentlichen phänomenologische Benennung dient heute allgemein zur Bezeichnung von solchen reversiblen photochemischen Umlagerungen, welche durch ausgeprägte Änderungen des Absorptionsspektrums ausgezeichnet sind (meist vom Typ farbig \rightleftharpoons farblos), wobei die Natur dieser Umlagerungen sehr verschieden sein kann.

Wir betrachten die Photochromie als einen aus „visuellen“ Gründen speziellen Fall der reversiblen Photoisomerisierung, wobei letztere *jede durch Licht hervorgerufene innere Umlagerung des Moleküls* bezeichnet, welche entweder spontan bei höherer Temperatur oder durch Bestrahlung unter anderen Bedingungen, rückgängig gemacht werden kann.

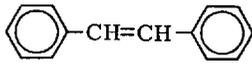
Einfache Photoisomerie-Systeme

Bei einem Molekül A, welches auch in der Form B existieren kann, besteht oft die Möglichkeit einer thermischen oder katalytischen Umwandlung $A \rightleftharpoons B$. Dabei stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, in welchem $[A]/[B]$ durch die Energiedifferenz der beiden Formen gegeben ist. Die thermische Umwandlung in beiden Richtungen hat eine Energiebarriere zu überwinden, welche nach der Arrhenius-Gleichung eine Temperaturabhängigkeit bedingt. Demnach läßt sich die thermische Umwandlung durch genügende Erniedrigung der Temperatur unterbinden. Wenn eine Umwandlung $A \rightarrow B$ und/oder $B \rightarrow A$ auch durch Bestrahlung, d.h. über elektronisch angeregte Zustände erfolgt, so bewirkt also Bestrahlung bei entsprechend niedriger Temperatur die Bildung eines Gemisches von A und B, in welchem nach Ende der Bestrahlung keine weiteren Änderungen der Moleküle in ihrem Grundzustand eintreten – das Gemisch ist eingefroren. Die Abwesenheit einer *thermischen* Umwandlung $A \rightleftharpoons B$ ist die Voraussetzung des Studiums der entsprechenden photochemischen Umwandlungen

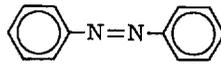


mit den üblichen stationären physikalischen Methoden wie Spektrophotometrie etc. Die Entwicklung der Tieftemperaturtechnik für photochemische (32), spektrophotometrische (32), dielektrische (26, 33) und

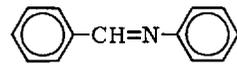
andere Messungen hat daher wesentlich zur Entdeckung von Umwandlungen beigetragen, welche bei Zimmertemperatur entweder gar nicht oder nur mit raschen Methoden, wie Blitzlichtphotolyse, beobachtbar sind. Das soll ein Beispiel zeigen: Die Existenz von *cis*- und *trans*-Isomeren des Stilbens (I) und des Azobenzols (II) und auch die photochemische Umlagerung von *trans* → *cis* ist bei diesen Verbindungen schon lange bekannt. Unklar aber blieb es lange, weshalb eine entsprechende Isomerie nicht auch im Benzanilin (III) und ähnlichen Verbindungen zu finden war.



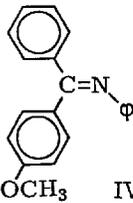
I



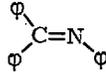
II



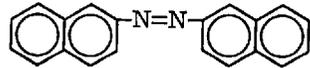
III



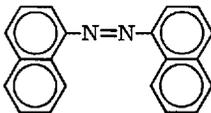
IV



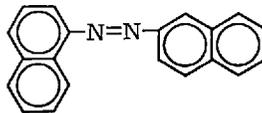
V



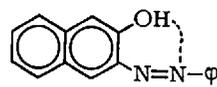
VI



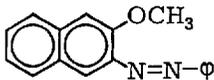
VII



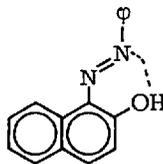
VIII



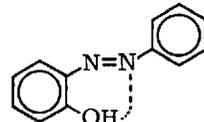
IX



X



XI



XII

Es sind mehrere Erklärungen für eine „prinzipielle Unmöglichkeit“ der Isomerie in diesem Falle vorgeschlagen worden (60). Endlich aber gelang es uns (73), eine solche *trans* → *cis*-Isomerisierung bei Temperaturen unterhalb ca. -80°C durch Bestrahlung dennoch hervorzurufen. Die thermische *cis* → *trans*-Rückumwandlung verläuft nämlich oberhalb -60°C schon so rasch, daß eine Absorptionsmessung nicht mehr möglich gewesen war. Die rasche, spontane Umwandlung beruht in diesem Falle darauf, daß die Aktivierungsenergie nur ca. 16 kcal/Mol beträgt, gegen-

über 23 kcal/Mol für Azobenzol und ca. 45 kcal/Mol für Stilben. Eine ähnliche Isomerisierung wurde für IV gefunden (13), nicht aber für V, in welcher die cis- und trans-Formen natürlich identisch sind. Kürzlich konnte Wettermark (1) diese Resultate mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse bei Zimmertemperatur bestätigen.

Auch die Existenz der cis-Formen der drei Azonaphthaline VI–VIII konnte durch Bestrahlung bei tieferen Temperaturen nachgewiesen werden (26, 14). In diesem Fall ist die Energiebarriere zwar so hoch wie beim analogen Azobenzol (23 kcal/Mol) aber der Pre-exponentialfaktor ist wesentlich höher, und die thermische cis \rightarrow trans-Umwandlung verläuft daher rascher, so daß sie durch Kühlung unterbunden werden muß. (In den meisten von uns untersuchten Fällen von cis-trans-Isomerie liegt das thermische Gleichgewicht vollständig auf Seiten der trans-Form, so daß es sich beim Einfrieren praktisch stets um ein Unterbinden der cis \rightarrow trans-Umwandlung handelt.)

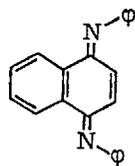
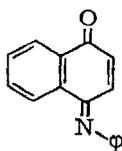
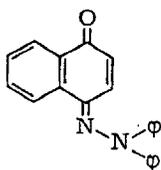
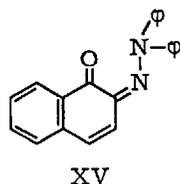
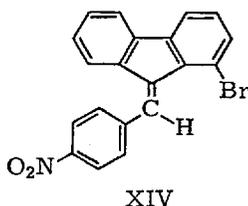
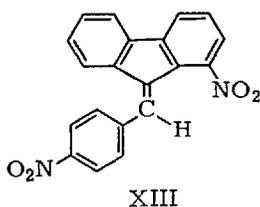
Der Einfluß von innermolekularen Wasserstoffbrücken auf die photochemische cis \rightleftharpoons trans- und die thermische cis \rightarrow trans-Isomerisierung wurde in Azoverbindungen untersucht. Besonders klare Resultate (27) wurden bei IX erhalten, das wohl ausschließlich in dieser Form vorliegt, während andere Hydroxyazo-Verbindungen auch in einer tautomeren Hydrazon-Form auftreten können (s. z. B. XI). In der trans-Form von IX besteht eine starke Wasserstoffbrücke zwischen Sauerstoff und Stickstoff, während dies bei der cis-Form nicht möglich ist, und nehmen wir an, daß die resultierende relative Stabilisierung der trans-Form im Grundzustand und vielleicht auch im angeregten Zustand für die besonderen Eigenschaften von IX verantwortlich ist. Wenn Lösungen von IX unterhalb -30°C bestrahlt werden, so tritt eine Änderung des Absorptionsspektrums auf, welche der in unsubstituierten aromatischen Azoverbindungen beobachteten ähnlich ist; es handelt sich daher wohl um eine Photoisomerisierung. Oberhalb -30°C verwandelt sich die Substanz spontan in die Ausgangsform zurück, wobei die Energiebarriere aber nur 12 kcal/Mol (1) beträgt. Im entsprechenden $-\text{OCH}_3$ -Derivat X hat diese Barriere den normalen Wert von 23 kcal/Mol. Ferner ist die Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Umwandlung von dem normalen Wert von ca. 0,2 auf ca. 0,02 reduziert, während für die cis \rightarrow trans-Reaktion die Quantenausbeuten für beide Verbindungen bei 0,2 bis 0,4 liegen.

Ähnlich (15) sind die Verhältnisse beim 1-Hydroxy-azobenzol (XII). Wenn man seine Lösungen bestrahlt, so findet man unterhalb -100°C spektrale Änderungen, die wohl als trans \rightarrow cis-Isomerisierung zu deuten sind. Auch hier verhält sich die entsprechende Methoxy-Verbindung normal, d. h. wie die unsubstituierte Verbindung, während in XII die Quantenausbeuten für trans \rightarrow cis stark reduziert sind. Die thermische cis \rightarrow trans-Umwandlung hat in XII recht niedrige Aktivierungsener-

gien, 5 bis 8 kcal/Mol in Kohlenwasserstoffen, 12 bis 13 kcal/Mol in Alkoholen. Allerdings mag hier auch ein katalytischer Effekt vorliegen, wie er z.B. beim 4-Hydroxy-azobenzol gefunden wurde (55). Vielleicht verläuft die Umlagerung aber auch über eine tautomere Zwischenstufe, wie wir sie beim 1-Phenylazo-4-hydroxynaphthalin fanden (s.u.). Unsere vorstehenden Resultate für XII hat kürzlich *Wettermark* bestätigt (59), als er auch hier die Blitzlichtphotolyse anwandte.

Mit Hilfe derselben Methode konnte *Wettermark* zeigen, daß eine tautomere Form (XII H) zwar gebildet wird, daß sie aber viel rascher verschwindet, als es der Rückbildung des trans-Isomers entspricht. Man muß somit annehmen, daß in diesem Fall die cis \rightarrow trans-Umlagerung nicht über (XII H) verläuft. (Fälle von kombinierter Isomerie und Tautomerie werden später erörtert werden.)

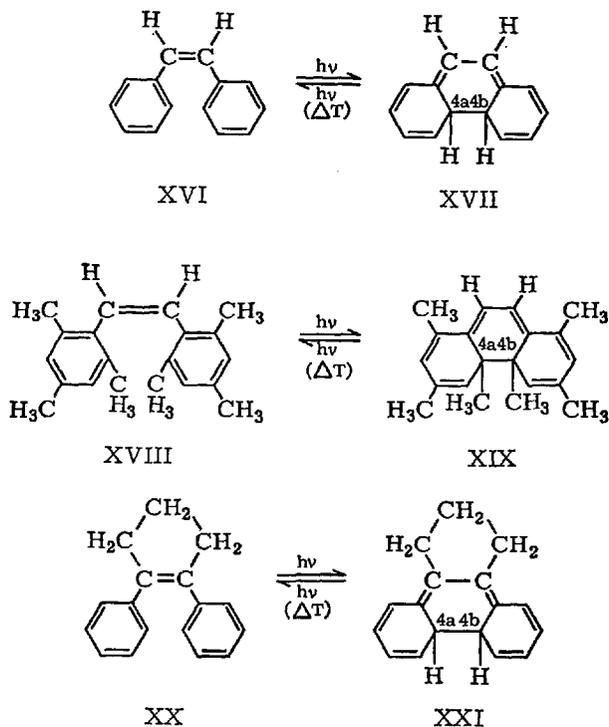
Von besonderem Interesse war für uns die Isomerie um eine Doppelbindung welche mit anderen Doppelbindungen „kreuz-konjugiert“ ist. Wir beschrieben seinerzeit (2) die cis-trans-Isomerie der Verbindungen XIII und XIV auf Grund der verschiedenen Dipolmomente der beiden Isomere.



Eine Reihe von Versuchen wurde nun unternommen um eine Photoisomerisierung um eine entspr. C=N-Doppelbindung herbeizuführen. Bestrahlungen in einem weiten Temperaturbereich bewirkten aber keinerlei Veränderungen im Absorptionsspektrum der drei in den Formeln wiedergegebenen Verbindungen. Die einzige Verbindung bei welcher positive Resultate erzielt wurden (16), war XV, das 2-Diphenylhydrazon des 1,2-Naphthochinons. Die spektralen Veränderungen, welche in Lösungen dieser Verbindung hervorgerufen wurden, sind recht ausgeprägt, und bestehen im wesentlichen im Auftreten einer neuen Bande, welche ca. 100 nm gegenüber der ursprünglichen Bande verschoben ist. Wie in allen

cis-trans-Systemen findet auch hier die photochemische Umwandlung in beiden Richtungen statt und hängt in ihrem Ausmaß von der Wellenlänge des zur Bestrahlung dienenden Lichts ab (16, 14). Ein thermisches Gleichgewicht stellt sich bei Raumtemperatur schon in einigen Stunden ein. Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion erster Ordnung entspricht einer Aktivierungsenergie von ca. 10 kcal/Mol, jedoch ist der „Pre-exponentiale Faktor“ mit 10^4 abnormal klein. Ferner unterscheidet sich dieses System von den früher erwähnten dadurch, daß im thermischen Gleichgewicht in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln ca. 84 % in der einen Form vorliegen, d. h. daß die beiden Isomere recht ähnliche freie Energien haben. Die Enthalpiedifferenz wurde aus der Temperaturabhängigkeit des thermischen Gleichgewichts als ca. 0,4 kcal/Mol berechnet. Ob es sich hier wirklich um eine cis-trans-Isomerie handelt, kann durch diese Resultate noch nicht eindeutig entschieden werden.

