

Über einige photochemische Reaktionen *

Von E. HAVINGA

Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität Leiden

Summary

Two classes of light-induced reactions are discussed.

The first class concerns the photochemical reactions of nitrophenyl esters and -ethers. Some years ago it was discovered that upon irradiation of aqueous solutions of these compounds—that are stable in the dark—a remarkably smooth hydrolysis takes place. The meta-derivatives were found to react more rapidly than the *ortho* and *para* isomers. Evidently, the specificities of reaction in the photo-excited state are completely different from the ones observed in the ground state. Solutions of *m*-nitrophenylphosphate in methanol yield nitrophenol and methylphosphate on illumination. Addition of methylamine to the system lowers the rate of hydrolysis; *N*-methylnitroaniline is formed. The point of attack—that may be either phosphorus or carbon—in these, seemingly heterolytic, reactions has been studied by tracer technique (^{18}O).

The second class of photochemical reactions occurs with hexatriene- and cyclohexadiene derivatives. A survey of the results recently obtained in the vitamin D field is given and a scheme of the essential photochemical isomerizations occurring is presented, together with their quantum yields. This scheme is corroborated by the fact that prolonged irradiation of the various isomers leads to the same quasi-photostationary state, the composition of which is in accordance with what is calculated on the basis of the data given in the scheme. No experimental evidence for the occurrence of a triplet state as an intermediate in these reactions was found.

The remarkable stereochemical specificities of the photochemical reactions are discussed and possible ways of understanding are suggested, based on the stereochemical features and electronic structures of the photo-excited states of the molecules. Special attention is paid to the phenomena observed with the photochemical *cis/trans* isomerization of the double bond.

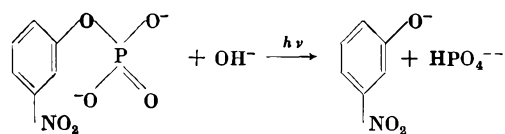
The following tentative conclusions are presented:

1. Photochemical reactions are not necessarily of a homolytic nature but may also proceed by mechanism of heterolytic fission.
2. These reactions may also occur in the short-lived photo-excited singlet state and not exclusively in the triplet states as is frequently stated.
3. The reactions proceeding in the excited state show a remarkably high specificity which is different from that found in the ground state.
4. Combination of the results obtained from investigations of simple molecules and of complicated systems has proved its usefulness in elucidating problems in this field.

In diesem Aufsatz werden zwei verschiedene Kategorien von photochemischen Reaktionen besprochen, die zur Orientierung über die Möglichkeiten auf dem Gebiete der Photochemie beitragen dürften.

Auf die erste Kategorie^{1, 2, 3} sind wir vollkommen zufällig gestoßen, als vor einigen Jahren Herr R. O. DE JONGH in unserem Laboratorium die Reaktionsfähigkeit von Phosphorsäureestern der Nitrophenole kinetisch untersuchte. Es stellte sich heraus, daß diese Verbindungen, die man mit einigem Recht zu den sogenannten energiereichen Phosphaten rechnen könnte, in wässriger Lösung eine auffallende Stabilität zeigen. Diese Stabilität ist namentlich im alkalischen Milieu sehr groß. So sind Lösungen von Nitrophenylphosphaten in $1/10$ -m Natronlauge bei Zimmertemperatur während mehreren Monaten haltbar, ohne daß eine merkliche Hydrolyse stattfindet.

Nun hat Herr DE JONGH, als er eines Tages nach der Mittagspause ins Laboratorium zurückkehrte, gesehen, daß eine Nitrophenylphosphatlösung, die auf seinem Tisch stehen geblieben war, sich gelblich gefärbt hatte. Es war leicht nachzuweisen, daß die Farbe von freigesetztem Nitrophenolat herrührte, und es stellte sich heraus, daß die offenbar eingetretene Hydrolyse wohl der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes, das während der Mittagspause gerade den Kolben mit der betreffenden Lösung getroffen hatte, zuzuschreiben war.



Wir haben uns dann dran gesetzt, diese für uns überraschende Reaktion näher zu untersuchen.

* Vortrag, gehalten in Basel und Zürich, Mai 1961.

¹ R. O. DE JONGH, W. DORST und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 75 (1956) 378.

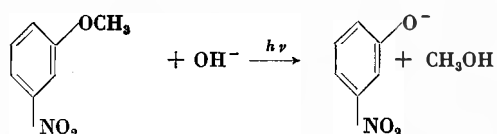
² E. HAVINGA, *Verslag Kon. Ned. Akad. Wet., Afd. Natuurk.* 70 (1961) 52.

³ R. O. DE JONGH, Dissertation Universität Leiden, zu veröffentlichen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als nullter Ordnung und praktisch temperaturunabhängig; bei höheren Temperaturen nimmt sie ein wenig ab. Im pH-Bereich von 12 bis 14 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration zu. Im schwächer alkalischen und neutralen Gebiete ist sie praktisch konstant.

