Ein Beitrag zum Mechanismus der triplett-sensibilisierten Photoisomerisierung des Homofulven-Systems

On the Mechanism of the Triplet Sensitized Photo-Isomerization of the Homofulvene System

Helmuth Jobst und Hans Albert Brune*

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **34b**, 1443–1447 (1979); eingegangen am 25. Mai 1979

Photo-Reactions, Triplet Sensitized Photo-Isomerization, Homofulvene System

Photo-reactions initiated by triplet sensitized excitation of 1,2,3,5-*exo*-6-pentamethyl-4-methylene-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*exo*-1) and 1,2,3,5-*endo*-6-pentamethyl-4-methylene-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (*endo*-1) are studied qualitatively and quantitatively. It is demonstrated, that – in contrast to the molecular rearrangement to 1,2,3,4,6-pentamethyl-5-methylene-cyclohexa-1,3-diene following singlet excitation – under triplet excitation exclusively reversible *exo*-*endo*-isomerization occurs.

In früheren Arbeiten [1, 2] berichteten wir über die Photo-Isomerisierungen des „Homofulven“-Systems [3] am Beispiel des 1,2,3,5-*exo*-6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*exo*-1) und 1,2,3,5-*endo*-6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*endo*-1):

Regt man jeweils den S_1 -Zustand [4] von *exo*-1 bzw. *endo*-1 mit UV-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 253,7$ nm an, so beobachtet man neben einer reversiblen Photo-Isomerisierung $exo\text{-}1 \rightleftharpoons endo\text{-}1$ die Entstehung des 1,2,3,4,6-Pentamethyl-5-methylen-cyclohexa-1,3-dien (**2**), das – mit vergleichbaren Quantenausbeuten [5] – sowohl aus *exo*-1 und aus *endo*-1 gebildet wird [2]. **2** wird seinerseits zu Hexamethylbenzol (**3**) photoaromatisiert.

Das aus der Singulettanregung von *exo*-1 und *endo*-1 resultierende photochemische Reaktionsverhalten ist in der folgenden Gleichung zusammengefaßt.

Es konnte nachgewiesen werden [2], daß sowohl die Isomerisierung $exo\text{-}1 \rightleftharpoons endo\text{-}1$ als auch die Bil-

dung von **2** aus dem S_1 -Zustand von *exo*-1 bzw. *endo*-1 einsetzt. Ebenso erfolgt auch der Übergang von **2** nach **3** aus dem Singulettzustand von **2**. Unbeantwortet ist bisher die Frage, ob unter den angewendeten Bedingungen **2** auch wieder zu *exo*-1 und/oder *endo*-1 photoisomerisiert werden kann.

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun untersucht, welche Photoprodukte aus den Tripletzuständen von *exo*-1 bzw. *endo*-1 gebildet werden. Die direkte Anregung des Tripletzustandes ist wegen des verbotenen Charakters dieses Überganges für photochemische Zwecke zu ineffektiv. Daher führten wir die Tripletanregung durch Einschaltung eines Triplettsensibilisators unter solchen Reaktionsbedingungen aus, unter denen eine direkte $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.

Als Triplettsensibilisator setzten wir Benzophenon ein. Auf Grund seiner chemischen Natur war für diese Verbindung keine chemische Reaktion mit den zu sensibilisierenden Homofulvenen *exo*-1 bzw. *endo*-1 zu erwarten; sie wurde auch tatsächlich nicht beobachtet. Die Triplettenenergie des Benzophenons liegt mit $E(T_1) = 286,7$ kJ/mol [6] beträchtlich über der Triplettenenergie $E(T_1) = 250,8$ kJ/mol für das im Homofulvengerüst vorhandene und daher als Modell für diese Abschätzung verwendete *s-trans*-Buta-1,3-dien-System [7]. Im Homofulvensystem kann dieses Butadienfragment noch zusätzlich mit dem hierfür in geometrisch günstiger Orientierung angeordneten Dreiring in konjugative Wechselwirkung treten; daher liegt die Triplettenenergie $E(T_1)$ des Homofulvensystems wahrscheinlich noch niedriger als der oben für das Buta-1,3-dien angegebene

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Albert Brune.