In den oben beschriebenen Fällen von Isomerie handelt es sich um geometrische Isomere. Ein besonders schöner Fall von reversibler Photoisomerie vom Typ „Ring-Kette“ wurde von uns in den letzten zwei Jahren eingehend untersucht. Es ist die reversible Umwandlung cis-Stilben \rightleftharpoons 4a,4b-Dihydrophenanthren (52, 53):



Diese Reaktion wurde auch an verschiedenen Derivaten des Stilbens studiert, von denen XVIII und XX, mit ihren Cyclisierungsprodukten XIX und XXI, von besonderem Interesse sind.

Im Stilben (XVI) und seinem Hexamethyl-Derivat (XVIII) verläuft der Ringschluß nur in der cis-Form, während XX ohnehin eine cisoiden Struktur hat. Umgekehrt konnten wir mit Bestimmtheit nachweisen, daß XVII und XIX sowohl photochemisch wie thermisch in die entsprechenden cis-Stilbene zerfallen. Wir wollen hier die offene (Stilben) Form mit S und die Ringform mit R bezeichnen. Die photochemische Umwandlung $S \rightleftharpoons R$ ist reversibel. R hat eine breite Absorptionsbande im Sichtbaren (Maximum bei 450–470 m μ), so daß es durch Bestrahlen mit Licht in diesem Bereich völlig in S umgewandelt wird, da S hier nicht absorbiert. Andererseits absorbieren sowohl S wie R im Ultraviolett, so daß eine Bestrahlung hier eine nur teilweise Umwandlung von S in R bewirkt, deren Ausmaß von der Wellenlänge des einwirkenden Lichts abhängt. Es liegt hier ein besonders krasses Beispiel für den Einfluß der Wellenlänge vor, welcher schon eingehend in der cis-trans-Isomerisierung untersucht wurde (14). Der Wellenlängeneinfluß wird nach *Zimmerman* (67) quantitativ durch folgende Formel wiedergegeben, welche das Verhältnis zwischen den Konzentrationen S und R im photostationären Zustand ausdrückt, d. h. jenem Zustand, der bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ asymptotisch angestrebt wird:

$$[S]/[R] = (\epsilon_R/\epsilon_S) (q_R/q_S)$$

In dieser Formel bezeichnet ϵ die Extinktionskoeffizienten, während q_R und q_S die Quantenausbeuten der Reaktionen $R \xrightarrow{h\nu} S$ und $S \xrightarrow{h\nu} R$ mit Licht der Wellenlänge λ sind. Demnach bildet sich bevorzugt jeweils diejenige Form, welche bei λ weniger absorbiert. Wie Abb. 1 für das System $XX \rightleftharpoons XXI$ zeigt, liegt eine für die Bildung von R aus S günstige Situation nur in dem engen Bereich 270–290 nm vor, der relativ unzugänglich ist. Die optimale Wellenlänge ist ca. 280 nm, und man kann mit ihrer Hilfe etwa 68 % von XX in XXI umwandeln. Die Bestrahlung muß unterhalb –25 °C ausgeführt werden, um die thermische Rückwandlung $XXI \rightarrow XX$ zu unterbinden.

Im obigen Fall ist die Situation besonders günstig, da XX nur in einer cisoiden Form existieren kann. Beim Stilben (XVI) und seinen Derivaten, in welchen eine photochemische cis \rightarrow trans-Umwandlung mit

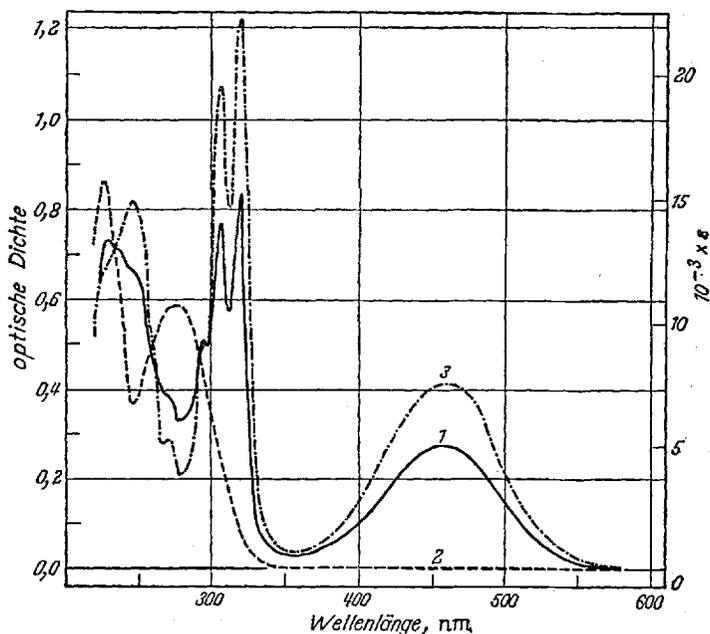


Abb. 1. Photocyclisierung von Diphenylcyclopenten (XX) zu (XXI), bei -20°C . Kurve 1: Absorptionsspektrum des Ausgangsmaterials, $5,5 \cdot 10^{-6}$ -molar, im Lösungsmittel von Abb. 2. Kurve 2: Dasselbe nach Bestrahlen mit Licht von 280 nm. Kurve 3: Durch Extrapolation 1 \rightarrow 2 erhaltenes Absorptionsspektrum von reinem XXI. Nach Erwärmen oder Bestrahlen mit sichtbarem Licht wird aus Kurve 2 wieder Kurve 1.

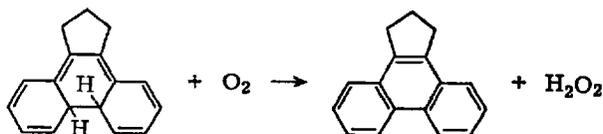
Quantenausbeuten von 0,2 bis 0,6 stattfindet, konkurriert diese Reaktion mit der Ringbildung:



Die Quantenausbeuten für die Ringbildung konnten berechnet werden. Sie sind für XVII ca. 0,1, für XIX ca. 0,04, und für XXI 0,4. Die Konkurrenz zwischen mehreren photochemischen Umwandlungsmöglichkeiten kompliziert natürlich die Berechnungen (53).

Die 4a,4b-Dihydro-phenanthrene zeichnen sich wie gesagt durch thermische Labilität aus – die Bindung zwischen den 4a und 4b Kohlenstoffatomen wird schon bei Zimmertemperatur leicht gesprengt, und es muß daher bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses $R \rightarrow S$ liegt für die Verbindungen XXI, XIX und XVII im Bereich von 20 kcal/Mol. Außerdem sind die Wasserstoffatome, welche an die 4a- und 4b-Kohlenstoffatome gebunden sind,

besonders aktiv, und reagieren rasch mit Sauerstoff und anderen Oxydantien unter Bildung von Wasserstoffperoxid und dem entspr. Phenanthren-Derivat:



Die Geschwindigkeit dieser interessanten Reaktion wächst mit der Konzentration von *R* und von Sauerstoff. Sie hat eine geringe Temperaturabhängigkeit, welche einer Aktivierungsenergie von ca. 5 kcal/Mol entspricht. Wenn die beiden Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt werden, verlangsamt sich die Oxydation 10 bis 20fach, d. h. es liegt ein primärer Isotopen-Effekt vor.

Die Cyclisierung von Hexamethylstilben liefert XIX, in welchem die aktiven Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind (52). Dadurch wird die Oxydationsmöglichkeit aufgehoben, und XIX ist somit gegen Sauerstoff stabil. Da auch seine thermische Stabilität relativ hoch ist, kann man mit XIX bei Zimmertemperatur in offenen Gefäßen arbeiten. Dies gestattet die Anwendung physikalischer Meßmethoden wie NMR, Infrarot, Molekulargewichtsbestimmung etc., was erstmalig eine präzise Erforschung des Cyclisationsproduktes ermöglichte (53) und die angegebene Strukturformel voll bestätigte.

Die Abhängigkeit des photochemischen Ringschlusses und der Ringöffnung von der Temperatur und der Viskosität des Mediums soll später besprochen werden. Hier sei nur noch abschließend erwähnt, daß diese Reaktion wohl der bisher einfachste Fall von Photochromie in organischen Systemen ist, im Sinne der anfangs erwähnten Definition.

Bevor wir kompliziertere Fälle beschreiben, sei noch ein Problem erwähnt, welches oft beim Arbeiten mit photochemisch hergestellten labilen Verbindungen auftaucht. Wenn wir im System $A \rightleftharpoons B$ die Form *A* mit Licht bestrahlen, welches sowohl durch *A* als durch *B* absorbiert wird, so wandelt sich im allgemeinen nur ein Teil von *A* in *B* um, und es bildet sich ein Gemisch der beiden. Ist eine Analyse des Gemischs bei tiefen Temperaturen und ohne Trennung der beiden Formen möglich, so kann das Absorptionsspektrum von reinem *B* ohne weiteres auf Grund der Spektren von *A* und *A* + *B* berechnet werden. Oft ist eine solche Analyse aber nicht möglich, und man muß indirekte Methoden anwenden. Bei den Reaktionen XVI → XVII und XX → XXI wurde hier die Oxydation zu Phenanthren zu Hilfe genommen, denn Phenanthren ist stabil und sein Gemisch mit Stilben kann gaschromatographisch analysiert werden (53). Beim Hexamethylstilben ist diese Methode nicht anwend-

bar, jedoch läßt sich hier NMR zur ungefähren Analyse gebrauchen. Bei vielen Fällen von cis-trans-Isomerie sind solche Möglichkeiten aber nicht vorhanden. Es konnte nun gezeigt werden (17), daß das Ausmaß der Umwandlung von *A* in *B* berechenbar ist, wenn die Spektren von *A* und von den photostationären Gemischen, welche durch Bestrahlung bei zwei verschiedenen Wellenlängen erhalten werden, bekannt sind. Die Berechnung beruht auf der Annahme, daß das Verhältnis zwischen den Quantenausbeuten $q_{A \rightarrow B}$ und $q_{B \rightarrow A}$ nicht von der Wellenlänge des Bestrahlungslichts abhängt. Diese Annahme ist in vielen bekannten Fällen annähernd berechtigt, besonders wenn beide Wellenlängen innerhalb einer Absorptionsbande liegen. Diese Methode ist z. B. bei den diversen cis-trans-Systemen anwendbar, in welchen eine thermische cis \rightarrow trans-Umwandlung durch Kühlung verhindert werden muß.

Die Temperaturabhängigkeit von Quantenausbeuten in einfachen Photoisomerie-Systemen

Im Jahre 1959 beobachteten wir (18), daß die isomere Zusammensetzung des photostationären Zustands beim Azobenzol und noch ausgeprägter bei den Azonaphthalinen stark von der Temperatur abhängig ist,

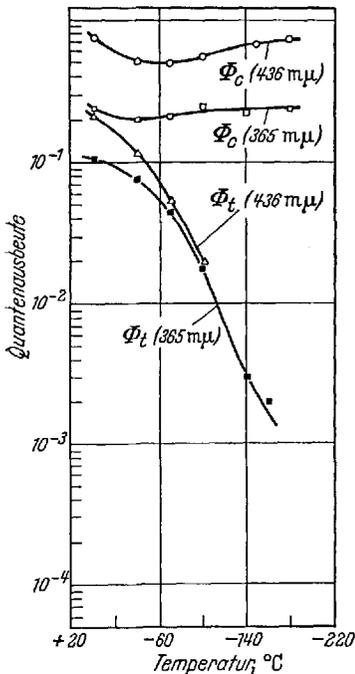


Abb. 2. Quantenausbeuten für die cis \rightarrow trans- (Φ_c) und trans \rightarrow cis- (Φ_t)-Photoisomerisierung von 2,2'-Azonaphthalin bei verschiedenen Temperaturen, mit Licht der angegebenen Wellenlängen ($3 \cdot 10^{-6}$ molar in einem 1:1-Gemisch von Methylcyclohexan und 3-Methylpentan).

und sich beim Abkühlen zugunsten der trans-Form verschiebt. Da die Extinktionskoeffizienten sich mit der Temperatur kaum ändern, muß sich nach den oben erwähnten Gleichungen das Verhältnis zwischen den Quantenausbeuten beim Kühlen stark verschieben. Spätere Versuche (49) bestätigten dies und zeigten, daß die Ausbeute der trans \rightarrow cis-Reaktion bei tiefen Temperaturen stark temperaturabhängig ist, während die Ausbeute der cis \rightarrow trans-Reaktion praktisch konstant bleibt, sogar in einem Kohlenwasserstoffglas bei -180°C (Abb. 2). Ähnliche Resultate wurden auch für Stilben und einige seiner Derivate gefunden (50). Hier konnte parallel zur Photoisomerisierung auch die Fluoreszenz der trans-Form bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, was die theoretische Behandlung dieses Phänomens erleichtert (50). Wir kamen zu dem Schluß, daß zwischen dem ersten angeregten Zustand vom trans-Molekül und dem Endzustand (cis oder trans im Grundzustand) eine Energiebarriere von 1,5 bis 3 kcal/Mol besteht, welche für die obige Temperaturabhängigkeit verantwortlich ist. Beim cis-Molekül ist diese Barriere offenbar zu gering, um in dem Temperaturbereich bis -140°C nachweisbar zu sein. Bei der cis \rightarrow trans-Umwandlung von Stilben wurde im Bereich -140 bis -180°C auch ein Absinken dieser Quantenausbeute gefunden, und es ist anzunehmen, daß bei noch tieferen Temperaturen in allen Fällen die Quantenausbeuten abfallen. Es soll hier betont werden, daß die oben beschriebene Temperaturabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Umwandlung größtenteils in einem Temperaturbereich existiert, in welchem das Lösungsmittel (ein Gemisch von Methylcyclohexan und 3-Methylpentan) noch völlig flüssig ist. Diese Resultate stellen einen der wenigen experimentellen Nachweise dafür dar, daß Energiebarrieren zwischen angeregten Zuständen eines Moleküls bestehen. Wie später gezeigt werden soll, überlagern sich diesem reinen Temperatureffekt in bestimmten Fällen noch Viscositäts- und spezifisch-chemische Effekte.