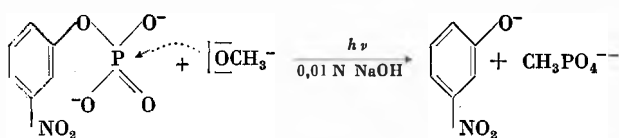
Von Interesse im Zusammenhang mit der Frage nach dem Reaktionsmechanismus ist weiter, daß dieser Typus photochemischer Reaktionen durch die Anwesenheit von Sauerstoff wenig beeinflusst wird.

Ähnliche photochemische Hydrolysen wurden bei den Nitrophenylsulfaten und auch bei den Nitrophenyläthern (Nitroanisolen) gefunden.



Führt man in den aromatischen Kern weitere elektronenanziehende Substituenten ein, so wird die Reaktion gefördert; das 3,5-Dinitroanisol reagiert noch etwa zweimal schneller als die Mononitroverbindung und zeigt bei der Hydrolyse eine Quantenausbeute von 0,45. Gruppen, die die Elektronendichte im Phenylring vergrößern, verringern dagegen die Quantenausbeute.

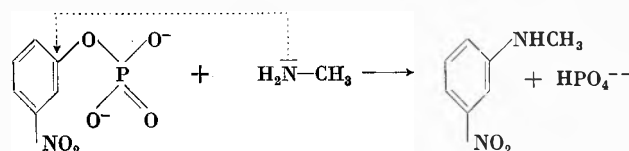
In Methanol als Lösungsmittel verläuft die Bildung von Nitrophenol aus Nitrophenylphosphat noch schneller als in Wasser. Als zweites Produkt wird Methylphosphat gebildet. Die Reaktion besteht also aus einem Angriff des nucleophilen Reagenzes auf das Phosphoratom und nicht – wie wir ursprünglich bei der photochemischen Reaktion für wahrscheinlich gehalten hatten – aus einer Substitution am aromatischen Ringkohlenstoff.



Man hat anzunehmen, daß auch die Hydrolyse am Phosphoratom angreift, was übrigens noch mit Hilfe von mit ^{18}O markierten Verbindungen bestätigt werden soll*.

Wenn man der Lösung von Nitrophenylphosphat oder Nitroanisol Methylamin zusetzt, so geht die photoinduzierte Hydrolyse langsamer vor sich. In einer molaren Methylaminlösung ist sie völlig unterdrückt. Es tritt dann eine andere, viel langsamere photochemische Reaktion auf, die zu einer Substitution am aromatischen Ring unter Bildung von N-Methylnitroanilin führt.

* In seit dem Vortrag ausgeführten Versuchen hat sich herausgestellt, daß bei pH = 13 die ^{18}O -Anreicherung, die mit einer O—P-Spaltung korrespondiert, 40% derjenigen beträgt, die bei einem Verlauf mit 100% O—P-Spaltung resultieren sollte.

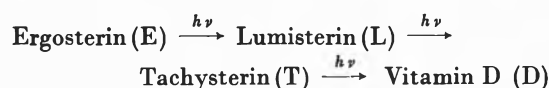


Am überraschendsten ist der Befund, daß die *meta*-Nitroverbindung bei der photoinduzierten Hydrolyse viel reaktiver ist als das *para*- oder *ortho*-Isomere. Die Verhältnisse sind also bei den Reaktionen am angeregten Molekül völlig anders als bei den gewöhnlichen thermischen nucleophilen Reaktionen, wobei die *ortho*- und *para*-Nitroverbindungen bekanntlich leichter reagieren als das *meta*-Isomere.

Zusammenfassend läßt sich über die neuen Aspekte dieser Kategorie photochemischer Reaktionen vorläufig folgendes sagen:

- Man hat es hier mit einer durch Licht hervorgerufenen, heterolytischen Reaktion zu tun, während man ja normalerweise bei photochemischen Prozessen homolytische Reaktionen erwartet.
- Es besteht ein ausgesprochener Unterschied in der Reaktivität der *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomeren, und zwar ein Unterschied, der völlig verschieden ist von dem, der bei Reaktionen von Molekeln im Grundzustand beobachtet wird.

Die zweite Kategorie von photochemischen Reaktionen betrifft die Umsetzungen der Hexatrien- und Cyclohexadienderivate⁴. Photochemische Isomerisierungen solcher Systeme sind schon längere Zeit durch die Arbeiten auf dem Vitamin-D-Gebiet bekannt. Die Ergebnisse der um 1930 von verschiedenen Gruppen von Forschern ausgeführten Untersuchungen fanden ihren Ausdruck in dem wohlbekannten, 1932 von WINDAUS und seinen Mitarbeitern postulierten Schema von konsekutiven Reaktionen:



Die Schritte vom Ergosterin zum Lumisterin, vom Lumisterin zum Tachysterin und schließlich vom Tachysterin zum Vitamin D stellen in dieser Auffassung alle vier irreversible photochemische Prozesse dar.

