

ANGEWANDTE CHEMIE

98. Jahrgang 1986

Heft 8

Seite 659–764

185-nm-Photochemie von Olefinen, gespannten Kohlenwasserstoffen und Azoalkanen in Lösung

Von Waldemar Adam* und Thomas Oppenländer

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Möglichkeit, Chromophore, die nur im Vakuum-UV absorbieren, bei 185 nm *direkt* anzuregen, hat im letzten Jahrzehnt zur Belebung dieses Teilgebiets der Photochemie geführt. Während Reaktionen in der Gasphase bei $\lambda < 200$ nm schon eingehend untersucht worden sind, erbrachte die intensive Erforschung der 185-nm-Photochemie von organischen Verbindungen in *Lösung* neue Erkenntnisse. Trotz hoher Anregungsenergie werden *selektive* Photoreaktionen aus kurzlebigen Singulett-Zuständen (Rydberg-Photochemie) ausgelöst. Anders als bei der konventionellen Photochemie ($\lambda > 220$ nm) treten bei 185-nm-Bestrahlung bevorzugt *intramolekulare* Umlagerungen, Spaltungen und Isomerisierungen auf, während intermolekulare Radikalkupplungen und -abstraktionen sowie Dimerisierungen (π, π^* -Anregung) nur geringfügig konkurrieren. Neben der leicht möglichen Denitrogenierung photoresistenter („*reluctant*“) Azoalkeine zeichnen sich wichtige Anwendungsgebiete der kurzweligen Photolyse auch in der Technik (Photolithographie) und der Medizin (193-nm-Laser) ab. Die Erweiterung des Synthesepotentials der 185-nm-Photochemie – bisher auf direkte *cis/trans*-Isomerisierungen beschränkt –, ist eine Herausforderung für den Chemiker.

1. Warum 185-nm-Photochemie?

Das Photon als „Reagens“ spielt in der Organischen Synthese eine wichtige Rolle. Dies wird durch elegante Synthesen von Ringsystemen in den letzten 10 bis 15 Jahren besonders deutlich. Die Herstellung von Vierringen und Naturstoffen auf diesem Weg ist durch ungezählte Beispiele belegt^[1]. Die Entwicklung neuer Apparaturen ermöglicht es, große Wellenlängenbereiche für photochemische Reaktionen zu nutzen. So reicht das kontinuierliche Spektrum der Synchrotronstrahlung vom nahen Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung^[2].

Für den Organiker ist es jedoch entscheidend, die Photochemie mit vertretbarem Aufwand zu betreiben. Diese Voraussetzung ist bei der 185-nm-Photochemie durch Verwendung von Suprasil-Apparaturen und von Quecksilber-Niederdruckbrennern erfüllt; solche Photoapparaturen sind vergleichsweise kostengünstig zu erwerben. Durch sie wird es möglich, Vakuum-UV-Photochemie in *Lösung*^[3] durchzuführen, und zwar mit *n*-Pentan oder anderen hochdurchlässigen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel. Trotz der hohen Anregungsenergie von 6.7 eV (647.8 kJ/mol) führt die 185-nm-Photolyse geeigneter Substrate zu definierten Produkten, deren Bildung mit anschaulichen mechanistischen Konzepten gedeutet werden kann. Neben den wenigen präparativen Anwendungen der 185-nm-Photolyse, z. B. der Synthese von (*E*)-Cycloocten^[4] und (*Z*)-2,5-Dimethyl-3-hexen („*Di-tert-butylethen*“)^[5], stehen haupt-

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. T. Oppenländer
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

sächlich mechanistische Studien im Vordergrund der Forschung auf diesem anregenden Gebiet der organischen Photochemie. Eines der wesentlichen Ziele dieser Aktivitäten ist, die Natur der elektronischen Zustände zu beschreiben, die bei hochenergetischer Anregung mit 185-nm-Photonen erreicht werden.

In neuerer Zeit erproben Srinivasan et al.^[6], ob sich die UV-Strahlung ($\lambda < 200$ nm) technisch nutzen lässt. Die Laser-Photolyse (193 nm) könnte in photolithographischen Prozessen und in der Medizin angewendet werden. Die überschüssige Energie wird dabei zum großen Teil in Translationsenergie kleiner Molekülbruchstücke umgewandelt. Dadurch wird die Verbrennung des umgebenden Materials vermieden. Bei medizinischen Anwendungen könnte dies ein großer Vorteil gegenüber der herkömmlichen Lasertechnik sein.

2. Mechanistische Konzepte der 185-nm-Photochemie

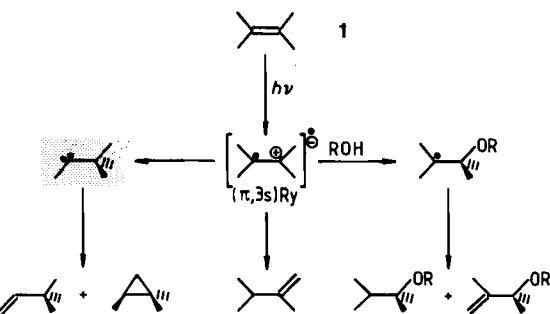
Die organische Photochemie im Vakuum-UV-Bereich ist nicht auf die sehr gut untersuchten Alkene^[3a,7] und Cyclopropane^[8] beschränkt, sondern auch Endoperoxide^[9], Azoalkane^[10], ungesättigte Ketone^[11], Acetylene^[12], Alkohole, Amine, Ether^[13] und Trihalogenmethane^[13] sowie weitere Systeme mit zwei Chromophoren, z. B. Oxacycloalkene^[14] und Tetrahydropyridine^[15], wurden eingehend untersucht. Gerade der Abbau von Halogenkohlenwasserstoffen durch 185-nm-Bestrahlung von wässrigen Lösungen^[13] sollte erhebliche Bedeutung in der Abwasserreinigung erlangen. Die 185-nm-Photolyse von Hexamethyldisiloxan^[16] führt zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten, die über radikalische Zwischenstufen erklärt werden können. Auf die Gasphasenphotolyse ($\lambda < 200$ nm) von Olefinen^[17] soll in dieser Arbeit nur hingewiesen werden. Es bestehen jedoch signifikante Unterschiede^[3c] zur 185-nm-Photolyse in Lösung.