Es ist interessant, daß diese Temperaturabhängigkeit sowohl beim Azobenzol und den Azonaphthalinen, als auch beim Stilben gefunden wurde, nicht aber bei den schon erwähnten Anilen (III) oder beim Azoxybenzolen (50). Es scheint demnach, daß die Symmetrie der zentralen Doppelbindung in diesem Zusammenhang wichtig ist.

Die Erforschung dieser interessanten und ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit wurde durch Untersuchungen an Derivaten des Azobenzols und des Stilbens in verschiedenen Lösungsmitteln erweitert.

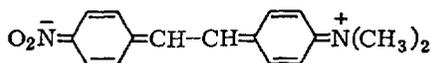
Substitutionseffekte

Es wurde geprüft, ob die erwähnte Temperaturabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeute durch Substituenten beeinflusst wird. Es soll hier zwischen sterischen und „elektrischen“ Effekten unterschieden werden, obwohl die Differenzierung nicht voll berechtigt ist.

Im Hexamethylstilben (XVIII), welches durch Methylierung der vier ortho-ständigen und zwei para-ständigen Wasserstoffatome im Stilben entsteht, besteht eine starke sterische Hinderung, welche besonders im Absorptionsspektrum der trans-Form weitgehende Änderungen bewirkt. Im 2,4,6-Trimethylstilben (XXII) ist diese Änderung weniger ausgeprägt. Parallel dazu fanden wir (28a), daß im XVIII weder die cis \rightarrow trans- noch die trans \rightarrow cis-Quantenausbeute von der Temperatur abhängt, während im XXII die trans \rightarrow cis-Ausbeute von 0,5 bei +25°C auf 0,13 bei -180°C sinkt. Für Stilben selbst lauten die entsprechenden Werte 0,5 und 0,006.

Die beiden analogen Methylverbindungen des Azobenzols haben praktisch dasselbe Absorptionsspektrum wie Azobenzol selbst, so daß hier offenbar die für die Mesomerie erforderliche Koplanarität der beiden Ringe auch in der methylierten Verbindung noch weitgehend erreichbar ist. Auch zeigt sich hier entsprechend dem Fehlen eines Einflusses auf das Spektrum kein Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten; sowohl das 2,4,6-Trimethylazobenzol wie das 2,4,6,2',4',6'-Hexamethylazobenzol besitzen eine dem Azobenzol ähnliche Temperaturabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeute (28a).

Recht ähnlich liegen die Verhältnisse beim „elektrischen“ Effekt, dessen extremster Einfluß wohl im 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben (XXIII) vorliegt. In dieser Verbindung ist die Absorption weitgehend nach Rot verschoben, was durch Mesomerie mit der bipolaren Form



sowohl im Grundzustand wie im angeregten Zustand erklärt wird (58). Es war also zu erwarten, daß auch die Photoisomerisierung, an welcher ja beide Zustände beteiligt sind, durch diese Substituenten beeinflusst wird. In Arbeiten von *Schulte-Frohlinde* und Mitarbeitern (56b) wurde gezeigt, daß in Lösungen von XXIII die Quantenausbeute der trans \rightarrow cis-Umlagerung sehr vom Lösungsmittel abhängt, während dies für die cis \rightarrow trans-Reaktion nicht der Fall ist. Unsere Versuche ergaben (28b), daß in XXIII eine starke Temperaturabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Ausbeute schon im Temperaturbereich +100 bis -50°C besteht, d.h. der Bereich der Temperaturabhängigkeit ist stark nach oben verschoben. Die darauf basierende Temperaturabhängigkeit des photochemischen Gleichgewichts in zwei Lösungsmitteln (Bestrahlung bei 365 nm) ist in der folgenden Tabelle dargestellt, welche auch die Lösungsmittelabhängigkeit zeigt. Die Parallelität von Temperaturabhängigkeit und Lösungsmittelabhängigkeit der trans \rightarrow cis-Quantenausbeuten ist noch im 4-Nitro-4'-methoxystilben vorhanden, welches beide Abhängigkeiten im verringerten

Methylcyclohexan/Dekalin		Toluol	
Temp. [°C]	% trans	Temp. [°C]	% trans
+70	22	+100	28
+50	25	+80	35
+25	35	+25	80
-25	62	+10	88
-50	85	-10	95

Maß zeigt (28b, 56). Dementsprechend ist auch das Absorptionsspektrum weit weniger nach Rot verschoben als im 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben.

Es ist weiter von Interesse, daß bei den monosubstituierten Stilbenen ein wesentlicher Unterschied zwischen elektropositiven und elektronegativen Gruppen beobachtet wurde (28b). So fanden wir (50), daß die obige Temperaturabhängigkeit beim p-Chloro-stilben wesentlich schwächer ist als beim Stilben und beim p-Bromo-stilben praktisch bis -160°C nicht auftritt. Das p-Nitro-stilben verhält sich ähnlich (28b). Andererseits zeigt das p-Dimethyl-aminostilben eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit als das Stilben, wenn auch nicht so stark wie die oben erwähnten p,p'-disubstituierten Verbindungen.

Bei den entsprechenden Azoverbindungen wird die Situation dadurch kompliziert, daß im p-Amino-, bzw. p-Dimethylamino-azobenzol eine „acid-base“ katalysierte thermische cis \rightarrow trans-Umwandlung stattfindet (19), ähnlich wie in der entsprechenden Hydroxy-Verbindung. Dies kompliziert die Arbeit und verkleinert den Temperaturbereich der Messungen. Die mit dem 4-Nitro-4'-dimethylaminobenzol erhaltenen Ergebnisse sind daher noch nicht eindeutig. Das 4-Nitro-4'-methoxyazobenzol verhält sich sowohl im Absorptionsspektrum wie in der Temperaturabhängigkeit ähnlich dem Azobenzol, so daß auch hier, wie im Fall der sterischen Hinderung, diese Einflüsse beim Azobenzol weniger ausgeprägt sind als beim Stilben.

Die bisher erwähnte Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten wurde wie gesagt in einem Temperaturbereich beobachtet, in welchem die untersuchten Lösungen völlig flüssig sind. Letzthin (28b) konnten wir ergänzend beobachten, daß in hochviskosen Lösungsmitteln, welche beim Kühlen Gläser bilden, der obige Temperaturbereich nach höheren Temperaturen verschoben wird. Solche Versuche wurden in Glycerintriacetat und in Glycerin ausgeführt. Interessanterweise wurde hier auch beim p-Bromo-stilben eine Temperaturabhängigkeit beobachtet.

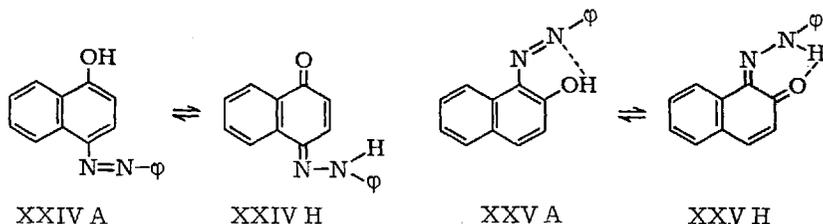
Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch in der reversiblen Photocyclisierung „cis-Stilben \rightleftharpoons 4a,4b-Dihydrophenanthren“ eine starke Tem-

peraturabhängigkeit der Quantenausbeute in der Richtung \rightarrow , nicht aber in \leftarrow beobachtet wurde (53). Bei -25°C sind die Werte $\vec{q} = 0,4$, $\overleftarrow{q} = 0,4$, während bei -160°C $\vec{q} = 0,02$ $\overleftarrow{q} = 0,6$. Auch hier scheint im wesentlichen ein reiner Temperatureffekt vorzuliegen, welchem ein Viscositätseffekt überlagert ist.

Photoisomerie und Phototautomerie

Bei den oben beschriebenen Systemen handelt es sich um solche mit zwei Komponenten, in welchen die einzigen Reaktionen die thermische oder photochemische Isomerisierung waren. Im folgenden sollen Versuche mit komplizierteren Systemen behandelt werden.

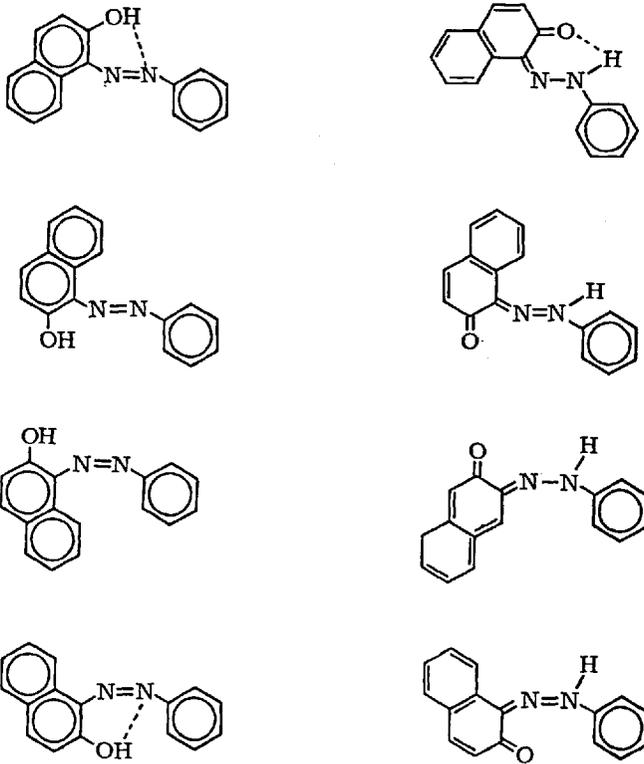
Wie erwähnt, können o- und p-Hydroxy-azobenzol und -Azonaphthalin prinzipiell auch in den tautomeren Hydrazon-Formen existieren. Dies wurde schon durch *Kuhn* und *Bär* (45) für XXIV und durch *Burawoy* (7) für XXV gezeigt.



(Es zeigte sich in unseren Untersuchungen, daß die Naphthalin-Derivate allgem. aufschlußreichere Resultate geben als die entspr. Benzol-Derivate.) Die Tieftemperaturtechnik erwies sich auch hier als sehr nützlich. Vorerst konnten wir feststellen (20), daß das Tautomergleichgewicht XXIV A \rightleftharpoons XXIV H sowohl in Alkoholen wie in Methylcyclohexan (MCH) stark temperaturabhängig ist, und zwar bewirkt Abkühlen in Alkohol eine Verschiebung zugunsten der Azo-Form, und in MCH zugunsten des Hydrazons. Da MCH als inertes Lösungsmittel angesehen werden kann, konnte aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses XXIV A/XXIV H die Enthalpiedifferenz der beiden Tautomeren auf $2 \pm 0,2$ kcal/Mol geschätzt werden. Es war nun von besonderem Interesse, die cis-trans-Photoisomerisierung der Azo-Form und ihre Wechselwirkung mit der Tautomerisierung zu untersuchen. Die Löslichkeit von XXIV in MCH ist leider so gering, daß Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen ein Ausfällen bewirken. Dafür sind die alkoholischen Lösungen um so nützlicher, da in diesen bei tiefen Temperaturen die Azo-Form überwiegt. Ferner ist die Tautomerisierung $A \rightleftharpoons H$ unterhalb -130°C

eingefroren. Es zeigte sich (20), daß Bestrahlung bei -140°C spektrale Änderungen bewirkt, welche einer $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung zuzuschreiben sind. Die Existenz von vier isosbestischen Punkten wies darauf hin, daß diese Photoisomerisierung „normal“ ist. Die thermische Rückwandlung ist aber keineswegs normal, sondern verläuft auf dem Umweg $\text{cis} \xrightarrow{1} \text{Hydrazon} \xrightarrow{2} \text{trans}$. Durch entsprechendes Manipulieren mit der Temperatur im Bereich von -130 bis -110°C konnten die beiden Reaktionen weitgehend voneinander getrennt werden. Die Aktivierungsenergien sind ca. 12 kcal/Mol für 1 und 11 für 2, gegenüber 23 kcal/Mol für die normale $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ -Spontanumwandlung. Der kompliziertere, aber energetisch billigere Weg wird also bevorzugt. Da die Hydroxylgruppe p-ständig ist, muß die Tautomerisierung bimolekular verlaufen, wobei das Lösungsmittel gewiß eine wichtige Funktion bei der Wasserstoffübertragung ausübt. Ähnliche Resultate wurden auch in 2-Methyltetrahydrofuran gefunden, allerdings konnten hier die beiden Teilreaktionen nicht so gut voneinander differenziert werden.