In den nächsten zwanzig Jahren erschienen zwar einige verstreute, kritische Bemerkungen in der Literatur, aber das Schema blieb allgemein als richtig anerkannt.

Der erste wesentlich neue Aspekt kam im Jahre 1948 durch die Untersuchungen von VELLUZ und seinen Mitarbeitern in Paris⁵. Diesen Autoren gelang es, durch sorgfältige Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung

⁴ Vgl. a) E. HAVINGA, R. J. DE KOCK, M. P. RAPPOLDT und J. L. M. A. SCHLATMANN, *Tetrahedron* 16 (1961) 146, 11 (1960) 276; b) J. L. M. A. SCHLATMANN und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 1101, und vorangehende Publikationen.

⁵ L. VELLUZ, A. PETIT und G. AMIARD, *Bull. Soc. Chim. France* 1948, 1115.

ein neues Photoprodukt aus bestrahlten Ergosterinlösungen zu isolieren. Es zeigte sich, daß dieses neugefundene Isomere, das den Namen Präcalciferol oder Prävitamin D₂ erhielt, sich schon bei Temperaturen von etwa 60 °C in einem schnell sich einstellenden thermischen Gleichgewicht zu etwa 80% in Vitamin D umsetzt. Die Struktur des Prävitamins D konnte erst 1955 gleichzeitig in Paris und in Leiden aufgeklärt werden^{6, 7}. Es wurde identifiziert als das 6,7-*cis*-Isomere von Tachysterin, dem von INHOFFEN im Jahre 1954 die *trans*-Konfiguration zugeschrieben worden war⁸.

Die Studien über die Struktur und die Konfiguration der Verbindungen in diesem Gebiete erhielten ihren Abschluß, als 1958 CASTELLS, JONES, MEAKINS und WILLIAMS zeigen konnten, daß dem Lumisterin die 9 α -10 β -anti-Konfiguration zukommt⁹. Diese Verbindung ist also hinsichtlich der Asymmetriezentren 9 und 10 das Spiegelbild von Ergosterin, wodurch es verständlich wird, daß diese beiden Verbindungen sich bei vielen Reaktionen in gleichartiger Weise verhalten.

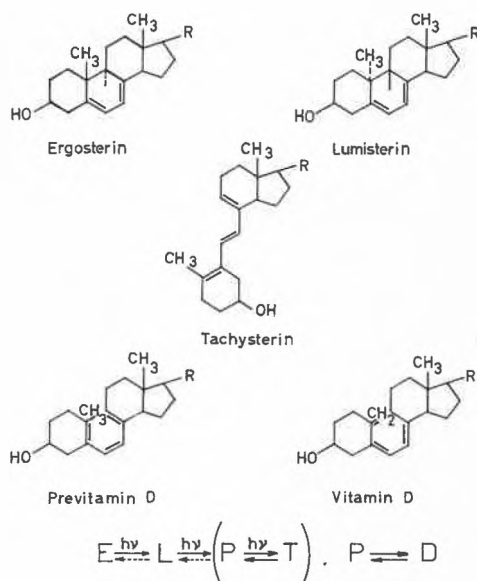


Abb. 1. Struktur und Konfiguration von Ergosterin (E), Lumisterin (L), Tachysterin (T) und Vitamin D (D). Variation des klassischen Reaktionsschemas für die Vitamin-D-Bildung

Abb. 1 gibt die nach den heutigen Ansichten gültigen Strukturen der Verbindungen und auch eine Andeutung, wie das klassische Reaktionsschema mit den neuen Befunden in Übereinstimmung gebracht werden könnte. Es sei hinzugefügt, daß man auf Grund der von VELLUZ erhaltenen Ergebnisse auch die Reversibilität von wenigstens einer der Reaktionen annehmen mußte.

⁶ L. VELLUZ, G. AMIARD und B. GOFFINET, *Bull. Soc. Chim. France* 1955, 1341.

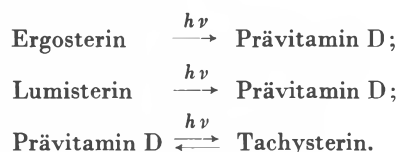
⁷ A. L. KOEVOET, A. VERLOOP und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 788.

⁸ H. H. INHOFFEN, K. BRÜCKNER, R. GRÜNDEL und G. QUINKERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 87 (1954) 1407.

⁹ J. CASTELLS, E. R. H. JONES und R. W. J. WILLIAMS, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 7.