Als chemisches Aktinometer zur Kalibrierung von Quecksilber-Niederdrucklampen wird hauptsächlich die photoreversible (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung von Cycloocten angewendet^[18], die quantitativ durch Kapillargaschromatographie verfolgt werden kann. Es ist daher möglich, den absoluten Lichtstrom I_0^{185} der verwendeten UV-Lampe zu bestimmen^[19]. Somit ist man imstande, einen reproduzierbaren Datensatz von Quantenausbeuten Φ bei der 185-nm-Photolyse unterschiedlicher Verbindungen zu erstellen.

In diesem Beitrag werden die mechanistischen Erkenntnisse des letzten Jahrzehnts auf dem Gebiet der 185-nm-Photochemie in flüssigem Medium präsentiert. Hauptsächlich handelt es sich um photoinduzierte Isomerisierungen, Umlagerungen und Abspaltungsreaktionen. Wir beschränken uns auf die eingehend untersuchten Olefine, Cyclopropane und Azoalkane.

2.1. Olefine

Seit den frühen Arbeiten von Kropp et al.^[3d,20] wird die Bildung der beobachteten Umlagerungsprodukte auf ein intermediäres Carben zurückgeführt, das aus dem ($\pi,3s$)-Rydberg-angeregten Zustand des Olefins durch 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung gebildet wird (Schema 1). Experi-



Schema 1. Umlagerungen und Folgereaktionen bei Bestrahlung von Olefinen wie 2,3-Dimethyl-2-butene 1. Ry = Rydberg.

mentelle Hinweise auf die Beteiligung eines Rydberg-Zustands bei elektronischer Anregung von Olefinen im Vakuum-UV-Bereich sind die nucleophile Afsangreaktion^[20,21] mit Alkoholen unter Bildung von Ethern (Schema 1) und die bemerkenswerte Druckabhängigkeit der Vakuum-UV-Spektren der Olefine^[22]. Ferner zeigen Olefine bei 185-nm-Anregung eine schwache, aber messbare Fluoreszenz^[23] mit Fluoreszenz-Quantenausbeuten von ca. 10^{-4} bis 10^{-6} . Diese kann dem ($\pi,3s$)-Rydberg-Zustand zugeordnet werden.

Im Gegensatz zur einfachen Triplet-Photochemie von Olefinen^[21] ist die Photoreaktivität bei direkter Anregung im 185-nm-Bereich oft komplex. Dies ist auf die starke Kopplung verschiedener angeregter Zustände zurückzuführen (Abb. 1). Trotz der ähnlichen Energien der π,π^* -,

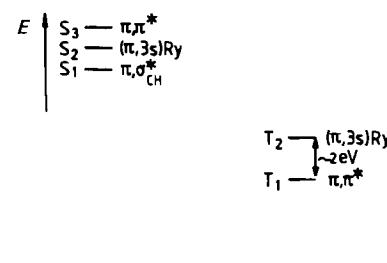
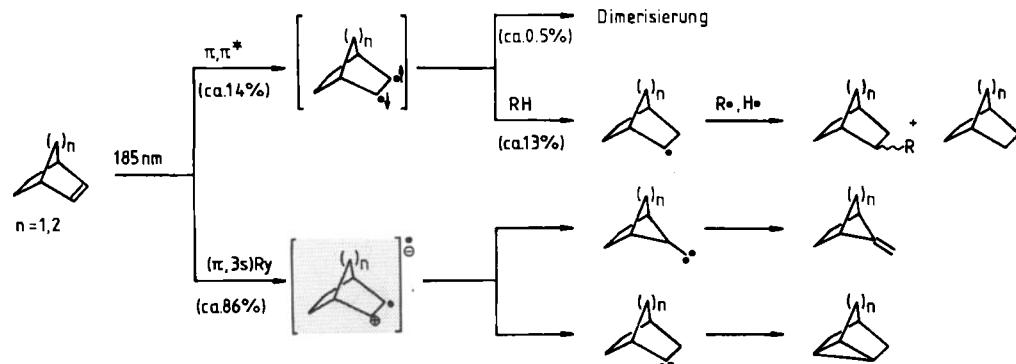
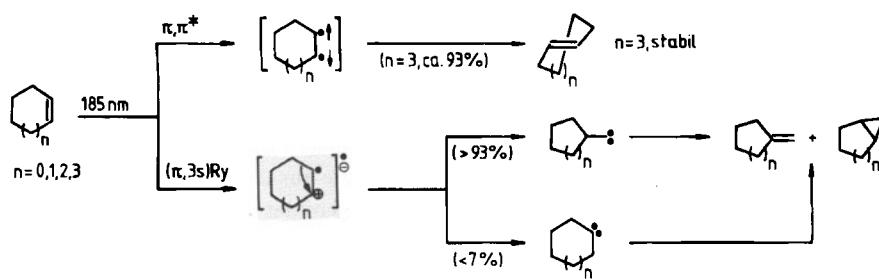


Abb. 1. Elektronische Zustände in Olefinen [21].

($\pi,3s$)Ry- und π,σ_{CH}^* -Singulett-Zustände in Olefinen (Abb. 1) beobachtet man selektive Photoreaktivität jedes einzelnen Anregungszustandes. Zum Beispiel hängt die Zusammensetzung des Produktgemisches bei der UV-Photolyse von 2,3-Dimethyl-2-butene 1 erheblich von der Anregungswellenlänge ab^[24]. Weiterhin besteht ein direkter Zusammenhang mit der Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz-Quantenausbeute^[23] des Alkens. Mit zunehmender Anregungswellenlänge erhöht sich die Ausbeute der Carbenprodukte (Schema 1). Parallel damit nimmt die Fluoreszenz-Quantenausbeute zu. Dies ist ein direkter Hinweis auf einen Rydberg-Zustand als Vorstufe des intermediären Carbens. Der π,π^* -Zustand führt zur (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung und zur H-Abstraktion^[24].