Beim 1-Phenylazo-2-naphthol (XXV) liegt die Situation noch komplizierter. Tafel 1 zeigt die acht verschiedenen Konfigurationen dieses Moleküls in seinen beiden tautomeren Formen (47), wobei natürlich die Existenzwahrscheinlichkeit der diversen Formen energetisch bedingt ist. Die Tautomerie in dieser Verbindung kann als erwiesen angesehen werden. Die Zuordnung der Hydrazon-Formel wurde durch Infrarotmessungen mit ^{18}O -Substitution und durch NMR-Messungen mit ^{17}O -Substitution bewiesen (48). Das photochemische Verhalten der Verbindung ist komplex (2) und soll hier nur kurz beschrieben werden. Oberhalb ca. -90°C bewirkt eine Bestrahlung mit ultravioletterem oder sichtbarem Licht keinerlei spektrale Veränderungen. Bei tieferen Temperaturen dagegen finden weitgehende Veränderungen statt, welche von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Wellenlänge des Lichts abhängen. All diesen Änderungen ist gemeinsam, daß sie durch Erwärmen auf oberhalb ca. -90°C rückgängig gemacht werden können. In Abb. 3 ist das Verhalten beim Bestrahlen einer Lösung in einem Methylcyclohexan-Isohexan-Gemisch bei -187°C beschrieben. Wenn bei 365 oder 405 nm eingestrahlt wird (a), sinkt die Absorption fast im gesamten Meßbereich; die extrapolierte Kurve zeigt die Richtung dieser Veränderung. (Solche Extrapolationskurven haben sich als sehr nützlich erwiesen, um aus relativ kleinen Absorptionsänderungen ein klares Bild von dem Spektrum des Reaktionsprodukts zu erhalten. Die obere Grenze einer solchen Extrapolation ist, in Abwesenheit weiterer Informationen über das Ausmaß der Reaktion, nur durch die triviale Bedingung gegeben, daß die Absorption des Produktes nicht negativ sein kann. Ein „Überextrapolieren“ tut dem qualitativen Wert der Methode keinen Abbruch (2).) Wenn die obige Lösung bei höheren Temperaturen, bis -130°C , bestrahlt wird,



Tafel 1

so treten ähnliche Änderungen auf, wobei deren *Ausmaß* von der Wellenlänge und der Temperatur abhängt. Wird aber bei -187°C langwelliges Licht ($\lambda > 410 \text{ nm}$) eingestrahlt, so ergibt sich ein wesentlich anderes Verhalten wie Kurven 1–4 in b) zeigen: Die Schulter im Bereich von 400 nm bildet sich zu einem Maximum aus, während die Absorption oberhalb 420 nm stark reduziert wird. Wir ordnen den ersteren Absorptionbereich der Azo-Form (XXV A), den letzteren aber der Hydrazone-Form (XXV H) zu, so daß hier eine Phototautomerisierung vorliegt. Beim Unterbrechen der Bestrahlung findet eine thermische Rückreaktion statt, welche genau dem Kurvenzug $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 6$ folgt, unter Einhaltung der isosbestischen Punkte. Diese thermische Reaktion ist sehr viscositätsabhängig und wird schon durch leichte Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittels stark beeinflusst. Kurve 5 ist durch Extrapolation von $6 \rightarrow 4$ berechnet und sollte mehr oder weniger das Spektrum der Azo-Form beschreiben, während die Kurve 7 durch beinahe maximale Extrapolation von $4 \rightarrow 6$ erhalten wurde und der Hydrazone-Form zuzuordnen

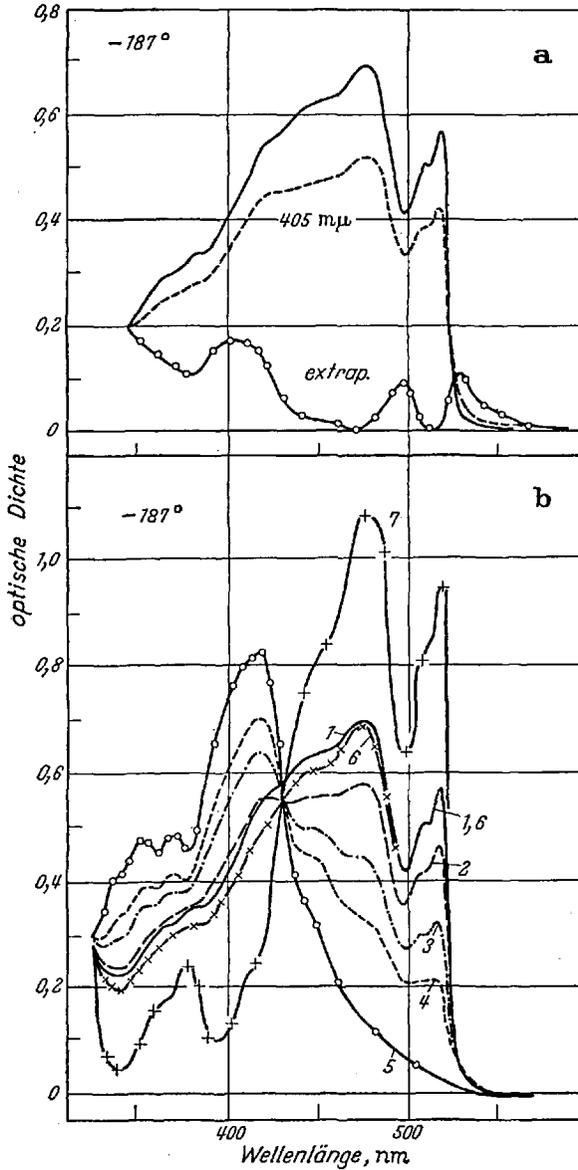
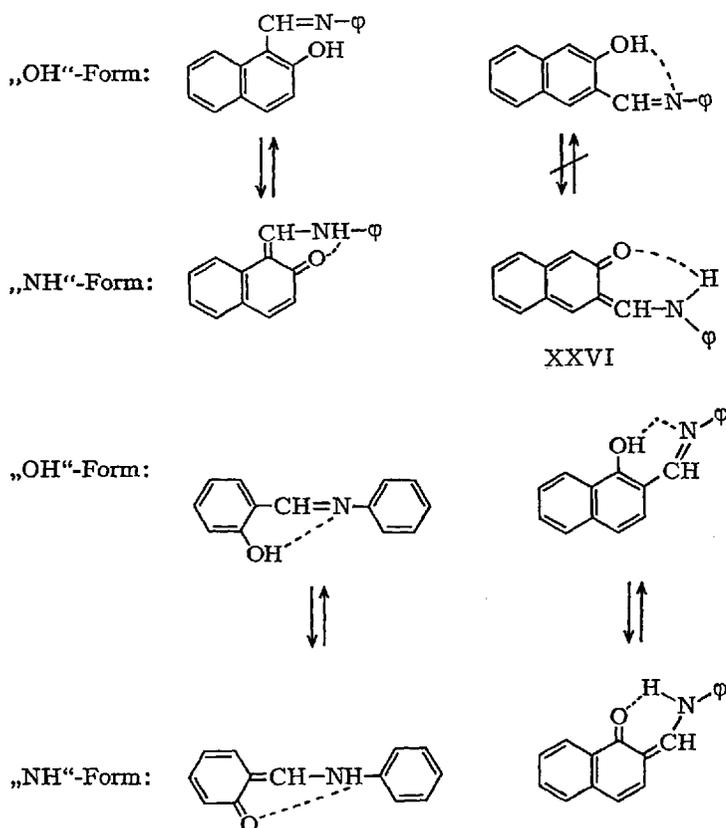


Abb. 3. Reversible photochemische und thermische Änderungen im Absorptionsspektrum von 1-Phenylazo-2-naphthol, $4 \cdot 10^{-6}$ molar, in einem 2:1-Gemisch von Methylcyclohexan und 3-Methylpentan, bei -187°C . — a) Volle Kurve: vor Bestrahlung; gestrichelte Kurve: nach Bestrahlung bei 405 nm. Extrapolierte Kurve: in der Richtung des Bestrahlungsprodukts extrapoliert, bis die Minima Null werden. b) Kurve 1: vor Bestrahlung. Kurven 2, 3, 4: Resultat der Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe, aus deren Licht die

ist. Auf die weiteren spektralen Änderungen, welche teils durch Bestrahlung, teils durch sekundäre Spontanreaktionen bewirkt werden (insbesondere im Spektralbereich oberhalb 530 nm), kann hier nicht eingegangen werden.

Eine vielleicht etwas ähnliche Situation liegt in den analogen *o*-Hydroxyanilen vor, deren einfachste die folgenden Verbindungen sind:



Wellenlängen unterhalb 410 nm ausgefiltert wurden. Kurven 4 → 3 → 2 → 6: Resultat der allmählichen thermischen Umwandlung von 4. Kurve 6: ebenfalls durch Extrapolation 4 → 2 erhalten, wobei das Ausmaß der Extrapolation durch die Koizidenz der Banden bei 475 und 515 nm gegeben wurde. Kurve 7: Wie Kurve 6, doch wurde in einem Ausmaß extrapoliert, welches das Minimum bei 340 nm bis auf etwa Null erniedrig (= maximale Extrapolation). Kurve 5: durch Extrapolation von 6 → 4 erhalten. Kurven 5 und 7 sollen ungefähr die Spektren der reinen Azo-, bzw. Hydrazon-Formen wiedergeben. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wird das ursprüngliche Spektrum erhalten.

Die Lösungen dieser Verbindungen und ihrer Ringsubstitutionsprodukte wurden in einem weiten Temperaturbereich eingehend untersucht (8, 9, 10). In allen Fällen bewirkte eine Bestrahlung in Tieftemperaturgläsern, z. B. in Paraffinöl bei -75°C oder in MCH/Ligroin bei -180°C , das Auftreten einer breiten Absorptionsbande bei ca. 480 nm, welche der chinoiden „NH“-Form zuzuschreiben ist. Auch hier läßt sich die spektrale Änderung nur in hochviskosen Medien einfrieren. Beim Erwärmen, bzw. Erweichen des glasigen Mediums wird das thermische Gleichgewicht eingestellt, welches je nach der Verbindung und der Temperatur entweder mehr auf seiten von „NH“ oder „OH“ liegt. In späteren Publikationen von *Schmidt* und *Cohen* sind diese Systeme eingehend beschrieben worden.

In beiden obigen Fällen existieren starke innere Wasserstoffbrücken zwischen O und N, und es ist kaum anzunehmen, daß die einfache Wanderung des Wasserstoffs entlang dieser Brücke sogar im Glas unterbunden werden kann. Offenbar müssen sekundäre sterische Umlagerungen eine Rolle spielen, an welchen zumindestens ein Teil der in Tafel 1 angeführten Formen teilnimmt.

In Lösungen der Verbindung XXVI wurde durch Bestrahlung keine entsprechende Bande bei 480 nm gebildet. Analog zum 2-OH-3-Phenylazonaphthalin (IX) läßt sich dies durch die hohe Energie der entsprechenden chinoiden Form erklären. Andererseits war es interessant, wiederum in Analogie zu IX, die Isomerisierung um die C=N-Bindung nebst ihrer Beeinflussung durch die innere Wasserstoffbrücke zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch in dieser Verbindung weitgehende spektrale Veränderungen durch eine Bestrahlung bei tiefen Temperaturen (nicht nur in Gläsern) hervorgerufen werden. Sie sind zwar durch Erwärmen völlig rückgängig zu machen, andererseits sind sie komplizierter als es einer cis-trans-Isomerisierung entspricht und noch nicht restlos aufgeklärt (22).

„Klassische“ photochrome Systeme

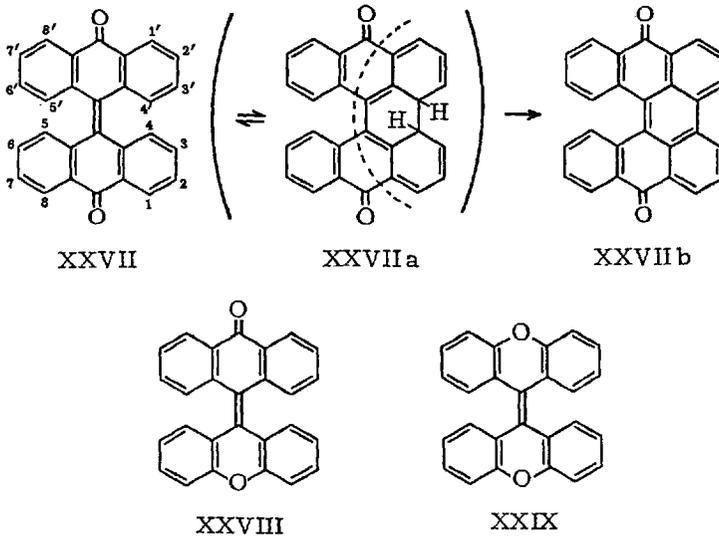
Allgemeines

Das Phänomen der Photochromie ist mehrfach in Review-Artikeln beschrieben worden, letzthin durch *Dessauer* und *Paris* (12). Hier sollen daher nur unsere Ergebnisse in den Serien der Dehydrodianthrone und der Spiropyrane beschrieben werden. Die Photochromie im System „cis-Stilben/4a,4b-Dihydrophenanthren“ wurde schon oben besprochen. Kurzlebige Formen, welche durch Kühlen nicht ausreichend stabilisiert werden, wie z. B. viele aromatische Moleküle im Triplettzustand, fallen außerhalb des Rahmens dieser Übersicht.

In beiden genannten Serien von photochromen Verbindungen hat sich allmählich herausgestellt, daß die farbigen Modifikationen ein Gemisch von zwei oder mehr isomeren Formen sind (5, 34, 35, 41 b, 42, 44). Das Konzentrationsverhältnis zwischen diesen Isomeren hängt von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab, solange zwischen den farbigen Formen ein thermisches Gleichgewicht existiert. Bei genügend tiefen Temperaturen ist dies nicht mehr der Fall, und man kann dort das Konzentrationsverhältnis durch Bestrahlen ändern, wobei wiederum die Wellenlänge des Lichts eine Rolle spielt. In solchen Fällen haben wir also eine Überlagerung der photochemischen Umlagerungen farblos \rightleftharpoons farbig und farbig I \rightleftharpoons farbig II etc. Die Quantenausbeuten der Umlagerungen können dann nur abgeschätzt werden, und eine quantitative Photochemie wie bei den cis-trans-Systemen ist hier nicht immer möglich.