Wir wollen jedoch nicht weiter über die Konsequenzen des alten Bestrahlungsschemas diskutieren, da A. L. KOEVOET und A. VERLOOP in Leiden schon im Jahre 1955 mit Hilfe von mit Kohlenstoff-14 markiertem Provitamin D zeigen konnten, daß dieses Schema bestimmt nicht imstande ist, die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben. Wenn man z. B. ein Gemisch von markiertem Ergosterin und nichtmarkiertem Lumisterin kurze Zeit bestrahlt und dann das entstandene Prävitamin D isoliert, zeigt sich, daß die spezifische Radioaktivität des Prävitamins D so groß ist, daß es jedenfalls teilweise direkt aus Ergosterin entstanden sein muß. Mittels derartiger Versuche ließ sich feststellen, daß weder Lumisterin noch Tachysterin essentielle Zwischenprodukte auf dem Reaktionsweg von Ergosterin zu Vitamin D sind.

Die vier Umsetzungen, die wir mit Sicherheit als direkte einstufige Reaktionen identifizieren konnten, waren:



Es konnte außerdem festgestellt werden, daß Vitamin D auch nicht einmal teilweise das Produkt einer photochemischen Umsetzung ist, sondern daß es nur sekundär durch eine thermische Reaktion aus Prävitamin D gebildet wird. Das Auftreten der acht anderen im Prinzip möglichen Reaktionen:



war jedoch fraglich geworden.

Nach orientierenden Vorversuchen und vergeblichen Spekulationen wurde es klar, daß man zu einer neuartigen und möglichst vollständigen Analyse der Systeme während der Bestrahlung übergehen mußte, wollte man eine experimentell gesicherte Grundlage zur Aufstellung eines neuen Reaktionsschemas bekommen. Dies hat M. P. RAPPOLDT in einem mehrjährigen Studium dadurch erreicht, daß er unter sorgfältig gewählten Bedingungen, ausgehend von Lösungen, die nur eine der vier Komponenten (E, L, T oder P) enthielten, die Zusammensetzung der entstehenden Bestrahlungsgemische in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt hat. Extrapolation der Zusammensetzung des Bestrahlungsproduktes auf den Zeitpunkt 0 gibt die primäre Bestrahlungsprodukte nicht nur qualitativ, sondern auch in ihren quantitativen Beziehungen. Eine solche Analyse wurde für alle vier Komponenten gemacht. Es wurden auch die Quantenausbeuten für die verschiedenen Umsetzungen bestimmt. Sie sind im vereinfachten Schema, das auch die thermische Equilibrierung von Prävitamin D und Vitamin D anzeigt, eingetragen.

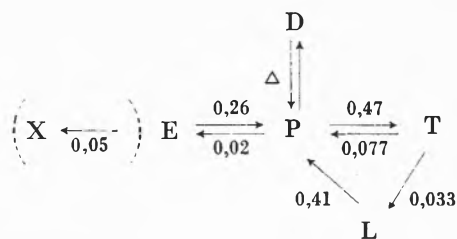


Tabelle 1a: Zusammensetzung der Lösung, gefunden nach längerer Bestrahlung mit Licht von 2537 m μ

Ausgangssubstanz	Gehalt der Lösung in %		
	P	T	E
Ergosterin	14	68	
Tachysterin ₂	15,5	72,5	1,4
Lumisterin ₂	14,5	71	1,5

Tabelle 1b

Die berechnete Zusammensetzung des photostationären Zustandes, bei Bestrahlung von verschiedenen Wellenlängen

λ in m μ	% P	% T	% E	% L
253,7	19	68	2	11
280	47	41	1,5	10
296,5	60	27	1,4	12
302	53	26	3,4	17
313	19	8	26	47

Dieses Schema enthält einige Merkwürdigkeiten, die es am Anfang ziemlich unverständlich erscheinen ließen. Wir möchten heute aber annehmen, daß dieses Schema, obwohl es noch einer näheren Überprüfung und Komplettierung bedarf, im wesentlichen richtig ist. Dieser optimistische Gesichtspunkt wird dadurch erhärtet, daß es gelingt, die Zusammensetzung des quasistationären Zustandes zu berechnen, der bei längerer Bestrahlung auftritt, unabhängig davon, ob man von einer Lösung von E, von L, von T oder von P ausgeht.

Tabelle 1 zeigt das Auftreten eines solchen quasistationären Zustandes und die mit Hilfe des neuen Bestrahlungsschemas berechneten Zusammensetzungen, die man bei verschiedenen Wellenlängen erwarten kann. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen bei 2537 Å ist innerhalb der Fehlergrenze. Erfreulicherweise gibt die Tabelle auch eine theoretische Begründung der alten Erfahrungstatsache, daß man eine gute Ausbeute an Vitamin D bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 270 bis 300 m μ erhält, während Tachysterin und Lumisterin vorzugsweise bei Bestrahlung von Ergosterin mit Licht von kürzerer bzw. längerer Wellenlänge gebildet werden.