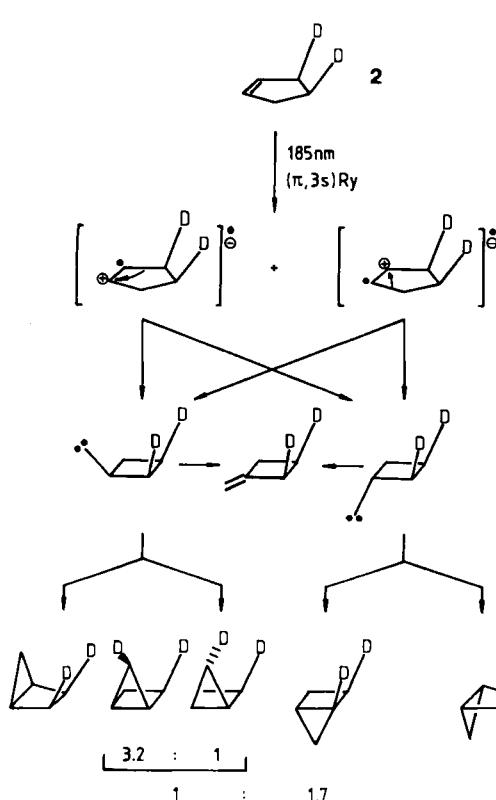
Allgemein lässt sich die 185-nm-Photoreaktivität von cyclischen und bicyclischen Olefinen wie in Schema 2 zusammenfassen. Viele Beispiele, die diesem Schema entsprechen, haben Inoue et al.^[3c,25] und Srinivasan et al.^[3a] eingehend untersucht. In monocyclischen Olefinen ist eine 1,2-Alkyl- gegenüber einer 1,2-Wasserstoff-Verschiebung



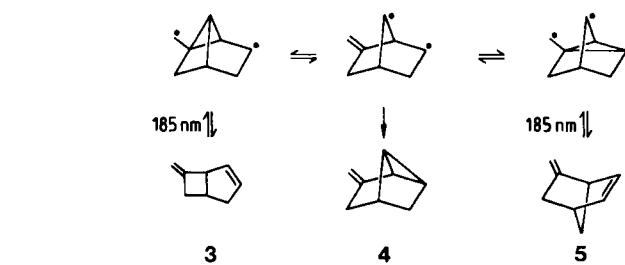
Schema 2. 185-nm-Photochemie von mono- und bicyclischen Olefinen [3a, 25].

mit 93% deutlich bevorzugt^[3a]. Ein typisches Beispiel ist das vor kurzem^[26] untersuchte Cyclopenten, das unter Bildung von Bicyclo[2.1.0]pentan und Methylenecyclobutan reagiert. Eine Carbenzwischenstufe gemäß Schema 3 ist mit den Ergebnissen der 185-nm-Photolyse von *cis*-3,4-Dideuteriocyclopenten **2** vereinbar^[26c]. In bicyclischen Olefinen (Schema 2) konkurrieren beide Prozesse miteinander^[7, 25]. Ausnahmefälle sind die dichromophorischen Di-

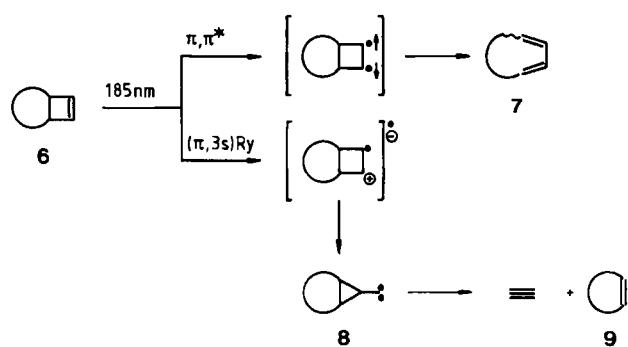
olefine **3** und **5**, die sich bei der 185-nm-Bestrahlung effizient ineinander umlagern und irreversibel zum Tricyclus **4** reagieren^[27]. Diese Photoreaktivität entspricht nicht dem allgemeinen Schema 2. Hier handelt es sich um Di- π -Metathanumlagerungen^[28]. Eine Carbenreakтивität scheint bei dieser Verbindungsklasse von untergeordneter Bedeutung zu sein.



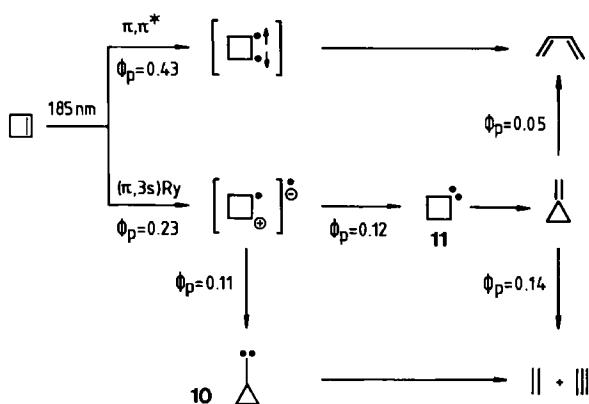
Schema 3. 185-nm-Photochemie von *cis*-3,4-Dideuteriocyclopenten **2**.



Wiederum lässt sich die 185-nm-Photochemie von anellierten Cyclobutenen^[29] der Struktur **6** durch den allgemeinen Mechanismus nach Schema 2 anschaulich beschreiben. Der π,π^* -Zustand des Cyclobutens **6** reagiert über eine Woodward-Hoffmann-erlaubte elektrocyclische Ring-



öffnung^[30] zum 1,3-Dien 7. Dagegen lagert sich der (π ,3s)-Rydberg-Zustand zum Carben 8 um, welches zu Acetylen und dem Cycloalken 9 fragmentiert^[31]. Hierzu liefert die 185-nm-Photolyse von Cyclobuten^[26a,d] wichtige mechanistische Erkenntnisse. Die Photoprodukte lassen sich durch die intermediäre Bildung von Cyclopropylmethylen 10 und Cyclobutyliden 11 deuten^[31]. Ein zusätzlicher Hinweis auf



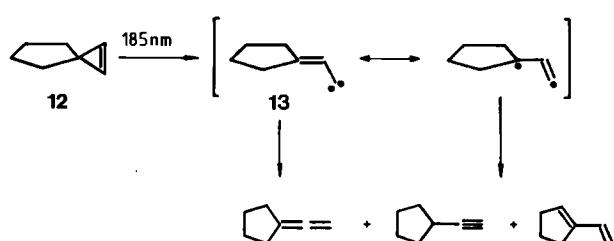
intermediäre Carbene ist der Vergleich der Reaktivität thermisch erzeugter Carbene mit denjenigen aus der 185-nm-Bestrahlung von Olefinen (Tabelle 1). Das ähnliche Produktverhältnis Methylencycloalkan/Bicycloalkan bei der 185-nm-Photolyse der homologen Alkene und bei der thermischen Erzeugung aus den Tosylhydrazen bestätigt überzeugend diese Vermutung.