Wert. Auf jeden Fall ist eine exotherme und damit effektive Triplettensensibilisierung des Homofulven-systems durch Benzophenon zu erwarten. – Auf der anderen Seite kann eine Singulettensensibilisierung des Homofulvensystems durch Benzophenon mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Denn einmal liegt das erste angeregte Singulett-niveau von Benzophenon mit $E(S_1) = 311,4 \text{ kJ/mol}$ [8] erheblich tiefer als jeweils der auf der Grundlage der Elektronenspektren mit $E(S_1) > 395 \text{ kJ/mol}$ abgeschätzte S_1 -Zustand der beiden Pentamethylhomofulvene *exo-1* bzw. *endo-1*. Darüber hinaus macht die extrem geringe Lebensdauer des S_1 -Zustandes von Benzophenon ($\tau(S_1) = 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ [9]) eine Übertragung von Singulettanregungsenergie auf das Homofulvensystem zusätzlich außerordentlich unwahrscheinlich.

Lösungen von *exo-1* bzw. *endo-1* in sauerstoff-freiem, absolutem Tetrahydrofuran wurden in Gegenwart eines ausreichend großen Überschusses (s. experiment. Teil) des Sensibilisators mit einer zwischen 310 und 410 nm – mit Intensitätsmaximum bei 350 nm – emittierenden Strahlungsquelle belichtet. Durch Einschaltung eines Duranglasfilters (Durchlässigkeit nur für $\lambda > 300 \text{ nm}$) zwischen Strahlungsquelle und Reaktionsmedium wurde zusätzlich gewährleistet, daß auch eine direkte Singulettanregung von *exo-1* oder *endo-1* mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.

In einer ersten qualitativen Versuchsreihe wurden zunächst durch gaschromatographische Analyse der in regelmäßigen Zeitabständen entnommenen Pro-

ben die aus der sensibilisierten Triplettanregung von *exo-1* bzw. *endo-1* resultierenden Photoprodukte ermittelt. Dabei wurde nachgewiesen, daß unter den angewendeten Reaktionsbedingungen aus *exo-1* nur eine einzige weitere Komponente entsteht, die zunächst auf Grund ihres R_f -Wertes als *endo-1* erkannt wurde. Durch präparative Gaschromatographie konnte dieser Reaktionspartner aus dem Reaktionssystem in präparativen Mengen isoliert und durch Vergleich seines Protonenresonanz- und IR-Spektrums mit den entsprechenden Spektren einer authentischen Probe endgültig als *endo-1* identifiziert werden. In analoger Weise konnte als Ergebnis der triplettensensibilisierten Anregung von *endo-1* – neben der Ausgangsverbindung – die ausschließliche Entstehung von *exo-1* nachgewiesen werden. Bei beiden Versuchen konnte – trotz intensiver und besonders darauf gerichteter Nachforschungen – keinerlei Anzeichen für das Auftreten von **2** oder **3** aufgefunden werden.

Nach diesen qualitativen Untersuchungen wurden in zwei weiteren Versuchsreihen Lösungen von *exo-1* bzw. *endo-1* in Tetrahydrofuran wiederum in Gegenwart eines großen Überschusses von Benzophenon mit der gleichen Strahlungsquelle belichtet und den Reaktionssystemen zu definierten Zeiten Proben entnommen, in denen die Konzentrationen der Reaktionspartner gaschromatographisch quantitativ bestimmt wurden. In den Abbildungen 1 und 2 sind die so ermittelten Konzentrationen der aus der sensibilisierten Triplettanregung resultierenden Photoprodukte von *exo-1* (Abb. 1) bzw. *endo-1*

Abb. 1. Konzentrationen der nach der sensibilisierten Triplettanregung von *exo-1* resultierenden Reaktionspartner als Funktion der Zeit.

Abb. 2. Konzentrationen der nach der sensibilisierten Tripletanregung von *endo-1* resultierenden Reaktionspartner als Funktion der Zeit.

(Abb. 2) als Funktionen der Zeit zusammengefaßt (zahlenmäßige Wiedergabe im experiment. Teil).