Es sieht also danach aus, daß in nächster Zukunft nicht nur die Strukturen und Konfigurationen der verschiedenen Photoisomeren, sondern auch die primären photochemischen Umsetzungen völlig bekannt sein werden.

Ich möchte nun zu einer Besprechung der Probleme übergehen, die mit dem Mechanismus der im Schema angedeuteten Isomerisierungen zusammenhängen. Es soll dabei gleich hervorgehoben werden, daß die diesbezüglichen Betrachtungen mehrmals einen spekulativen Charakter haben.

Die folgenden Fragen drängen sich auf, namentlich wenn man sich von der merkwürdigen stereochemischen Spezifität Rechenschaft gibt, mit der die Reaktionen vor sich gehen.

- Die Frage nach der Natur des intermediären reaktiven Zustandes: Verlaufen diese photochemischen Isomerisierungen in den primär entstehenden angeregten Singulettzuständen, oder ist das Auftreten langlebiger Triplettzustände dafür notwendig?
- Warum führt der photochemische Ringschluß bei den Hexatriensystemen des Präcalciferols und des Tachysterins zu den (9,10)-Anti-isomeren (Ergosterin und Lumisterin), während die thermische Zyklisierung des Präcalciferols zur Bildung von den (9,10)-synisomeren Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol Anlaß gibt? (Abb. 5.) Weitergehend könnte man fragen, warum die vom Licht induzierte Zyklisierung der *trans*-Verbindung, des Tachysterins, in spezifischer Weise das Lumisterin liefert und nicht das (9,10) spiegelbildliche Ergosterin, welches dagegen beim Ringschluß aus dem *cis*-Isomeren, dem Präcalciferol, gebildet wird.
- Warum tritt bei den durch Bestrahlung angeregten Cyclohexadiensystemen mit Antikonfiguration an den Atomen 9 und 10 Spaltung des Ringes unter Bildung von Hexatrienderivaten ein, während das bei den Synisomeren nicht geschieht und man andersartige Photoprodukte bekommt?

Wir haben diese Fragen in den letzten Jahren studiert, und ich möchte zum Schluß kurz einige Ergebnisse sowie einige Spekulationen über die Hintergründe der auffallenden Spezifitäten bei den genannten Prozessen mitteilen. Die jetzt hauptsächlich benutzten Methoden, die vor allem von R. J. DE KOCK ausgearbeitet wurden, sind:

- Variation (und besonders Vereinfachung) der Molekularstruktur.

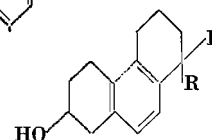
Es wurden z. B. Cyclohexadien (1,3),



α -Phellandren



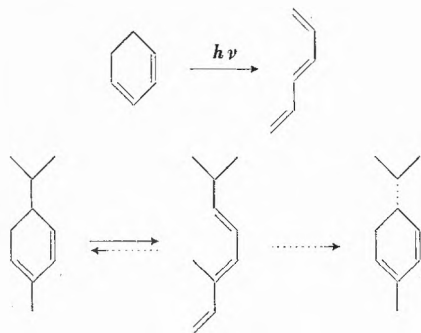
und Modellstoffe mit der Struktur



(J. L. M. A. SCHLATMANN) untersucht.

2. Experimente bei sehr niedriger Temperatur (80°K) in glasartigen unterkühlten Lösungsmitteln, wodurch komplizierende thermische und bimolekulare Prozesse unterdrückt werden.
3. Untersuchung der Fluoreszenzspektren und von eventuellen Phosphoreszenzerscheinungen, die uns über die Natur des reaktiven angeregten Zustandes unterrichten können.

Die mit den Modellsubstanzen erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz zusammenfassen. Es hat sich gezeigt, daß die bei den Hexatrien- und Cyclohexadiensystemen im Vitamin-D-Gebiet beobachteten Reaktionen allgemein auftreten. Man findet bei den einfachen Molekülen im Prinzip wieder dieselben Ringspaltungen und Isomerisierungen. So setzt sich Cyclohexadien zu 1,3,5-Hexatrien um, während α -Phellandren eine vergleichbare Spaltung des Ringes erleidet und zudem wahrscheinlich einer Racemisierungsreaktion unterliegt.



Hinsichtlich der Frage nach der Natur des angeregten Zustandes, in dem sich die Umwandlungen vollziehen, sei hervorgehoben, daß es niemals gelungen ist, bei den Reaktionsteilnehmern auch nur eine Andeutung von Phosphoreszenz zu finden, die bekanntlich die Anwesenheit von Molekülen im Triplettzustand anzeigen würde.