Tabelle 1. 185-nm-Photochemie der homologen Cycloalkene A und Reaktivität der Cycloalkylmethylen B zu Bicyclen C und Methylenecycloalkanen D.

n	Φ_s [a]	Quantenausbeuten		Produktverhältnis	
		Φ_p [b] C	Φ_p [b] D	$\Sigma \Phi_p$	D/C therm. [c]
5	—	0.008	0.007	0.015	0.9
4	—	0.02	0.10	0.12	5.0
3	—	0.07	0.05	0.12	0.7
2	0.15	0.03	0.04	0.07	1.3
1	0.71	[d]	0.12	0.12	—

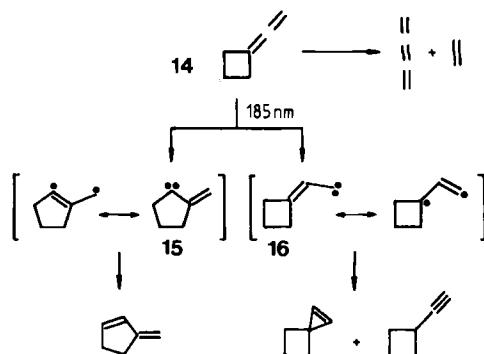
[a] Φ_s = Quantenausbeute der Substratzersetzung. [b] Φ_p = Quantenausbeute der Produktbildung. [c] Das jeweilige Cycloalkylmethylen (Carben) B wurde durch basische Zersetzung der entsprechenden Tosylhydrazone erzeugt [31]. Die basische Zersetzung des Cyclopropylcarbaldehyd-tosylhydrazons ergab kein Bicyclo[1.1.0]butan C, n = 1 [31]. [d] Nicht gebildet.

Bei Cyclopropenen wie 12^[32] und Allenen wie 14^[33] tritt als entscheidender Reaktionsschritt bei der 185-nm-Photolyse eine Cyclopropen-Vinylcarben-Umlagerung auf^[34].

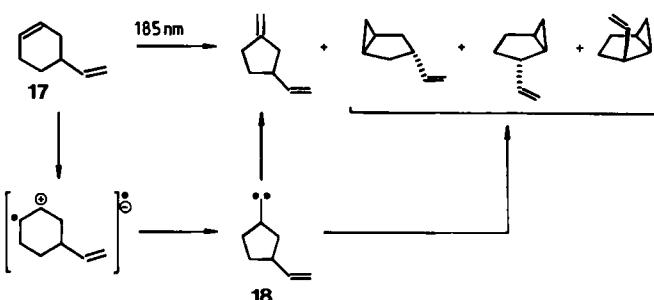


Die UV-Photolyse von Spiro[2.4]hept-1-en 12^[32] ergibt unter Ringöffnung im Primärschritt das Vinylcarben 13, das sich in die Photoprodukte umlagert.

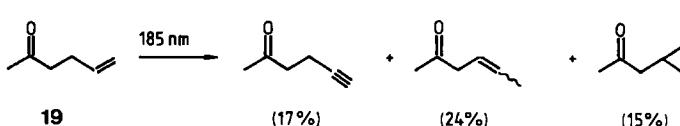
Ähnliche Zwischenstufen werden bei der 185-nm-Photolyse von Vinylidencyclobutan 14^[33] diskutiert. Neben den Umlagerungsprodukten, die aus den beiden möglichen Vinylcarbenen 15 und 16 gebildet werden, entstehen auch Butatrien und Ethen, die Produkte einer [2 + 2]-Cycloreversion.



Eine intramolekulare Wechselwirkung zweier nicht konjugierter Chromophore bei 185-nm-Anregung scheint nicht zu existieren. Statt dessen wird selektive Photoreaktivität der einzelnen Chromophore beobachtet. Die 185-nm-Photolyse von 4-Vinylcyclohexen 17^[35] führt zu Produkten, die



durch selektive Anregung der endocyclischen CC-Doppelbindung entstehen. Die Photoprodukte können über das Carben 18 erklärt werden. Dieses wird aus dem (π ,3s)-Rydberg-Zustand der Cyclohexen-Doppelbindung gebildet^[35]. Die Vinylgruppe bleibt in den Photoprodukten erhalten. Bestünde eine Wechselwirkung zwischen den Chromophoren im angeregten Vinylcyclohexen, so hätte man ein komplizierteres Produktgemisch zu erwarten.

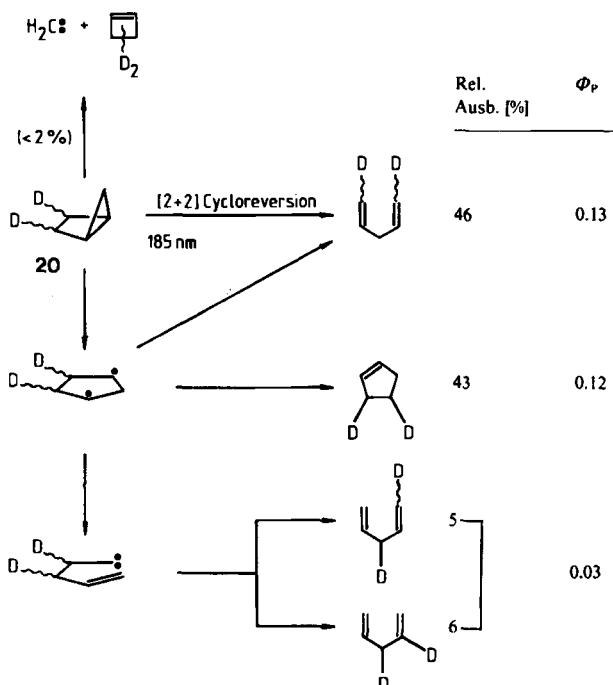


Analoge Selektivität wird bei der 185-nm-Photolyse von γ,δ -ungesättigten Enonen wie 19^[11] beobachtet. Statt herkömmlicher Carbonyl-Photochemie, z. B. intramolekularer Oxetanbildung, wird hauptsächlich die Anregung der CC-Doppelbindung beobachtet. Dies führt zu selektiver Olefin-Photochemie unter Erhaltung der Carbonylfunktion. Ein intramolekularer Energietransfer von der CC-Doppelbindung zur Carbonylgruppe kann daher ausgeschlossen werden^[11].