Aus den qualitativen und quantitativen Ergebnissen können folgende Tatsachen und Folgerungen abgeleitet werden:

1. Sowohl *exo-1* als auch *endo-1* werden aus den Tripletzuständen zu ihren jeweiligen Diastereomeren isomerisiert. Dabei stellt sich – unabhängig davon, von welchem Isomeren aus man die Photoisomerisierung einleitet – nach ausreichend langer Belichtungszeit ($t > 6$ h) ein (im Rahmen der durch den großen Überschuß an Benzophenon geringfügig eingeschränkten meßtechnischen Erfäßbarkeit) übereinstimmendes Konzentrationsverhältnis *exo-1* : *endo-1* = $10 (\pm 2)$: $90 (\pm 2)$ ein. Die Tatsache, daß sich dieses Verhältnis von beiden Seiten her übereinstimmend einstellt, weist die Existenz eines sich unter der Triplettsensibilisierung ausbildenden photostationären Gleichgewichts nach. Auffallend an ihm ist die extreme Lage zu Gunsten des *endo*-Isomeren. Angesichts der strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit beider Diastereomere, die sich insbesondere in den weitgehend übereinstimmenden UV-Absorptionen (*exo-1*: $\lambda_{\max} = 255$ nm, $\epsilon_{255} = 11,200$ l·mol⁻¹·cm⁻¹; *endo-1*: $\lambda_{\max} = 253$ nm, $\epsilon_{253} = 9,400$ l·mol⁻¹·cm⁻¹) zu erkennen gibt, kann diese extreme Lage des photostationären Gleichgewichts kaum elektronisch bestimmt sein. Wir erklären diese Gleichgewichtslage daher überwiegend aus den sterischen Verhältnissen des Energietransfers. Für die – multiplizitäts-erhaltende – Triplettsensibili-

sierung ist ein unmittelbarer Kontakt zwischen Sensibilisator und dem zu sensibilisierenden Partner notwendig. Während nun die dem Dreiring jeweils abgewandten Seiten von *exo-1* und *endo-1* der Annäherung des Sensibilisators gleiche sterische Verhältnisse bieten und damit eine Energieübertragung durch den Sensibilisator von dieser Seite her bei beiden Isomeren gleich wahrscheinlich ist, unterliegt der Energietransfer aus der dem Dreiring jeweils zugewandten Richtung stark unterschiedlichen sterischen Bedingungen. So ist lediglich in *exo-1* eine gewisse Zugänglichkeit des π -Elektronensystems von der Oberseite her gegeben, in *endo-1* ist dagegen eine ausreichende Annäherung des Sensibilisators an das anzuregende System durch die *endo*-ständige Methylgruppe stark behindert oder sogar ausgeschlossen. Dadurch resultiert insgesamt für *exo-1* eine höhere Anregungswahrscheinlichkeit und infolgedessen eine größere Isomerisierungsgeschwindigkeit nach *endo-1* als in umgekehrter Richtung: *endo-1* herrscht daher im Gleichgewicht vor. Wir sind zur Zeit dabei, die Gültigkeit dieser Modellvorstellungen durch Einsatz von Sensibilisatoren mit variiertem Molekylvolumen kritisch zu prüfen.

2. Im Gegensatz zum Ergebnis der durch direkte Singulettanregung [2] ausgelösten Photoreaktion (S. 1443) wird durch die Tripletanregung ausschließlich die *endo-exo*-Isomerisierung ausgelöst; andere Photoprodukte entstehen nicht in gaschromatographisch erfaßbaren Konzentrationen. Damit stellt

diese Stereoisomerisierung offensichtlich die für die T_1 -Zustände beider Isomere charakteristische Reaktionsweise dar; denn der angeregte Singulettzustand kann unter den angewendeten Anregungsbedingungen nicht gebildet werden. Für die Ausschließlichkeit der *endo-exo*-Isomerisierung sind drei Ursachen denkbar:

a) Die *endo-exo*-Isomerisierung wird durch die multiplizitätsbedingte Elektronenkonfiguration des T_1 -Zustandes beider Diastereomere bestimmt und ist daher die für diesen Zustand charakteristische Reaktionsweise; eine Gerüstumlagerung zu **2** ist – aus irgendwelchen, noch nicht erkennbaren und in der Elektronenkonfiguration begründeten Ursachen – verboten.

b) Der Energieinhalt des jeweiligen T_1 -Zustandes läßt zwar eine – wahrscheinlich in Form einer elektrocyclischen Synchronreaktion relativ niedriger Aktivierungsenthalpie ablaufende – *endo-exo*-Isomerisierung zu, reicht jedoch für eine Gerüstumlagerung zu **2** nicht mehr aus.