Dehydrodianthron, Derivate und analoge Verbindungen

Das Dehydrodianthron (XXVII) nebst einigen seiner Derivate, das Xanthylideneanthron (XXVIII) und das Bixanthylen (XXIX) sowie seine Derivate waren die ersten Verbindungen, in deren Lösung die Photochromie entdeckt wurde (31).



Die damaligen Messungen wurden unter Bedingungen ausgeführt, die heute primitiv anmuten, und sie haben deshalb nur noch qualitative Bedeutung. Insbesondere hat man damals nur den sichtbaren Bereich des Absorptionsspektrums, d.h. das Spektrum der farbigen Form, un-

tersucht (33). Nach einer längeren Pause in der Untersuchung der Verbindungen fanden wir (35), daß auch eine photochemische Reaktion in der umgekehrten Richtung, d.h. farbig \rightarrow farblos stattfindet, allerdings nur beim 4,5'-Dimethyl-XXVII. Neben dieser photochemischen Reversibilität ergab sich, daß sich beim Entfärben durch Bestrahlen mit sichtbarem Licht das Verhältnis der beiden Absorptionsbanden (bei ca. 640 und 480 + 440 nm) zugunsten der langwelligen Bande ändert (35). Weitere Versuche (5) in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, daß dieses Verhältnis stark vom Lösungsmittel abhängt (wie unabhängig und sehr ausführlich Kortüm gezeigt hat (44)). Die so erwiesene Existenz von zwei oder mehr Modifikationen der farbigen Form half, die Kontroverse betreffend der von uns vertretenen Identität der thermochromen und der photochromen farbigen Formen zu beseitigen (44). Im übrigen soll hier betont werden, daß im unsubstituierten XXVII jede Bestrahlung (auch unter absolutem Luftausschluß) neben der reversiblen Farbbildung auch eine irreversible Reaktion bewirkt, welche weder durch Bestrahlen noch durch Erwärmen rückgängig gemacht werden kann. Es handelt sich wohl um eine Wasserstoffabspaltung oder interne Dehydrierung unter Bildung von XXVIIb, welche schon von Brockmann und Mühlman (6) untersucht wurde. Diese Tatsache erschwert natürlich eine quantitative Arbeit. Es genügt aber, zwei der vier zur zentralen Doppelbindung o-ständigen Wasserstoffatome durch andere Atome oder Gruppen zu ersetzen, um diese Reaktion zu unterbinden (37, 33). In den resultierenden Verbindungen, von denen wir besonders die 4,5'-Dimethyl-, die 4,5'-Dichlor-, die 4,5'-Difluor- sowie die 3,4,5',6'-Dibenzo-Derivate näher untersuchten (5, 33), ist die reversible Farbbildungsreaktion weitgehend frei von irreversiblen Nebenreaktionen. Die thermische Rückbildung des Ausgangsmaterials muß durch Kühlen auf unter ca. -60°C unterbunden werden. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 13 bis 14 kcal/Mol.

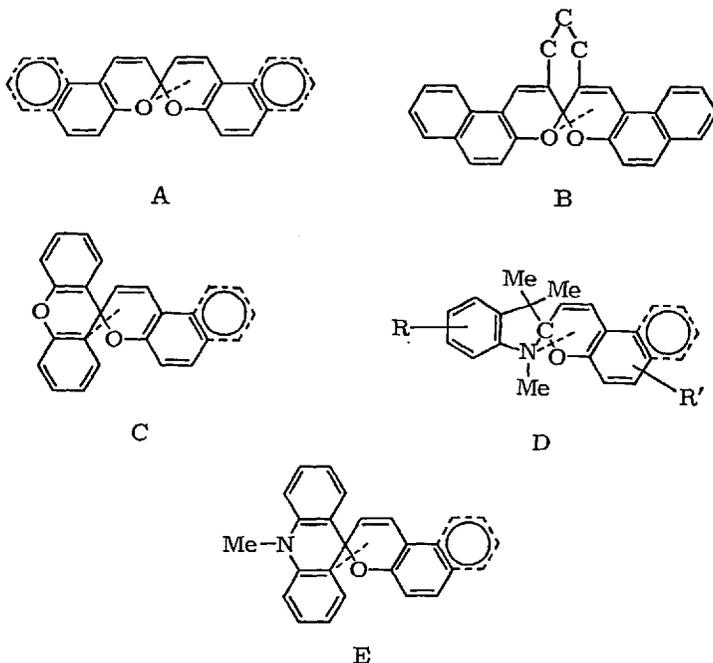
Was nun die Struktur der farbigen Form betrifft, so erscheint noch kein klarer Beweis für irgendeine der diversen Hypothesen vorzuliegen. Angesichts der oben beschriebenen Photochromie der Stilbene, XVI \rightleftharpoons XVII, und insbesondere XVIII \rightleftharpoons XIX, hat der Vorschlag (56a) einer analogen Ringbildung XXVII \rightarrow XXVIIa viel für sich, wobei die sekundäre Wasserstoffabspaltung dann zum XXVIIb führt. Allerdings bleibt die Frage offen, welcher Teil des sichtbaren Spektrums der farbigen Form dem Molekül XXVIIa zuzuordnen ist.

Die *photochemische* Rückreaktion „farbig \rightarrow farblos“ findet nur in polaren Lösungsmitteln statt (35), nicht in aliphatischen oder alicyclischen Kohlenwasserstoffen (5) (MCH, Dekalin). Parallel dazu tritt in letzteren Lösungsmitteln die kurzwelligere Bande im Spektrum der farbigen Form (zwischen 400 und 500 nm) fast ganz zurück. Wenn die Reaktion

farblos $\xrightarrow{h\nu}$ farbig in apolaren Lösungsmitteln nur \rightarrow stattfindet, so bedeutet dies, daß sie praktisch vollständig ist, d. h. im asymptotisch angestrebten photostationären Zustand ist eine vollständige Umwandlung in die farbig Form zu erwarten. In polaren Lösungsmitteln findet auch die Reaktion „farbig $\xrightarrow{h\nu}$ farblos“ statt, und daher kann diese Umwandlung in beiden Richtungen nicht komplett sein. Dementsprechend fanden wir nur in polaren Lösungsmitteln eine Abhängigkeit des photostationären Zustands von der Temperatur und der Wellenlänge. Eine Abhängigkeit der Farbbildung vom pH wurde nicht beobachtet. Die Quantenausbeute der Farbbildung in MCH/Dekalin-Gemischen ist ungefähr 1.

Spiropyrane

Mit den Bezeichnungen *A* bis *E* seien hier eine Reihe von Vertretern dieser Klasse aufgeführt, die als solche und in Form verschiedener Derivate photochromes Verhalten zeigen. Offensichtlich ist ihnen gemeinsam, daß sie zwei Heteroatome in den Ringen besitzen, von welchen das



eine Sauerstoff und das andere Sauerstoff oder Stickstoff ist. Nur in letzterem Fall (Verbindungen *D*, *E*) wurde auch eine photochemische Rückreaktion „farbig $\xrightarrow{h\nu}$ farblos“ beobachtet (35, 36). In allen Fällen

stellt sich bei genügend hohen Temperaturen das thermische Gleichgewicht farbig \rightleftharpoons farblos ein („Thermochromie“). In Lösungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen liegt dies Gleichgewicht oft auch bei $+100^{\circ}\text{C}$ noch praktisch vollständig auf der Seite der farblosen Form. Die Lage des Gleichgewichts kann durch Substitution beeinflusst werden. Die Temperatur, unterhalb welcher ein Einfrieren dieses Gleichgewichts stattfindet, liegt bei den unsubstituierten Verbindungen bei -60°C bis -90°C , während sie durch Substituenten, insbesondere die Nitrogruppe, bis auf Zimmertemperatur erhöht werden kann. Diese sog. „thermische Stabilität“ ist in polaren Lösungsmitteln höher und wird auch durch Erhöhung der Viskosität des Mediums günstig beeinflusst. Durch entsprechendes Manipulieren mit dem Verbindungstyp, den Substituenten und dem Medium lassen sich daher die Eigenschaften dieser Systeme in einem weiten Bereich ändern, was für technische Anwendungen recht wichtig ist. Lösungen von photochromen Stoffen in Plastik sind schon heute kommerziell erhältlich, und man kann sich die gewünschten Eigenschaften, wie Farbe und thermische Stabilität, aussuchen.

Soweit der phänomenologische Teil. Der Mechanismus der Farbbildung und der Entfärbung wurde hier eingehend untersucht. Ein großer Teil der Ergebnisse ist noch nicht veröffentlicht, und soll im folgenden zusammengefaßt werden.

1. Die geschlossene (farblose) Modifikation: Es scheinen keine eindeutigen kristallographischen Strukturbestimmungen vorzuliegen. Allgemein wird angenommen, daß das Spiropyran-Molekül aus zwei mehr oder weniger unabhängigen Hälften besteht, die sich in *annähernd* senkrecht zueinander liegenden Ebenen befinden (41a). Die Existenz von mehr als einer farblosen Form ist nicht ausgeschlossen, wobei in der Lösung ein thermisches Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen bestehen kann. Ein Teil des Absorptionsspektrums läßt sich der Pyran-Hälfte des Moleküls zuordnen, was besonders bei den Naphtho-Derivaten (gestrichelt in den Formeln) recht klar ist. Diese Tatsache wurde dazu verwendet, das Ausmaß der Umwandlung in die farbige Form abzuschätzen (41a).

2. Die Farbbildung: Bestrahlung mit Ultraviolett im Absorptionsbereich der (farblosen) Spiropyrane bewirkt weitgehende Änderungen in diesem Bereich sowie das Auftreten neuer Banden im Sichtbaren. Diese Reaktion ist nur leicht temperaturabhängig. In Gläsern von Kohlenwasserstoffgemischen findet sie bei -180°C noch rasch statt, während sie bei -196°C in diesem Gemisch, und bei -180°C in Alkoholgemischen, stark verlangsamt wird. Offenbar liegt hier im Extremfall ein Viskositätseffekt vor.

Die Farbbildung wurde mit einer Blitzlichtapparatur untersucht, in welcher die Temperatur zwischen -170 und $+150^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden kann (β). Es zeigt sich, daß in Anwesenheit von Luft die Farbbildung genau dem Blitz folgt, d.h. innerhalb des Auflösungsvermögens der Apparatur (ca. 10 Mikrosekunden) ist die Farbbildung augenblicklich. In Abwesenheit von Luft ist dies nicht der Fall, besonders nicht in apolaren Lösungsmitteln. (Farbige Zwischenprodukte werden später besprochen.)

3. Die thermische Rückreaktion: Nur in einigen Fällen ist die spontane Rückbildung des farblosen Spirans eine Reaktion erster Ordnung. Die Reaktion wurde in polaren und apolaren Lösungsmitteln untersucht, und zwar sowohl mit „langsamen“ Methoden bei entsprechend niedrigen Temperaturen als auch mit „raschen“ Methoden (Blitzlicht) bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen. Die Aktivierungsenergien liegen im Bereich 10 – 20 kcal/Mol für den ersten Teil der Reaktion. Oft wurde eine Folge von einer anfänglichen raschen Stufe und einer langsameren Stufe beobachtet.

4. Einfluß des pH: Wenn den durch Bestrahlung farbig gewordenen Lösungen (in Alkohol) kleine Mengen Salzsäure (es genügen einige Äquivalente) zugesetzt werden, beobachtet man einen Farbumschlag, welcher auf das Verschwinden der Banden im Gebiet 500 bis 600 nm und das Auftreten einer neuen Bande im Bereich 400 bis 500 nm zurückgeht (Abb. 4). Ein Zusatz von Triäthylamin oder anderen Basen macht diese Änderung rückgängig. Wird die Säure schon vor der Bestrahlung zugefügt, so entsteht bei der Bestrahlung „direkt“ die zweite Form (das „Salz“). Wird in diesem Fall die Farbbildung mit der Blitzlichtmethode verfolgt, so erkennt man zwei Stufen: a) die sofortige Bildung der üblichen farbigen Form, b) die sekundäre Bildung der „Salzform“. Wir haben also

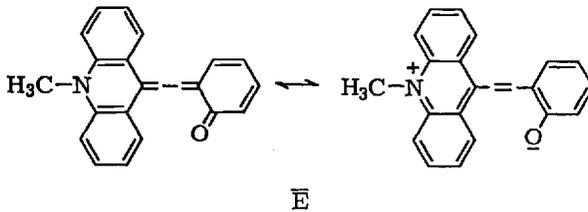
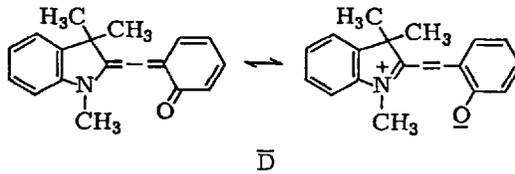
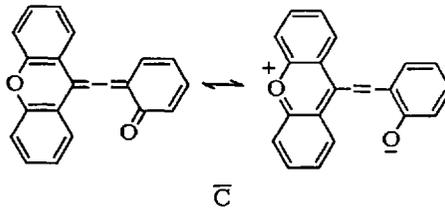
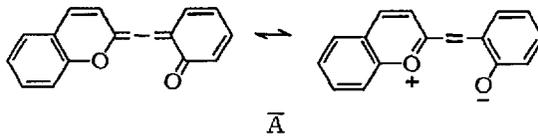


Ähnlich lassen sich andere Reaktionen der farbigen Form mit verschiedenen Zusätzen untersuchen (β). Diese Reaktion mit geringen Säuremengen ist auf die N-haltigen Verbindungen (Typ *D* und *E*) beschränkt. (Zur Photochemie der Salze s. 7.)