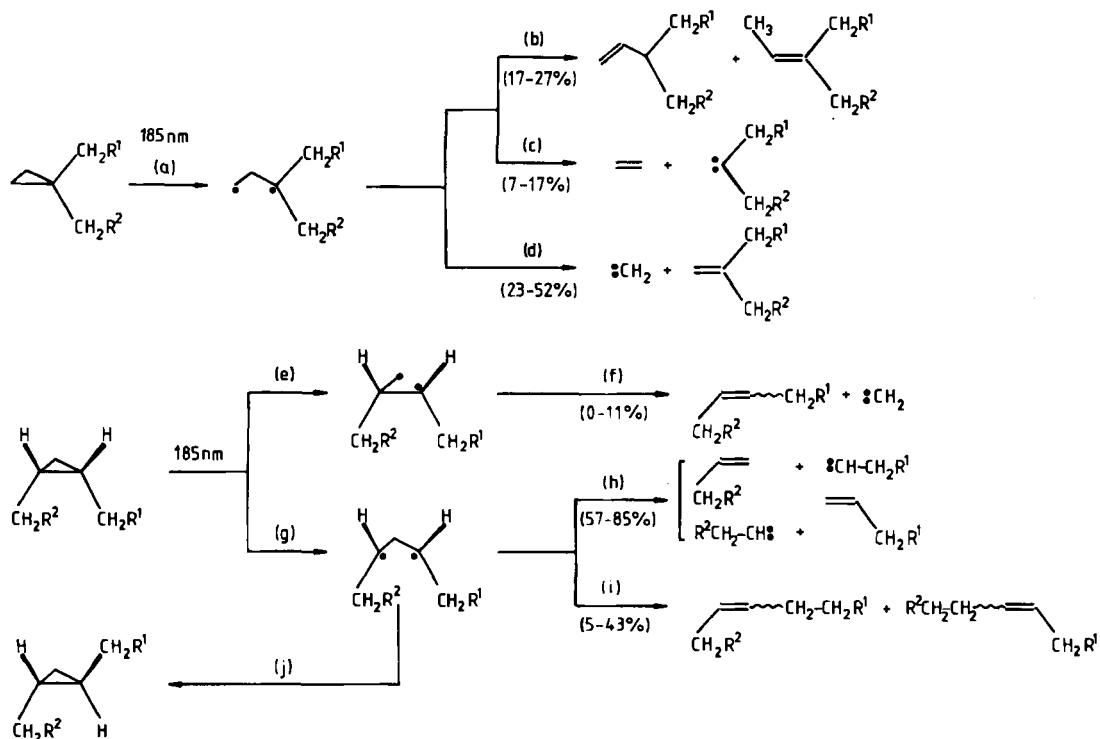
2.2. Cyclopropane

Eine Aussage über den Anregungszustand, der bei der direkten 185-nm-Photolyse erreicht wird, ist – anders als bei Olefinen – bei Cyclopropanen nicht eindeutig möglich. Neben sehr schwachen Rydberg-Übergängen zeigen Cyclopropane im Vakuum-UV-Spektrum jedoch einen messbaren σ,σ^* -Übergang^[36]. Die Gasphasenphotolyse ($\lambda = 147$ und 163 nm) der Stammverbindung Cyclopropan^[37] ergibt zu 69% unter Bruch zweier C–C-Bindungen Ethen und Methylen. Diese Art der Fragmentierung wird auch als Hauptreaktion bei der direkten 185-nm-Bestrahlung von substituierten Cyclopropanen in Lösung bevorzugt^[8] (Schema 4).

Die Photoreaktivität der Alkylcyclopropane hängt sehr stark von deren Substitutionsmuster ab. Sowohl 1,1-disubstituierte^[8] als auch 1,2-disubstituierte^[38] (mono- oder bicyclische) Alkylcyclopropane reagieren hauptsächlich unter Bruch zweier Bindungen des Cyclopropan-Chromophors. Spirocyclopropane^[8] und 1,1-disubstituierte Cyclopropan-Derivate spalten überwiegend Methylen ab (Weg a, d; 23–52%), während der vergleichbare Prozeß bei 1,2-disubstituierten Cyclopropanen^[38] (Weg e, f; ≤ 11%) nur



Schema 5. 185-nm-Photochemie von 2,3-Dideuteriocyclo[2.1.0]pentan 20.



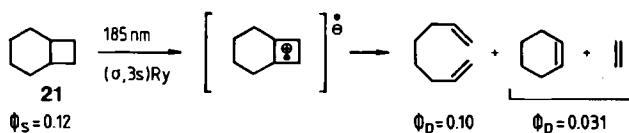
Schema 4. 185-nm-Photochemie von 1,1- und 1,2-disubstituierten Alkylcyclopropanen [8, 38]. (a)–(j) siehe Text.

wenig mit der Fragmentierung in die entsprechenden substituierten Carbene (Weg g, h; 57–85%) konkurriert. Theoretische Berechnungen von Rossi^[39] zeigen, daß der Bruch zweier C–C-Bindungen nicht konzertiert, sondern zweistufig verläuft (Wege a, c und a, d bzw. Wege e, f und g, h). Im allgemeinen bricht zuerst die am stärksten substituierte Bindung des Cyclopropanrings. Die Stereoisomerisierung von *cis*-1,2-Diethylcyclopropan^[40] (Weg g, j; $R^1 = R^2 = \text{Me}$) findet zu ca. 10% statt, ist aber im Vergleich zu den Fragmentierungen ein untergeordneter Prozeß. In allen bisher

untersuchten Cyclopropanen sind die Isomerisierungsprodukte, die durch Bruch einer C–C-Bindung des Cyclopropan-Chromophors entstehen (Wege a, b und g, i), gegenüber den Fragmentierungsprodukten deutlich benachteiligt.