c) **2** kann jeweils aus dem T_1 -Zustand von *exo-1* oder *endo-1* entstehen, wird jedoch seinerseits ebenfalls unter den angewendeten Reaktionsbedingungen sensibilisiert und wieder zu *exo-1* und/oder *endo-1* zurückisomerisiert. Da in **2** wegen dessen planarer Struktur der Kontakt mit dem Sensibilisator – im Vergleich zu den Isomeren **1** – weitgehend unbehindert wäre, könnte seine Triplett-sensibilisierung und damit die Rückisomerisierung zu *exo-1* bzw. *endo-1* mit so hoher Wahrscheinlichkeit erfolgen, daß sich die dann resultierende extrem niedrige Gleichgewichtskonzentration von **2** dem analytischen Nachweis entzieht.

Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind in Arbeit.

Experimenteller Teil

Instrumentelle Hilfsmittel

Photoreaktionen: Photoreaktor Typ 400 der Firma A. Gräntzel mit eingesetzter Leuchtstoffröhre, die die von einem Quecksilber-Niederdrucklampen-System bei 253,7 nm emittierte Strahlung in eine zwischen 310 und 410 nm emittierende Bande mit Intensitätsmaximum bei 350 nm transformiert. Reaktionsgefäß: Duran 50. Ultraviolett-spektren: Varian „Techtron 635“. Gaschromatographie: Analytischer Gaschromatograph Perkin-Elmer F 7 mit Stahlsäulen von 2 m Länge und 3,0 mm i. D.; Substanznachweis mit FID. Stationäre

Phase: Apiezon L, zu 15 Gew.-% auf Chromosorb W, 80–100 mesh; mobile Phase: 35 ml/min Helium. Temperaturen (isotherme Arbeitsweise): Säule 160 °C, Einlaß 180 °C, Auslaß und FID 175 °C. Aufgabeart jeweils 0,25 µl der Reaktionslösung. Präparative Trennungen mit dem Fraktometer APG 402 der Firma Hupe & Busch; stationäre Phase Apiezon M in 2 m-Säulen mit 30 mm i. D., Säulentemperatur 160 °C.

^1H -NMR-Spektren: Varian A 60 A. IR-Spektren: Perkin-Elmer 225.

Versuche

Triplett-sensibilisierung von *exo-1* und *endo-1*:

a) Analyse der Photoprodukte

0,1 M Lösungen von *exo-1* bzw. *endo-1* in absolutem, sauerstofffreiem Tetrahydrofuran wurden in Gegenwart von jeweils 10,0 g frisch destilliertem Benzophenon in einem Bestrahlungsgefäß aus Duran 50 bei –20 °C unter Rühren und ständigem Durchleiten von Reinststickstoff mit Licht des Wellenlängenbereiches 310 bis 410 nm mit Intensitätsmaximum bei 350 nm bestrahlt. Durch einen Vorversuch wurde die Strahlungsleistung durch Variation des Lampenstroms so eingestellt, daß sich die Photoreaktion bequem analytisch durch Probenentnahme verfolgen ließ (s. Zeitmaßstab der Abb. 1 und 2).

Nach Aussagen der analytischen Gaschromatogramme der in bestimmten Zeitabständen aus den Reaktionslösungen entnommenen Proben bildete sich das zum eingesetzten jeweils diastereomere Pentamethylhomofulven, während **2** und **3** nicht entdeckt werden konnten. Schließlich wurde bei beiden Versuchen das jeweils entstandene Pentamethylhomofulven mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums und IR-Spektrums mit den entsprechenden Spektren einer authentischen Probe endgültig identifiziert.