5. Natur der farbigen Modifikation: Schon im Zusammenhang mit der Thermochromie dieser Verbindungen wurde die Merozyanin-Struktur für die farbige Form vorgeschlagen, vgl. \bar{A} bis \bar{E} .

In allen Formeln ist die Mesomerie zwischen neutralen und bipolaren Formen betont, d.h. das *gesamte* Molekül ist ein System konjugierter Bindungen und tendiert zur Coplanarität. Der Anteil des bipolaren Mesomers am Grundzustand und am angeregten Zustand kann in den diversen Verbindungen natürlich recht verschieden sein. Die sterische An-

Photochromie und reversible Photoisomerisierung



ordnung der rechten Hälfte des Moleküls ist in den Formeln absichtlich nicht detailliert angegeben. Es ist aber zu erwarten, daß die drei mittleren Bindungen die Existenz verschiedener Isomere ermöglichen. Wir werden in den folgenden Ausführungen annehmen, daß es sich bei der Thermochromie und der Photochromie der Spiropyrane um dieselbe farbige Modifikation handelt, welche in verschiedenen Formen auftreten kann.

Die Farbbildung besteht dann in der Spaltung einer C-O-Bindung im Spiropyran, unter Bildung einer sterisch gehinderten Form. Letztere nimmt nun durch Drehungen um die drei zentralen C-C-Bindungen eine energetisch günstigere Konfiguration ein. Die ersten Indikationen für die Existenz von mehreren Formen der farbigen Modifikation waren visueller Natur (34); sie wurden dann durch spektrale Messungen erhärtet (34, 37). Es wurde gefunden, daß das Spektrum der thermochromen Farben stark vom Lösungsmittel abhängt, insbesondere was das Verhält-

nis zwischen der Intensität der verschiedenen Banden betrifft. Wir erklärten dies auch hier als eine Überlagerung von zwei thermischen Gleichgewichten: a) farblos \rightleftharpoons farbig; b) farbig I \rightleftharpoons farbig II \rightleftharpoons farbig III etc. Die Reaktion a) hat eine höhere Aktivierungsenergie und läßt sich daher, wie erwähnt, im Temperaturbereich 25°C bis -60°C einfrieren. Reaktion b) kann noch bei wesentlich tieferen Temperaturen stattfinden. Wenn man daher bei Temperaturen bestrahlt, die niedrig genug sind um a), nicht aber um b) einzufrieren, so erhält man ein Gemisch der farbigen Formen, dessen Zusammensetzung wiederum von der Temperatur abhängt. Es wird also ein Absorptionsspektrum erhalten, welches sich mit der Temperatur ändert. Bei noch tieferen Temperaturen werden auch die Reaktionen b) eingefroren. Wird bei solchen Temperaturen bestrahlt, so erhält man diejenige farbige Form, welche das Primärprodukt der Spaltung der C-O-Bindung ist, d.h. die sekundären Konfigurationsänderungen sind teils oder vollkommen eingefroren. Beim allmählichen Erwärmen stellt sich dann das Gleichgewicht b) ein. Auch hier ist ein Einfluß der Viscosität bemerkbar, und das „Auftauen“ läßt sich je nach dem Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen beobachten. So fanden wir, daß eine Temperatur von ca. -180°C in einem MCH-Isohexan-Gemisch Temperaturen von ca. -160°C in einem MCH/Dekalin-Gemisch und ca. -50°C in einem Polyisobuten-Film entspricht. In den beiden ersten Gemischen entsprechen die Temperaturen ungefähr gleichen Viscositäten (30). Die Abb. 4 illustriert diese Erwägungen am Beispiel des 6'-Nitro-D in einem MCH/Dekalin-Gemisch. Ähnliche Resultate wurden in allen Fällen dieser Serie (A bis E) gefunden, wobei die Unterschiede im Absorptionsspektrum der diversen farbigen Formen manchmal nur gering sind. Dies ist zum Beispiel beim D (inklusive dem gestrichelten Ring) der Fall (41 b). Interessanterweise fanden wir gerade hier und bei E den schönsten Beweis für die Richtigkeit der Überlegungen. Es zeigt sich nämlich, daß die durch ultraviolette Bestrahlung bei -180°C erhaltene Form durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich entfärbt, d.h. ins Spiran zurückverwandelt wird. Erwärmt man aber die bei -180°C UV-bestrahlte Lösung auf etwa -150°C und kühlt sie dann wieder auf -180°C ab, so hat sichtbares Licht *keinerlei* Einfluß mehr. Wir erklären dieses Resultat dadurch, daß die primär gebildete farbige Form I eine (labile) Konfiguration besitzt, in welcher ein Ringschluß (= Entfärbung) noch ohne weitgehende Änderungen möglich ist. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts b) und dessen Einfrieren ist dies nicht mehr möglich.

Die Existenz einer primären farbigen Modifikation, welche wir mit „X“ bezeichneten (41 b, 42), wurde durch Blitzlichtversuche bestätigt (3). Es zeigte sich, daß im 6'-Nitro-D, welches nach der Bestrahlung in apolaren Lösungsmitteln bei -80°C fast ganz als „Form II“ vorliegt, letztere auf

dem Umweg über „X“ gebildet wird, welches noch oberhalb 600 nm absorbiert und unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von einigen Millisekunden hat. Es ist diese Reaktion „X“ → „II“, deren Geschwindigkeit bei -180°C praktisch auf Null reduziert wird.

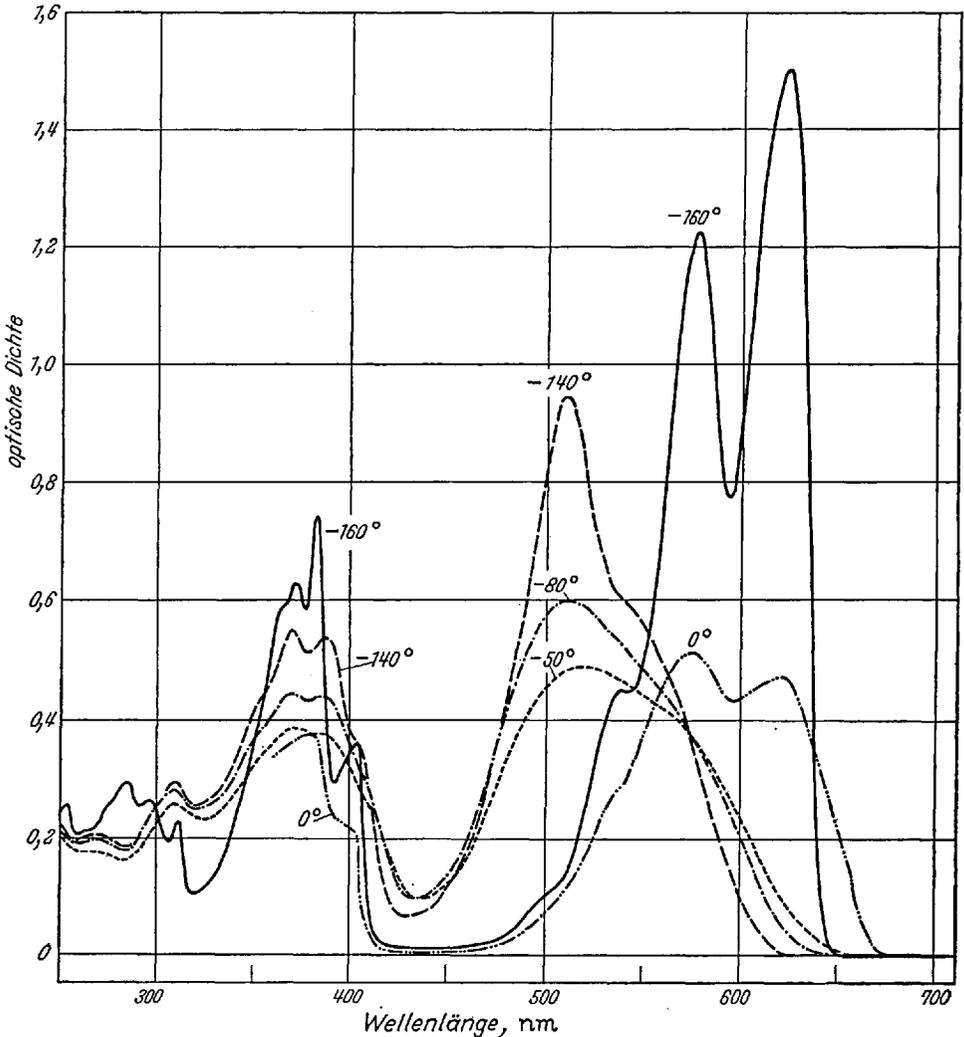
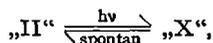
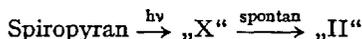


Abb. 4. Spektren einer etwa $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von 6'-Nitro-D in einem 1:1-Gemisch von Dekalin und Methylcyclohexan, nach UV-Bestrahlung bei -160°C und darauffolgender Erwärmung auf die angegebenen Temperaturen. Bei 0°C findet schon eine langsame Rückbildung des Spiropyrans statt. Der Übergang $-160^{\circ}\text{C} \rightarrow -140^{\circ}\text{C}$ ist thermisch irreversibel, die Übergänge $-140^{\circ}\text{C} \rightarrow -80^{\circ}\text{C} \rightarrow -50^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$ sind thermisch reversibel. Die Ähnlichkeit der Spektren bei -140°C und 0°C ist besonders bemerkenswert.

In alkoholischen Lösungen ist das Spektrum der farbigen Form von der Temperatur unabhängig und ähnelt demjenigen, welches in apolaren Lösungsmitteln bei mittleren Temperaturen beobachtet wurde. Offenbar ist diese Form durch das Lösungsmittel stabilisiert. Es gelang uns aber bei Temperaturen von ca. -160°C durch Blitzlichtanalyse die primäre Bildung der „X“-Form auch in diesem Lösungsmittel nachzuweisen. Sie macht sich im Auftreten einer kurzlebigen Absorptionsbande oberhalb 600 nm bemerkbar. In solchen Lösungen läßt sich die „X“-Form auch nach Einwirkung eines Blitzes von sichtbarem Licht auf Form „II“ bei niedrigen Temperaturen nachweisen. Wir haben also



während die oben erwähnte Bildung von „X“ auf dem Weg



verläuft. Für die in beiden Fällen auftretende spontane Reaktion „X“ \rightarrow „II“ wurde dementsprechend dieselbe Halbwertszeit beobachtet (3).

6. Die photochemische Rückbildung des Spiropyrans – die Ringschlußreaktion: Sie wurde in alkoholischen Lösungsmitteln bei sämtlichen N-haltigen Spiropyranen gefunden, in Kohlenwasserstoffen aber nur bei den von *D* und *E* abgeleiteten Naphtho-Derivaten (d.h. mit den gestrichelten Ringen). Der Ringschluß durch Bestrahlung ist von besonderem Interesse, da er im Gegensatz zur Ringöffnung sterisch bedingt ist. Um eine Rückbildung der C–O-Bindung zu erzielen, muß eine hierfür günstige Konfiguration bestehen, welche andererseits aus sterischen Gründen energetisch nicht günstig ist. Die in 5. erwähnten Resultate bezüglich der labilen Zwischenform „X“ der farbigen Modifikation führten uns zu der Annahme, daß auch der Ringschluß über eine „X“-ähnliche Form verläuft. Solange das thermische Gleichgewicht $\text{X} \rightleftharpoons \text{II}$ sich rasch einstellt, bewirkt die Bestrahlung dieses Gemischs, daß es vollkommen in das Spiropyran überführt wird, da X sich dauernd aus II neu bildet



Bei abnehmender Temperatur verlangsamt sich die Einstellung dieses Gleichgewichts, und $\text{II} \rightarrow \text{X}$ wird geschwindigkeitsbestimmend. Wir nehmen an, daß die in apolaren Lösungsmitteln beobachtete starke Abnahme der Geschwindigkeit $\text{II} \xrightarrow{h\nu} \text{Spiran}$ hauptsächlich hierdurch verursacht wird.

Der in 5. beschriebene rasche photochemische Ringschluß von X, wenn dieses in apolaren Lösungsmitteln im Entstehungszustand eingefroren wird, entspricht natürlich dieser Annahme besonders gut. In alkoholischen Lösungen wird die photochemische Knüpfung des Ringes durch Kühlen nur wenig verlangsamt. Dies kann entweder an einer Begünstigung des Ringschlusses im solvatisierten Farbstoffmolekül liegen, oder aber wir haben hier eine Folge von zwei Photoreaktionen: $II \xrightarrow{h\nu} X \xrightarrow{h\nu}$ Spiran, von denen die erste in apolaren Lösungsmitteln nicht stattfindet.