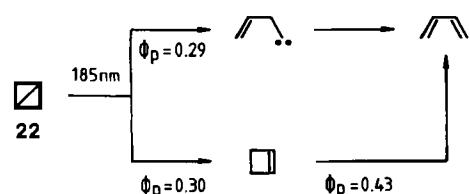
Anders verhält sich Bicyclo[2.1.0]pentan (vgl. 20), bei dem überwiegend (ca. 89%) einfache Homolyse der Nullbrücke im Cyclopropan-Chromophor stattfindet (Schema 5)^[26a]. Dies wurde auf die mögliche, Woodward-Hoffmann-erlaubte [2+2]Cycloreversion zurückgeführt. Ein

solcher Cycloreversionsprozeß ist in den höheren homologen Bicyclo[n.1.0]alkanen nicht möglich.



Daß Cyclobutane tatsächlich bei der Anregung mit 185-nm-Photonen effizient fragmentieren, konnte am Beispiel der 185-nm-Photolyse von Bicyclo[4.2.0]octan **21** gezeigt werden^[26a,h]. Möglicherweise kann auch ein radikal-kationischer Mechanismus für diese Fragmentierung maßgeblich sein, da bei der Anregung mit 185-nm-Photonen Rydberg-Zustände erreicht werden.

Anders als bei Bicyclo[2.1.0]pentan (vgl. **20**) findet bei Bicyclo[1.1.0]butan **22**^[26a] einfache und doppelte Homolyse der C–C-Bindungen nahezu in gleichem Ausmaß statt. Srinivasan et al.^[26c] finden hingegen bei Deuterium-Markierungsexperimenten eine 10 : 1-Verteilung von Butadien und Cyclobuten. Möglicherweise wurde die beträchtliche Photolabilität von Cyclobuten hierbei nicht berücksichtigt. Die beobachtete Deuteriumverteilung in den Photoprodukten ist jedoch mit den Ergebnissen von Adam et al.^[26d] vereinbar und stützt die Interpretation nach Schema 6.



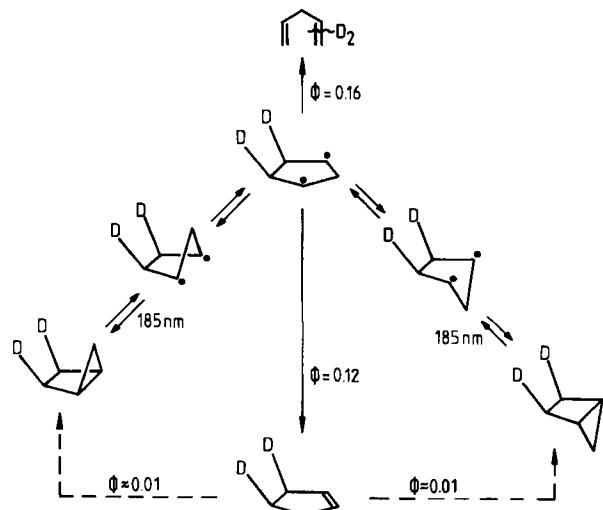
Schema 6. Zur 185-nm-Photochemie von Bicyclo[1.1.0]butan **22**.

Ein Vergleich der 185-nm-Photoreaktivität der homologen Bicyclo[n.1.0]alkane (Tabelle 2) zeigt überzeugend, daß Bicyclo[2.1.0]pentan ($n=2$) eine Sonderstellung einnimmt. Diese wird zusätzlich durch die *exo/endo*-Isomerisierung hervorgehoben (Schema 7)^[26a]. Diese Isomerisierung ist jedoch im Vergleich zur Spaltung in 1,4-Pentadien ($\Phi_p=0.16$) und zur Bildung von Cyclopenten ($\Phi_p=0.12$)

Tabelle 2. 185-nm-Photochemie der homologen Bicyclo[n.1.0]alkane **A** zu Cycloalkenen **B** und Alkadienen **C**.

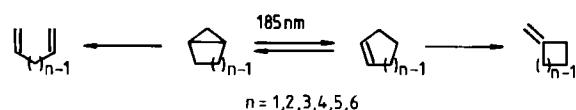
n	Quantenausbeuten			Produkt-verhältnis C/B	Homolyse [a] [%]	
	Φ_s	Φ_p B	Φ_p C		einfache	doppelte
6	—	—	—	—	≈ 17	≈ 83
5	0.54	0.06	0.48	8.0	12	88
4	0.21	[b]	0.14	—	—	[c]
3	0.51	0.22	0.29	1.3	43	57
2	0.25	0.12	0.16	1.3	89	11
1	0.65	0.30	0.29	1.0	51	49

[a] Einfache und doppelte Homolyse der C–C-Bindungen des Cyclopropan-Chromophors. [b] Nicht gebildet. [c] Der Bruch zweier C–C-Bindungen des Cyclopropan-Chromophors scheint die Hauptreaktion zu sein [38].

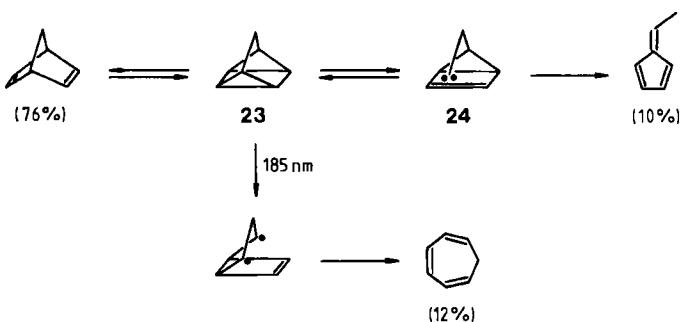


Schema 7. Photochemische Isomerisierung der *cis*-2,3-Dideuteriobicyclo[2.1.0]pentane (vgl. Schema 3 und Schema 5).

mit $\Phi_{iso}=0.03$ recht ineffizient. Schon diese wenigen Beispiele zeigen, daß die Umwandlung von Bicyclo[n.1.0]alkanen in die entsprechenden Cycloalkene bei der 185-nm-Bestrahlung eine generelle Reaktion zu sein scheint.