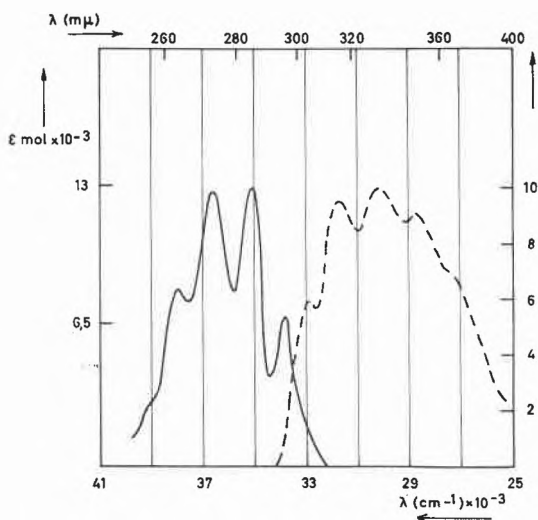


Abb. 2. — Ultravioletabsorptionsspektrum von Ergosterin bei 80°K
 Fluoreszenzspektrum von Ergosterin in EPA bei 80°K

Dabei blieb es auch, wenn durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung der Viskosität die Verhältnisse für das Auftreten einer Phosphoreszenz so günstig wie möglich gewählt wurden. Dagegen gaben alle Verbindungen, das Präcalciferol ausgenommen, unter diesen Umständen eine charakteristische Fluoreszenz. Die Fluoreszenzspektren erwiesen sich spiegelsymmetrisch zu den Absorptionsspektren der betreffenden Substanzen (Abb. 2). Sie scheinen demnach vom Zurückfall in den Grundzustand der sich im ersten angeregten Singulettzustand befindlichen Moleküle herzurühren. Wir möchten also vorläufig den Schluß ziehen, daß es für die Annahme von Triplettzuständen keinen experimentellen Grund gibt und daß eine Beschreibung, die mit dem Auftreten von Reaktionen im kurzlebigen angeregten Singulettzustand rechnet, etwas für sich hat. Man könnte auch noch darauf hinweisen, daß die ausgesprochene stereochemische Spezifität, die den Reaktionen des Bestrahlungsschemas eigen ist, sich besser mit einem solchen Mechanismus vereinbaren läßt als mit dem Auftreten von langlebigen intermediären Triplettzuständen. Im letzteren Fall hätte man z. B. zu erwarten, daß die von Anregung der *cis/trans*-Isomeren P und T herrührenden reaktionsfähigen Teilchen durch die Drehbarkeit um die 6,7-Bindung bald nach ihrer Bildung ihre Herkunft vergessen würden. Diese aktivierten Moleküle sollten dann dasselbe Produkt liefern, unabhängig davon, ob sie aus der *cis*-Form oder der *trans*-Form entstanden sind. Das ist aber nicht der Fall: Angeregtes Präcalciferol geht bei der Zyklisierung in Ergosterin über, während das *trans*-isomere Tachysterin in spezifischer Weise Lumisterin liefert.

Wir wollen nun noch versuchen, in spekulativer Weise etwas tiefer in diese merkwürdigen stereochemischen Spezifitäten einzudringen.

Abb. 3 gibt die vier möglichen flachen Konformationen des Tachysterins sowie eine schematische Andeutung der aus diesen durch Lichtabsorption hervorgehenden angeregten Zustände.

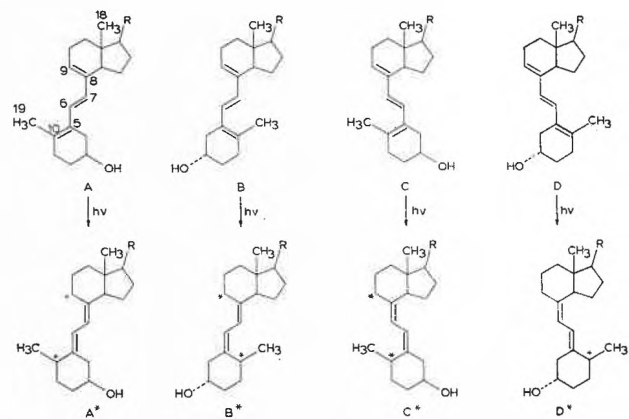


Abb. 3. Schematische Darstellung der flachen Konformationen des Tachysterins und die aus diesen durch Lichtabsorption entstehenden angeregten Zustände

Die Bindungen des konjugierten Systems, die im Grundzustand vorwiegend Doppelbindungscharakter haben, werden im angeregten Zustand mehr den Charakter von Einfachbindungen zeigen, während dagegen die Drehung um die Bindungen, die im Grundzustand einfach sind, im angeregten Zustand erschwert ist. Man sieht, daß nur eine der vier Konformationen des Tachysterins im angeregten Zustand nach Drehung um die 6,7-Bindung zu einem Ringschluß imstande ist. Weil diese eine Konformation außerdem noch relativ ungünstig ist, so scheint es verständlich, daß die Zyklisierungsreaktion eine kleine Wahrscheinlichkeit hat, d.h. daß sie mit niedriger Quantenausbeute abläuft. Weiter ist ersichtlich, daß die Näherung der Atome 9 und 10, wie sie durch Drehung um die 6,7-Bindung ermöglicht wird, automatisch zur Bildung der Antikonfiguration der C₁₉-Methylgruppe und des Wasserstoffatoms an C₉ führt.