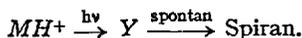
7. Photochemische und spontane Umlagerungen der Salze (3, 43): Wenn die alkoholischen Lösungen von D, E und ihren Derivaten in Gegenwart von einigen Äquivalenten Säure (z. B. HCl) bei genügend tiefen Temperaturen bestrahlt werden, so bilden sich die entsprechenden Salze (s. 4.). Beim Erwärmen oder beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht wird das Spiropyran zurückgebildet. Nun stellte sich heraus, daß wenn die Bestrahlung mit sichtbarem Licht unterhalb -120°C vorgenommen wird, sich ein neuer Stoff bildet, den wir mit Y bezeichnen und welcher durch sein Spektrum im UV und im kurzwelligen Teil des sichtbaren Bereichs charakterisiert ist:



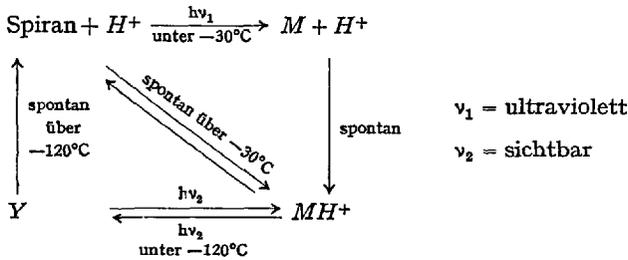
Hier bezeichnet *M* die farbige (Merozyanin) Form, und MH^+ das entsprechende Salz, oder genauer das Kation. Das Ausmaß der Umwandlung $MH^+ \xrightarrow{h\nu} Y$ hängt von der Wellenlänge ab; es liegt eine photochemisch völlig reversible Reaktion vor, unter Beibehaltung von isosbestischen Punkten und mit Quantenausbeuten von 0,3 bis 0,4 in beiden Richtungen (zum Vergleich ist die Ausbeute $M \xrightarrow{h\nu}$ Spiran in neutralen oder leicht basischen Lösungen nur ca. 0,005!). Eine thermische Reaktion $MH^+ \rightleftharpoons Y$ findet nicht statt. Wird die Lösung von Y auf über -120°C erwärmt, so bildet sich das Spiran in einer kinetisch sauberen Reaktion zurück:



Es ist daher anzunehmen, daß auch beim Bestrahlen des MH^+ oberhalb -120°C sich das Spiran auf dem Umweg über Y bildet:



Das Schema gibt einen Überblick über die photochemischen und thermischen Reaktionen in diesen Systemen und illustriert erneut die weitreichende Anwendbarkeit der Tieftemperaturtechnik.



Es scheint, daß Y ein Kation des N-haltigen Spiropyrans ist, worauf auch die Tatsache hinweist, daß die Reaktion $Y \rightarrow \text{Spiran}$ auch unterhalb -120°C vor sich geht, wenn eine starke Base, wie Tetramethylammoniumhydroxyd, zugefügt wird und als starker Protonenzieher fungiert.

Sensibilisierte Photoisomerie, strahlungschemische Isomerisierung und zwischenmolekulare Energieübertragung

Die bisher besprochenen Isomerisierungen hatten als Ausgangspunkt den durch Lichtabsorption angeregten Singlettzustand des zu isomerisierenden Moleküls. Zur Frage, auf welchem Weg das angeregte Molekül den Endzustand erreicht und insbesondere über die Rolle des Triplettzustands bestehen verschiedene Hypothesen, von denen jede ihr pro und contra hat (50, 54).

Eine der ersten *indirekten* Isomerisierungen wurde 1957 durch *Hirshberg* beobachtet. Er bestrahlte photochrome Substanzen (s. o.) in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen mit raschen Elektronen (38) und mit γ -Strahlen (39) und fand eine Umwandlung in dieselbe farbige Modifikation, welche durch Bestrahlung mit Licht erhalten wird. γ -Strahlen werden in Gemischen mehr oder weniger durch jede Komponente ihrem Gewichtsanteil entsprechend absorbiert. In verdünnten Lösungen wird daher praktisch die gesamte Energie im Lösungsmittel absorbiert, so daß der gelöste Stoff nur auf dem Umweg über aktive Lösungsmittelmoleküle oder deren Fragmente beeinflusst werden kann. Dies gilt auch für den obigen Fall und allgemein läßt sich sagen, daß die Radiolyse verdünnter Lösungen und die zwischenmolekulare Übertragung von elektronischer Energie eng zusammenhängen. Sie werden daher hier gemeinsam besprochen.

Photosensibilisierte Reaktionen

Sie wurden in den letzten Jahren besonders durch *Schenck* in Deutschland und durch *Hammond* in USA untersucht. Unter photosensibilisierten photochemischen Reaktionen versteht man solche, bei denen das Licht

praktisch nur durch den Sensibilisator *A* absorbiert wird, der mit dem allein reagierenden Stoff *B* in einem Gemisch vorliegt. Am einfachsten läßt sich eine Photosensibilisierung feststellen, wenn *A* bei längeren Wellenlängen absorbiert als *B*, so daß in einem entsprechenden Spektralbereich die Absorption von Licht durch *B* vernachlässigt werden kann. Diese Bedingung begrenzt natürlich sehr die Auswahl der Sensibilisatoren.

Wir benützten die Methode bei zwei der oben beschriebenen Isomerisierungen, der *cis* \rightleftharpoons *trans*-Umwandlung von Stilben und seinen Derivaten sowie der Farbbildung einiger photochromer Spiropyrane. In beiden Fällen diente Benzophenon als Sensibilisator, da Licht von 365 nm nur durch dieses Keton absorbiert wird. Wir fanden sowohl beim Stilben (50, 51) wie beim Hexamethylstilben (28a) eine Umwandlung in beiden Richtungen, womit sich ein photostationärer Zustand einstellt. Dieser ist, im Gegensatz zur direkten Photoisomerisierung, gegeben durch

1. die relative Geschwindigkeit der Energieübertragung vom angeregten (Triplet?) Benzophenon zum *cis*- und zum *trans*-Isomer und
2. die relative Wahrscheinlichkeit eines angeregten *cis*- oder *trans*-Stilben-Moleküls in den Grundzustand von *cis* oder *trans* überzugehen.

Der Einfluß der relativen Absorption des Lichts durch die beiden Isomere fällt hier natürlich fort. So fanden wir z. B. im Stilben-Benzophenon-System im photostationären Zustand (365 nm) ca. 63 % *cis*-Stilben, gegenüber 93 % der *cis*-Form bei Bestrahlen von Stilben ohne Zusätze (313 nm). Wiederum im Gegensatz zur direkten Photoisomerisierung ist der photostationäre Zustand von der Temperatur unabhängig; die Einstellung dieses Zustands erfolgt aber mit sinkender Temperatur immer langsamer, was für eine diffusionsbedingte Reaktion, z. B. die zwischenmolekulare Energieübertragung, durchaus zu erwarten ist.

Das System Spiropyran-Benzophenon (4) ist besonders für Demonstrationzwecke geeignet, da das Bestrahlungsprodukt stark farbig ist ($\epsilon = 30\text{--}40000$ im Bereich 500–600 nm) und schon sehr geringe Umsätze leicht erkennbar werden. Wir konnten die Reaktion in den Verbindungen *A* und *D* mit Licht bei 365 nm im glasigen Medium noch bis -170°C verfolgen. Die Geschwindigkeit ist unter diesen Bedingungen auf ca. 3 % des Wertes von -100°C reduziert. Bei -183°C wurde keine Reaktion mehr beobachtet, während die direkte Photo-Färbung bei -183°C und 313 nm noch rasch stattfindet. Besonders erfreulich ist die Tatsache, daß die bei -170°C erzeugte farbige Form die „X“-Form ist, welche oben als Primärprodukt der Ringöffnung nach direkter Lichtabsorption vorgeschlagen wurde.

Wenn man keinen Sensibilisator *A* zur Verfügung hat, durch welchen das aktive Licht ausschließlich absorbiert wird, so besteht doch manchmal die Möglichkeit eine Wellenlänge einzustrahlen, welche zumindestens be-

vorzugt durch *A* absorbiert wird. So fanden wir, daß im Diphenylcyclopenten (XX) in Gegenwart von Triphenylen weder Ringschluß noch Ringöffnung durch Licht von 254 nm stattfindet (53), welches größtenteils durch das Triphenylen absorbiert wird. Wenn man mit *Hammond* annimmt, daß die Energieübertragung in solchen Fällen über den Triplettzustand des Sensibilisators verläuft, so muß man schließen, daß in diesem Fall keine Triplettzustände von XX und XXI beteiligt sind.

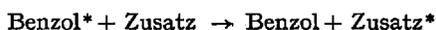
Schließlich kann man eine bevorzugte Absorption des Lichts durch *A* auch dadurch erreichen, daß man *A* in großem Überschuß verwendet, so daß trotz ähnlicher oder sogar niedrigerer molarer Extinktion das Licht im wesentlichen nur durch *A* aufgenommen wird. So fanden wir letztes (23), daß beim Bestrahlen einer $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösung von Azobenzol mit Licht von 313 nm, in Gegenwart von (0,1 molar) Naphthalin oder Triphenylen (0,02 molar), ein photostationärer Zustand von beiden Seiten erreicht wird, welcher 70 bis 75 % der *trans*-Form enthält. In der Abwesenheit dieser Zusätze erhält man ca. 20 % *trans*-Verbindung. Unter den obigen Bedingungen werden ca. 93 % des Lichts durch Naphthalin bzw. Triphenylen absorbiert. Als Kontrolle wurde die Azobenzol-Lösung (ohne Zusätze) mit Licht derselben Wellenlänge bestrahlt, welches vorher eine anliegende Zelle mit der entsprechenden Lösung des Zusatzstoffs passierte. Es wurde eine, wenn auch stark verlangsamte, Bildung desselben *cis-trans*-Gemischs beobachtet, wie *ohne* diesen „Filter“. Wir müssen daher annehmen, daß auch in diesen Fällen eine Energieübertragung vom angeregten Triphenylen oder Naphthalin zum Azobenzol stattfindet. Da beide Zusatzstoffe in langlebigen Triplettformen auftreten, liegt es nahe, daß *diese* auf das Azobenzol einwirken.

Radiolyse

Wie erwähnt, besteht ein enger Zusammenhang zwischen Radiolyse und Energieübertragung. Letzthin wurde es immer klarer, daß besonders in Benzol eine „ionisierende“ Bestrahlung zur Bildung elektronisch angeregter Benzolmoleküle führt, welche dann Reaktionen eingehen können. Die Situation ist also grundsätzlich ähnlich der oben beschriebenen Photosensibilisierung, wenn man von der Art der Bildung der angeregten Moleküle des Lösungsmittels absieht. (Anregung durch Lichtabsorption im ersten Fall, Anregung durch Elektronenstöße, Rekombination von Ionen und Elektronen etc. im zweiten Fall.)

Analog zu unseren Arbeiten über Photoisomerisierungen untersuchten wir Azobenzol und Stilben in Benzol-Lösung. Azobenzol wird leider nicht nur isomerisiert, sondern auch zersetzt, aber Stilben erwies sich als sehr geeignet (24, 46). Ein Bestrahlen seiner Lösung mit Röntgen- oder γ -

Strahlen liefert eine cis-trans-Isomerisierung in beiden Richtungen, wobei ein stationärer Zustand angestrebt wird. Da Benzol in seiner Triplettform besonders kurzlebig ist (anscheinend $<10^{-7}$ sec), ist es a priori nicht klar, ob in *verdünnten* Lösungen das Stilben die Energie durch angeregte Singlett- oder Triplett-Benzolmoleküle empfängt. Einem Vorschlag von *Cundall* (11) folgend, wandten wir die Reaktionshemmung durch zugefügtes Cyclohexen dazu an, um dies zu entscheiden. Es konnte gezeigt werden, daß nur etwa ein Drittel der für die Isomerisierung verantwortlichen Benzolmoleküle sich im Triplettzustand befinden. Somit verlaufen etwa zwei Drittel der Reaktion über das angeregte Singlett-Benzol, wobei der bekannte Förster-Mechanismus gewiß wesentlich ist. Der Einfluß von Zusätzen auf diese radiolytische Isomerisierung war besonders aufschlußreich. Eine Gruppe von Zusätzen bewirkte eine äußerst starke Beschleunigung (10 bis 20fach) der Reaktion in beiden Richtungen. Hierzu gehören Triphenylen, Naphthalin, Phenanthren und andere Stoffe. Eine zweite Gruppe beschleunigt bevorzugt die trans \rightarrow cis-Isomerisierung. Hierzu gehören Diazetyl und p-Terphenyl. Die dritte Gruppe von Verbindungen, welche die Isomerisierung in beiden Richtungen hemmt, wird durch Anthrazen repräsentiert. Alle diese Verbindungen können in langlebigen (10^{-5} bis 10^{-4} sec) Triplettzuständen auftreten, wobei die Energieniveaus der Triplette in weiten Grenzen (68 bis 45 kcal/Mol) variieren. Wir erklärten diese Resultate wie folgt: In allen Zusatzstoffen liegen sowohl die angeregten Singlett- wie die Triplettzustände energetisch unterhalb den entsprechenden Benzol-Zuständen, und es kann daher eine Energieübertragung



stattfinden. Wenn „Zusatz*“ energetisch oberhalb angeregtem Stilben liegt, so wird die Reaktionskette nicht unterbrochen, da wir nur eine Vertauschung von zwei angeregten (= aktiven) Molekülen haben. Unter diesen Umständen wird aber die Lebensdauer des angeregten „Zusatz*“ ausschlaggebend, da eine längere Lebensdauer natürlich bessere Kollisionschancen mit Stilben bedeutet. Wie erwähnt, ist die Halbwertszeit dieser Zusätze im Triplettzustand um mehrere Größenordnungen länger als im Benzol. Dies erklärt die beobachtete Beschleunigung, welche natürlich um so betonter ist, wie die Stilben-Konzentration erniedrigt wird (wir verwendeten $5 \cdot 10^{-5}$ Mol). Im anderen Extremfall liegt die Triplettenergie des Zusatzes unterhalb derjenigen von Stilben, sowohl im cis- als im trans-Zustand. Jede Energieübertragung vom Benzol zum Zusatz bewirkt deshalb den „Verlust“ dieser Anregungsenergie und daher eine Hemmung der Isomerisierung. Im Zwischenzustand, wenn die Energie zwar noch für die Anregung zum trans-Stilben-Triplett, nicht aber zum

entsprechenden cis- ausreicht, findet hauptsächlich eine trans \rightarrow cis-Reaktion statt. Die bekannten Energien von Benzol, Stilben, und den diversen Zusätzen im angeregten Zustand bestätigen die obige Hypothese vollkommen.