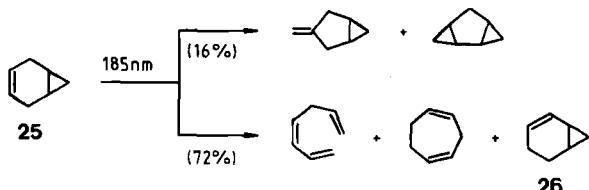
Überraschenderweise spielt die Carbeneliminierung in Quadricyclan **23**^[41], das zwei Cyclopropan-Chromophore enthält, nur eine unbedeutende Rolle. Möglicherweise ist die Bildung des Carbens **24** bei der 185-nm-Bestrahlung



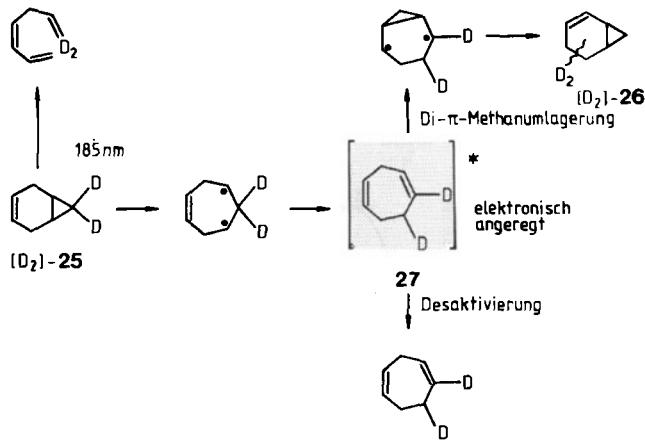
von Quadricyclan reversibel, so daß Addition an die CC-Doppelbindung unter Rückbildung des Ausgangsmaterials stattfindet. Dadurch wirkt der Prozeß ineffizient ($\Phi=0.02$)^[41]. Die Nebenprodukte 6-Methylfulven und 1,3,5-Cycloheptatrien werden in geringen Anteilen auch bei der direkten 254-nm- (< 5%) und bei der Triplet-sensibilisierten (< 0.5%) Photolyse von Quadricyclan gebildet. Somit wird bezweifelt, daß das Quadricyclan-Norbornadien-System^[41] sich als Speicher für Sonnenenergie^[42] eignet.

Die 185-nm-Photolyse von Verbindungen mit unterschiedlichen Chromophoren gibt Hinweise auf mögliche intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren und auf differenziertes photochemisches Verhalten der angeregten Zustände. Die Wellenlängenabhän-

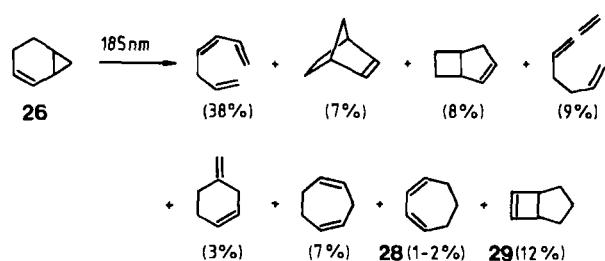
gigkeit der UV-Photolyse von Bicyclo[4.1.0]hept-3-en **25**^[43] ist erneut ein Hinweis auf zwei oder mehrere unterschiedlich angeregte Singulett-Zustände in ein und demselben Molekül. Bei Verringerung der anregenden Photonenenergie ($\lambda = 185, 193$ und 214 nm) erhöht sich deutlich die Ausbeute der Produkte, die durch selektive Anregung der CC-Doppelbindung in Verbindung **25** zustande kommen, gegenüber den Photoprodukten des Cyclopropan-Chromophors. Dies ist verständlich, da der erste Singulett-Zustand (S_1) von Cyclopropanen vermutlich energetisch höher liegt als der Singulett-($\pi,3s$)-Rydberg-Zustand von Olefinen^[36].



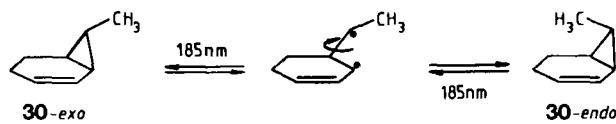
Bisher wurde noch nicht auf die Herkunft des Produktes **26** eingegangen. Die Bildung dieser Verbindung bei der Photolyse der dichromophorischen Verbindung **25** kann durch die Annahme eines elektronisch angeregten 1,4-Diens (vgl. **27**)^[44] gedeutet werden. Die Zwischenstufe **27** reagiert in einer nachfolgenden Di- π -Methanumlagerung zum Isomer [D_2]-**26**. Diese interessanten Vermutungen zum Verlauf der 185-nm-Photolyse von Verbindung **25** wurden durch Deuterium-Markierungsexperimente^[44] bestätigt. Bei 185-nm-Photoreaktionen scheint also neben der Bildung von schwingungsangeregten oder „heißen“ Photoprodukten^[40,45] auch die Möglichkeit eines adiabatischen Reaktionsverlaufs zu bestehen^[46].



Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen ist die Produktverteilung bei der 185-nm-Photolyse von Bicyclo[4.1.0]hept-2-en **26**^[47] unabhängig von der anregenden Wellenlänge. Verbindung **26** ist ein Vinylcyclopropan-Derivat, bei dem die Doppelbindung zum Dreiring konjugiert ist. Daher ist keine Differenzierung zwischen Olefin- und Cyclopropan-Photoreaktivität zu erwarten, und die 185-nm-Photochemie des Bicyclus **26** ist beachtlich komplizierter als die des isomeren Bicyclus **25**. Analog verhält sich 1,3-Cyclohepta-dien **28**^[47b], das unabhängig von der Anregungswellenlänge (185, 229 oder 254 nm) hauptsächlich (88–99%) zu Bicyclo[3.2.0]hept-6-en **29** reagiert. Wird die 7-Position in

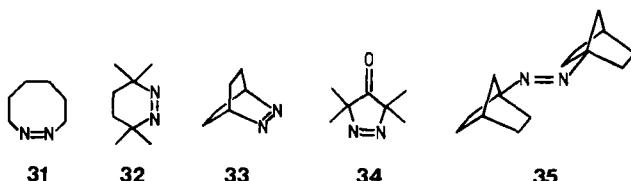


Bicyclo[4.1.0]hept-2-en **26** mit einer Methylgruppe substituiert (**30**), so findet *exo*-/*endo*-Isomerisierung^[48] als Nebenreaktion statt.