Es ist aber überraschend, daß nur Drehung in eine Richtung und Bildung des Lumisterins erfolgt, während die spiegelbildliche Reaktion, die zum Ergosterin führen würde, unterbleibt. Diese fast paradoxe Einseitigkeit erscheint jedoch erklärbar auf Grund von Betrachtungen mit Molekülmodellen, die zeigen, daß die Drehung in eine Richtung, die zur Bildung des Ergosterins führen würde, einer sterischen Hinderung durch die Wechselwirkung der beiden Methylgruppen 18 und 19 unterliegt. Die Näherung des Atomes C₁₀ von der Hintenseite des C-Ringes («rear-attack»), die die Möglichkeit der Bildung von Lumisterin eröffnet, ist dagegen praktisch unbehindert.

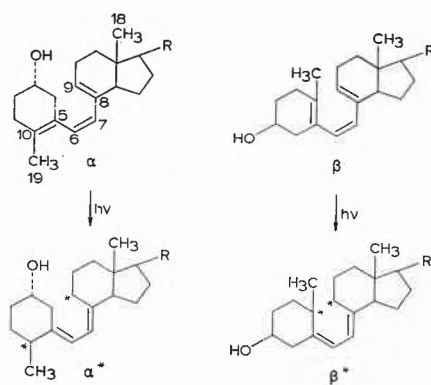


Abb. 4. Schematische Darstellung der flachen Konformationen des Präcalciferols und die korrespondierenden angeregten Zustände

Es erscheint etwas sonderbar, daß eine relativ kleine sterische Hinderung einen solchen entscheidend Einfluß haben soll. Vielleicht ist das aber für photochemische Umsetzungen charakteristisch, da bei diesen Reaktionen die Bildung und Spaltung der Elektronenpaarbindungen öfters mit einer zu vernachlässigenden Aktivierungsenergie vor sich geht und sterische Hinderungen auf dem Wege zur reagierenden Konformationen, die ja in kurzer Zeit durchlaufen sein muß, den Ablauf bestimmen.

Beim Präcalciferol sind die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter als beim Tachysterin, weil hier keine ungehinderten flachen Konformationen existieren können. Es scheint nicht verantwortbar, hier mit den Betrachtungen in Einzelheiten zu gehen, da eine Untersuchung der beim Präcalciferol auftretenden Konstellationen und deren Stabilitäten noch aussteht. Man kann aber doch schon einige Schlußfolgerungen machen. So zeigt es sich, daß alle angeregten Konformationen durch eine Drehung um die 6,7-Bindung in die *trans*-Form übergehen können. Diese Isomerisierung verläuft mit einer guten Quantenausbeute (0,47). Auch ist es klar, daß bei der Zyklisierung des Hexatriensystems im angeregten Zustand wiederum die Antikonfiguration an den Zentren 9 und 10 resultieren wird.

Schließlich sei hervorgehoben, daß der thermische Ringschluß des Präcalciferols, der bei etwa 150° erfolgt, einen anderen Charakter hat. Im Grundzustand des Moleküls tritt Drehung um die (5,6)- und (7,8)-Bindungen auf; außerdem sind die Symmetrieeigenschaften

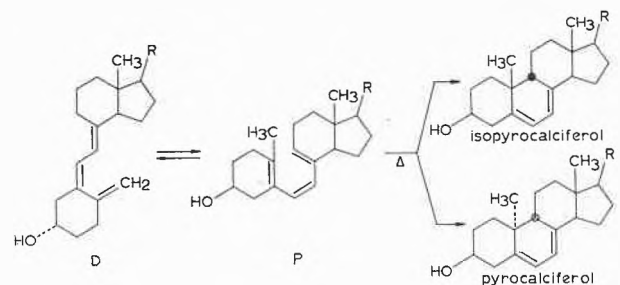


Abb. 5. Bildung von Pyro- und Isopyrocalciferol

der höchsten Elektronenbahnen verschieden. Die in diesem Falle eintretende Bildung von den 9,10-Synisomeren, des 9β-Ergosterins und des 9α-Lumisterins, läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß im Übergangszustand eine optimale Überlappung der π-Elektronen der 10-5- und 8-9-Bindungen angestrebt wird.