Die sensibilisierte Radiolyse gibt uns also für verdünnte Lösungen ein Mittel in die Hand, einen gewünschten Sensibilisator zu wählen, ohne durch Lichtabsorptionserwägungen begrenzt zu sein. Vorauszusetzen bleibt das Einhalten von Bedingungen, unter welchen der reagierende Stoff praktisch nur auf den langlebigen angeregten Zusatzstoff und nicht auf das kurzlebige angeregte Benzol trifft.

Eine weitere Möglichkeit, welche nur in der Radiolyse gegeben ist, beruht auf der Durchdringungskraft der γ -Strahlen, welche ja praktisch ungehindert die Lösungen passieren. Man hat also eine homogen durchstrahlte Lösung. Besonders ist dies bei festen Lösungen nützlich, da solche im amorphen oder mikrokristallinen Zustand auf keine andere Art durchstrahlt werden können. Wir machen im Moment davon in einem weiten Temperaturbereich Gebrauch bei der Untersuchung der Isomerisierung von Stilben in flüssigem und festem Benzol, Naphthalin und Toluol (25). Überhaupt ist die Temperatur ein bisher etwas vernachlässigter Parameter (29). Schon die ersten Resultate waren sehr interessant: Wir fanden, daß die durch Naphthalin sensibilisierte trans \rightarrow cis-Isomerisierung im Temperaturbereich von +100 bis -80°C in Toluol praktisch dieselbe Geschwindigkeit hat (!). Besonders bemerkenswert ist auch der Einfluß des Überganges flüssig \rightarrow fest in verdünnten benzolischen Lösungen von Stilben. Hier fanden wir, daß die Isomerisierung in der festen Lösung ca. sechsmal rascher verläuft als in der flüssigen Lösung, und daß sie durch Sauerstoff weit weniger gehemmt wird. Offenbar wird die kollisionsbedingte Energieübertragung in der Flüssigkeit hier durch eine weit effektivere Übertragung im festen Zustand ersetzt. Die Isomerisierung in der festen Lösung ist natürlich bereits als solche bemerkenswert.

Literatur

1. Anderson, D. G., and G. Wettermark: Photoinduced Isomerization in Anils. J. Amer. chem. Soc. 87, 1433 (1965).
2. Bergmann, E. D., E. Fischer et Y. Hirshberg: Un Cas d'isomerie cis-trans dans la Série du Dibenzofulvene. Bull. Soc. chim. France 17, 1103 (1950).
3. Bercovici, T., and E. Fischer: Photochromism in Spiropyrans. Part VI. To be published.
4. — — Photosensitized Coloration of Photochromic Spiropyrans. J. Amer. chem. Soc. 86, 5687 (1964).
5. — — Unpublished Results.
6. Brockmann, H., u. R. Mühlmann: Über die photochemische Cyclisierung des Helianthrons und Dianthrons. Chem. Ber. 82, 348 (1949).

7. *Burawoy, A., and A. R. Thompson*: The Effect of Solvents on the Tautomeric Equilibria of 4-Arylazo-1-Naphthols and the ortho-Effect. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 1443.
8. *Cohen, M. D., Y. Hirshberg, and G. M. J. Schmidt*: The Phototropy of Anils. Hydrogen Bonding, p. 293. Ed. Hadzi. London: Pergamon Press 1959.
9. ——— The Photoactivity of Anils of Salicylaldehydes in Rigid Solutions. *J. chem. Soc. [London]* 1964, 2051.
10. ——— The Effect of Solvent, Temperature, and Light on the Structure of Anils of Hydroxynaphthaldehydes. *J. chem. Soc. [London]* 1964, 2060.
11. *Cundall, R. B., and P. A. Griffiths*: Olefins as Triplet-state Scavengers in Irradiated Systems. *Chem. Comm.* 1966, 194.
12. *Dessauer, R., and J. P. Paris*: Photochromism. *Advances in Photochemistry*, Vol. I, p. 275. Ed. *W. A. Noyes, G. S. Hammond, and J. N. Pitts jr.* Interscience.
13. *Fischer, E., and Y. F. Frei*: Photoisomerization involving the C=N Double Bond. *J. chem. Phys.* 27, 808 (1957).
14. —, *M. Frankel, and R. Wolovsky*: Wavelength Dependence of Photoisomerization Equilibria in Azocompounds. *J. chem. Phys.* 23, 1367 (1955).
15. — To be published.
16. —, and *M. Kaganowich*: Photoisomerization and Possible Geometrical Isomerism in Quinoid Systems. *Bull. Res. Council Israel* A 10, 138 (1961).
17. — The Calculation of Photostationary States in Systems $A \rightleftharpoons B$ when only A is known. To be published.
18. — Temperature Dependence of Photoisomerization: Azobenzene and the Azonaphthalenes. *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3249 (1960).
19. —, and *Y. F. Frei*: Photoisomerization Equilibria in Azodyes. *J. chem. Phys.* 27, 328 (1957).
20. — Tautomerism and Geometrical Isomerism of Arylazo-phenols and naphthols. 4-Phenylazo-1-Naphthol. *J. chem. Soc. [London]* 1953, 3159.
21. —, *G. Grabor, Y. F. Frei, D. Gegion, and M. Kaganowich*: To be published.
22. — Unpublished results with the anil of 2-Hydroxy-3-Naphthaldehyde.
23. *Fischer, G., and E. Fischer*: Photosensitized Isomerization of Azobenzene. To be published.
24. *Fischer, E., H. P. Lehmann, and G. Stein*: X- and Gamma-Ray Induced Radiolytic Isomerization of Solutions of Stilbene. *J. chem. Phys.* 45, 3905 (1966).
25. *Fischer, G., E. Fischer, and G. Stein*: Temperature Dependence of Radiolytic Isomerisation in Liquid and Solid Aromatic Solvents. To be published.
26. *Frankel, M., R. Wolovsky, and E. Fischer*: Geometrical Isomerism of the Azonaphthalenes. *J. chem. Soc. [London]* 1955, 3441.
27. *Gabor, G., and E. Fischer*: 2-Phenylazo-3-Naphthol. The Effect of Internal Hydrogen Bonds on Photoisomerization. *J. phys. Chem.* 66, 2478 (1962).
- 28a. *Gegiou, D., and E. Fischer*: Temperature Dependence of Photoisomerization: Sterically Hindered Stilbene and Azobenzene Derivatives. To be published.
- 28b. — Temperature Dependence of Photoisomerization: Effects of Substituents and of Viscosity. To be published.

E. Fischer

29. *Garlick, G. F. J.*: Some Physical Aspects of Energy Transfer in Radiation Processes, S. 93. Ed. *G. O. Phillips*. London: Elsevier 1966.
30. *Greenspan, H.*, and *E. Fischer*: Viscosity of Glass-forming Solvent Mixtures at Low Temperatures. *J. phys. Chem.* *69*, 2466 (1965).
31. *Hirshberg, Y.*: Photochromie dans la Serie de la Bianthrone. *Compt. rend.* *231*, 903 (1950).
32. — and *E. Fischer*: Absorption Measurements and Irradiations in the Cary and Beckman Spectrophotometers at low and high Temperatures. *Rev. Sci. Inst.* *30*, 197 (1959).
33. — — Low-Temperature Photochromism and its relation to Thermochromism. *J. chem. Soc. [London]* *1953*, 629.
34. — — Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures. Part I. *J. chem. Soc. [London]* *1954*, 297.
35. — Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. *J. Amer. chem. Soc.* *78*, 2304 (1956).
36. —, *E. H. Frei*, and *E. Fischer*: Reversible Appearance and Disappearance of Coloured Modifications of Some Compounds as a Result of Irradiation at Low Temperatures. *J. chem. Soc. [London]* *1953*, 2184.
37. —, and *E. Fischer*: Photochromism in Spiropyrans. Part II. *J. chem. Soc. [London]* *1954*, 3129.
38. — Formation of Reversible Colored Modifications at Low Temperatures by Bombardment with Electrons. *J. chem. Phys.* *27*, 758 (1957).
39. — Photochromism Induced by Gamma Rays. *Bull. Res. Council Israel A* *7*, 228 (1958).
40. *Hammond, G. S.*, *J. Saltiel*, *A. A. Lamola*, *N. J. Turro*, *J. S. Bradshaw*, *D. O. Cowan*, *R. C. Counsell*, *V. Vogt* and *C. Dalton*: Mechanism of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical cis-trans Iso-merization. *J. Amer. chem. Soc.* *86*, 3197 (1964).
- 41a. *Heiligman-Rim, R.*, *Y. Hirshberg*, and *E. Fischer*: Photochromism in Spiropyrans. Part III. The Extent of Phototransformation. *J. chem. Soc. [London]* *1961*, 156.
- 41b. — — — Photochromism in Spiropyrans. Part IV. Evidence for the Existence of Several Forms of the Coloured Modification. *J. phys. Chem.* *66*, 2465 (1962).
42. — — — Photochromism in Spiropyrans. Part V. The Mechanism of Phototransformation. *J. phys. Chem.* *66*, 2470 (1962).
43. —, *T. Bercovici*, and *E. Fischer*: Cations of the Spiropyran - Merocyanine System and their Photochromic Properties. Lecture at the Symposium on Photochemistry, Rochester, 1963.
44. *Kortüm, G.*, u. *G. Bayer*: Zur Thermochromie und Photochromie der Dehydrodianthrone. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* *67*, 24 (1963).
45. *Kuhn, R.*, u. *F. Baer*: Über die Konstitution der Oxy-azo-Verbindungen. *Ann. Chem.* *516*, 143 (1935).
46. *Lehmann, H. P.*, *G. Stein*, and *E. Fischer*: Sensitized Radiolytic Isomerization of Stilben. *Chem. Comm.* *1965*, 583.
47. Für die Klärung dieser Möglichkeiten sind wir Herrn Prof. *E. Lippert* zu Dank verpflichtet.
48. *Lippert, E.*, *D. Samuel* u. *E. Fischer*: Infrarot- und ¹⁷O-NMR-Spektren und Struktur einiger Isomerer o-Arylazonaphthole. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* *69*, 155 (1965).

Photochromie und reversible Photoisomerisierung

49. *Malkin, Sh., and E. Fischer*: Temperature Dependence of Photoisomerization: Quantum Yields of cis-trans Isomerizations in Azocompounds. *J. phys. Chem.* **66**, 2482 (1962).
50. ——— Temperature Dependence of Photoisomerization: Direct and Sensitized Photoisomerization of Stilbenes. *J. phys. Chem.* **68**, 1153 (1964).
51. — Photoisomerization of Stilbene by Means of Direct and Indirect Excitation. *Bull. Res. Council Israel A* **11**, 208 (1962).
52. *Muszkat, K. A., D. Gegiou, and E. Fischer*: An Example of a Reversible Photocyclization. *Chem. Comm.* **1965**, 447.
53. —, and *E. Fischer*: Structure, Spectra, Photochemistry and Thermal Reactions of the 4a,4b-Dihydrophenanthrenes. Accepted for publication. (*J. chem. Soc.* [London]).
54. *Saltiel, J., E. D. Megarity, and K. G. Kneipp*: The Mechanism of Direct cis-trans Photoisomerization of Stilbenes. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2336 (1966).
55. *Schulte-Frohlinde, D.*: Über die thermische und katalytische cis-trans-Umlagerung substituierter Azobenzole. *Ann. Chem.* **612**, 138 (1958).
- 56a. *Schönberg, A., u. K. Junghans*: Photosensibilisierte Dehydrierung des Bixanthylens und die Konstitution seiner thermochromen Form. *Chem. Ber.* **98**, 2539 (1965).
- 56b. *Schulte-Frohlinde, D., H. Blume, and H. Güsten*: Photochemical cis-trans Isomerization of Substituted Stilbenes. *J. phys. Chem.* **66**, 2486 (1962).
57. *Staab, H. A.*: Einführung in die theoretische Organische Chemie, 3. Aufl., S. 398–399. Weinheim 1962.
58. Siehe No. 57, S. 341.
59. *Wettermark, G., M. E. Langmuir, and D. G. Anderson*: Catalysis of the cis → trans Isomerization of 2-Hydroxy-5-Methylazobenzene. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 476 (1965).
60. *Wyman, G. M.*: The Cis-Trans Isomerization of Conjugated Compounds. *Chem. Revs.* **55**, 625 (1955).
61. *Zimmerman, G., L. Chow, and U. Paik*: The Photochemical Isomerization of Azobenzene. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3528 (1958).

(Eingegangen am 29. November 1966)