b) Konzentrations-Zeit-Messungen

Eine 0,074 M Lösung von *exo-1* bzw. eine 0,084 M Lösung von *endo-1* in absolutem, sauerstofffreiem Tetrahydrofuran wurde in Gegenwart von je 10,0 g frisch destilliertem Benzophenon in der unter a) beschriebenen Weise belichtet. Zu definierten Zeiten wurden Proben entnommen und gaschromatographisch quantitativ die Konzentrationen c der beteiligten Reaktionspartner *exo-1* und *endo-1* aus den Flächeninhalten der gaschromatographischen Signale mit folgenden Formeln bestimmt:

$$c(\text{exo-1}) = \frac{F(\text{exo-1})}{F(\text{exo-1}) + F(\text{endo-1})} \cdot c_0$$

$$c(\text{endo-1}) = \frac{F(\text{endo-1})}{F(\text{exo-1}) + F(\text{endo-1})} \cdot c_0$$

c_0 = Anfangskonzentrationen der jeweils eingesetzten Pentamethylhomofulvene;

F = Flächeninhalte der von *exo-1* bzw. *endo-1* im Gaschromatographen erzeugten Signale.

Ergebnisse der Bestrahlung von *endo-1*:

Konzentrationen c in Abhängigkeit von der Zeit:

Zeit		c von <i>endo-1</i>		c von <i>exo-1</i>	
[h]	[min]	mol/l	mol %	mol/l	mol %
0	0	0,084 ₀	100	0	0
0	39	0,082 ₀	97,6	0,002 ₀	2,4
1	30	0,079 ₈	95,0	0,004 ₂	5,0
2	59	0,078 ₆	93,6	0,005 ₄	6,4
4	47	0,078 ₃	93,2	0,005 ₇	6,8
7	38	0,078 ₀	92,9	0,006 ₀	7,1
17	45	0,078 ₀	92,9	0,006 ₀	7,1
34	37	0,076 ₉	91,5	0,007 ₁	8,5
75	19	0,077 ₄	92,1	0,006 ₆	7,9

Ergebnisse der Bestrahlung von *exo-1*:

Konzentrationen c in Abhängigkeit von der Zeit:

Zeit		c von <i>endo-1</i>		c von <i>exo-1</i>	
[h]	[min]	mol/l	mol %	mol/l	mol %
0	0	0	0	0,074 ₀	100
0	30	0,019 ₅	26,3	0,052 ₅	71,0
1	00	0,031 ₀	41,9	0,043 ₀	58,1
2	51	0,045 ₄	61,4	0,028 ₆	38,6
4	05	0,051 ₉	70,1	0,022 ₂	29,9
5	17	0,054 ₇	73,9	0,019 ₃	26,1
6	58	0,055 ₉	75,5	0,018 ₁	24,5
10	19	0,062 ₆	84,6	0,011 ₄	15,4
12	41	0,064 ₇	87,5	0,009 ₃	12,6
16	29	0,064 ₉	87,7	0,009 ₁	12,3
24	46	0,066 ₁	89,3	0,007 ₉	10,7
59	23	0,064 ₈	87,6	0,009 ₃	12,6
91	05	0,065 ₀	87,8	0,009 ₀	12,2
136	28	0,064 ₇	87,4	0,009 ₃	12,6
181	08	0,065 ₃	88,2	0,008 ₇	11,8

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung, den Chemischen Werken Hüls A.G. für eine Chemikalienspende.

- [1] H. A. Brune, H. Jobst und P. Lach, Chem. Ber. **112** (1979), im Druck.
 [2] H. Jobst und H. A. Brune, Z. Naturforsch. **34b**, 1133 (1979).
 [3] M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, Tetrahedron Lett. **1968**, 3582.
 [4] Eine Störungsrechnung [5] macht wahrscheinlich, daß unter diesen Anregungsbedingungen möglicherweise auch der nur relativ geringfügig über dem S₁-Zustand liegende S₂-Zustand angeregt werden kann. Da jedoch S₂ – falls dieser Zustand tatsächlich angeregt werden sollte – ohnehin schnell strahlungslos zu S₁ desaktiviert wird, setzt der Photoprozeß in jedem Fall aus S₁ ein.

- [5] H. Jobst, Dissertation Universität Ulm 1978.
 [6] S. L. Murov, Ph. D. Thesis, University of Chicago 1966; W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4537 (1964).
 [7] D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1960**, 1735; H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juers und B. Schröder, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5973 (1973).
 [8] D. S. McClure und P. L. Hanst, J. Chem. Phys. **23**, 1772 (1955); J. W. Sidman, Chem. Rev. **58**, 689 (1958); J. Kanda, H. Kaseda und T. Matumara, Spectrochim. Acta **20**, 1387 (1964).