Nachdem wir uns also über die photochemische und thermische Zyklisierung der Hexatrienderivate orientiert haben, möchte ich nun die Reaktionen des Cyclohexadiensystems nochmals kurz besprechen. Es ist schon hervorgehoben worden, daß bei einfachen Molekülen die Aufspaltung dieses Ringsystems unter Bildung eines Hexatrienderivates eine im angeregten Zustand normale Reaktionsweise zu sein scheint.

Bei den 9,10-Anti-Isomeren Ergosterin und Lumisterin kann man sich leicht davon überzeugen, daß das Auseinandergehen der Atome 9 und 10 ohne Schwierigkeiten abläuft und daß auf dem Wege zum offenen Hexatrien-

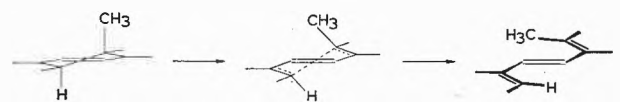


Abb. 6. Auseinandergehen der Atome 9 und 10 beim angeregten Zustand von Ergosterin

system eine energetisch ungünstige Situation nicht auftritt. Wenn nun aber, wie beim Pyrocalciferol und Isopyrocalciferol, Synanordnung an den Atomen 9 und 10 vorherrscht, so ist ein glattes Auseinandergehen der Atome 9 und 10 in der angegebenen Weise nicht möglich.

Die angeregten Moleküle suchen einen anderen Reaktionsweg, der zum Photopyrocalciferol und Photoisopyrocalciferol führt, Verbindungen, die nach DAUBEN und FONKEN eine Bicyclohexenstruktur haben¹⁰.

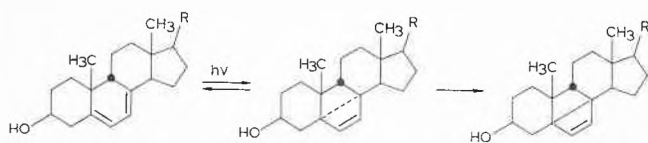


Abb. 7. Photochemische Bildung des Photoisopyrocalciferols nach DAUBEN und FONKEN

Die Reaktion, mit der ich diesen Vortrag schließen möchte, ist die wohl am besten bekannte photochemische Reaktion: die sogenannte einfache *cis-trans*-Isomerisierung^{11,12}. Als wir diese Umsetzung am Isomerenpaar Präcalciferol-Tachysterol bei tiefer Temperatur (80 °K) durchzuführen versuchten, ergab sich, daß zwar das *cis*-Isomere sich noch photochemisch in das *trans*-Isomere überführen ließ, daß aber das *trans*-Isomere bei der Bestrahlung unverändert blieb. Dieselbe Erscheinung trat auch beim Isomerenpaar *trans*- und *cis*-Stilben auf. Es liegt kein Viskositätseffekt vor, sondern ein reiner Temperatureffekt, denn dieses Verhalten ließ sich nicht nur

¹⁰ W. G. DAUBEN und G. F. FONKEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 4060.

¹¹ R. J. DE KOCK, N. G. MINNAARD und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 922.

¹² G. RIEZEBOS und E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 446.

in unterkühlten glasartigen Lösungsmitteln, sondern auch in flüssigem Propan nachweisen. Offenbar benötigt der *trans-cis*-Übergang im angeregten Elektronenzustand eine wenn auch kleine thermische Aktivierung, während die nichtflache *cis*-Verbindung durch Aufnahme eines Lichtquants in eine energiereichere Konstellation übergeht, wie das auch theoretisch zu erwarten ist. Von diesem Zustand, der etwa dem einer gespannten Feder vergleichbar ist, kann der Übergang zur *trans*-Form ohne weitere thermische Aktivierung ablaufen. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials scheint es auch für diese *cis-trans*-Isomerisierung noch verfrüht, einen Biradikalzwichenzustand anzunehmen.

Mit den angeführten Beispielen sollte ein orientierendes Bild der von uns in den letzten Jahren auf dem Gebiete der photochemischen Reaktionen ausgeführten Untersuchungen gegeben werden. Ich möchte unsere Erfahrungen in vier Schlußfolgerungen zusammenfassen:

1. Photochemische Reaktionen verlaufen nicht immer in homolytischer Weise, sondern können auch heterolytisch vor sich gehen.
2. Solche Reaktionen vollziehen sich auch im kurzlebigen angeregten Singulettzustand und nicht nur in Triplettzuständen, wie meistens angenommen wird.
3. Die Reaktionen im angeregten Zustand zeigen eine sehr große, von der im Grundzustand verschiedene Spezifität.
4. Kombination von Ergebnissen, erhalten mit einfachen Molekülen einerseits und mit komplizierteren Systemen andererseits, hat sich auch auf diesem Gebiete als besonders fruchtbar erwiesen.