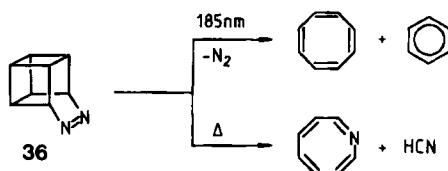
2.3. Azoalkane

Die thermische und photochemische Reaktivität von Azoverbindungen hängt stark von deren Struktur ab^[49]. Zur Gruppe der photoresistenten Azoalkane gehören die Prototypen der Strukturen **31** bis **35**^[10,50]. Die Quanten-

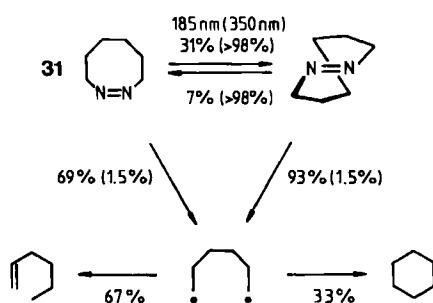


ausbeute der Stickstoffabspaltung bei herkömmlicher Photolyse ($\lambda > 300$ nm) ist bei diesen Azoalkanen durchweg kleiner als 0.05^[51]. Im Falle der sechsgliedrigen Azoalkane scheint diese niedrige Quantenausbeute nicht davon abzuhängen, ob die Azogruppe Teil eines mono-, bi- oder polycyclischen Systems ist. Zu den wichtigsten Desaktivierungsvorgängen, die die Photoresistenz dieser Azoverbindungen verursachen, zählen Fluoreszenz, strahlungslose Desaktivierung, (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung, intramolekulare Cyclisierung und Phototautomerie^[52].

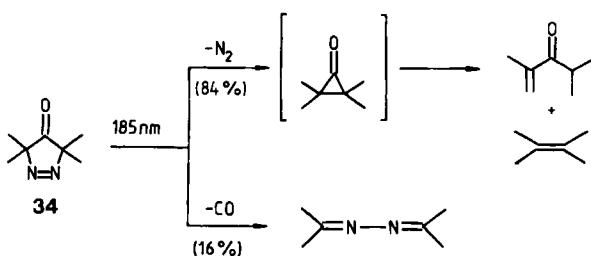
Photoresistente Azoalkane haben keinen Wert für die Synthese, da der entscheidende Schritt einer eleganten Reaktionsfolge, nämlich die Stickstoffabspaltung unter Knüpfung einer gewünschten neuen C–C-Bindung, nicht erzwungen werden kann. Ein klassisches Beispiel hierfür ist der Versuch der Cubansynthese^[53] durch Photolyse von Diazabasketen **36**, der an der Stickstoffeliminierung scheiterte. Wie 1980 gezeigt werden konnte^[51], führt die 185-nm-Photolyse von Diazabasketen zwar zu effektiver Denitrogenierung, doch konnte Cuban^[54] nicht als Photoprodukt nachgewiesen werden; stattdessen wurden Cyclooctatetraen und Benzol identifiziert. Die Quantenausbeute der Stickstoffeliminierung ist jedoch ca. 1000mal größer als bei herkömmlicher Photolyse mit Wellenlängen $\lambda > 300$ nm. Auch das vor kurzem untersuchte 1,2-Diaza-1-cycloocten **31**^[26a,g] lässt sich durch Anregung mit 185-nm-Photonen effektiv denitrogenieren. Wiederum wird die Effizienz der



Denitrogenierung um den Faktor 46 bis 62, abhängig von der Konfiguration der NN-Doppelbindung, gesteigert.



Eine interessante dichromophorische Azooverbindung ist 3,3,5,5-Tetramethyl-3,5-dihydropyrazol-4-on^[55] 34. Bei 185-nm-Bestrahlung von 34 wird sowohl Denitrogenierung als auch Decarbonylierung beobachtet^[55]. Die Stick-



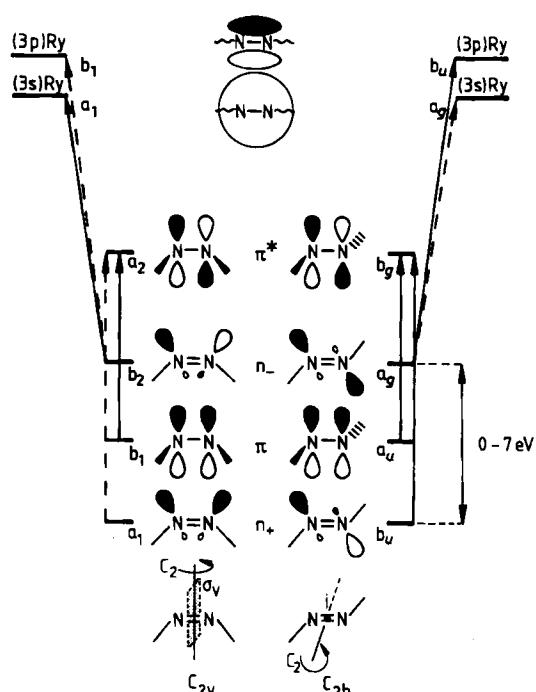
stoffabspaltung verläuft dabei etwa fünfmal effizienter als die CO-Eliminierung. Das intermediäre Tetramethylcyclopropanon lagert sich unter Ringöffnung zum Enon um und spaltet Kohlenmonoxid unter Bildung von Dimethyl-2-butten ab.

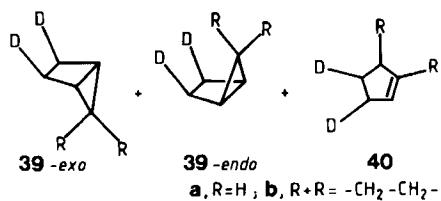
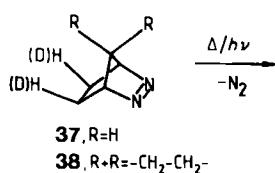
Über die Natur der angeregten Zustände, die bei der 185-nm-Photolyse von Azoalkanen erreicht werden, sind bisher keine eindeutigen Aussagen möglich^[36,51]. Es kann sich um π,π^* -, n_+,π^* -, n_+,σ^* - oder um Rydberg-Übergänge handeln^[56] (Abb. 2).

Die UV-Photolyse einfacher Azoalkane sollte Aussagen über die erreichten Anregungszustände ermöglichen. So verhält sich 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en 37 bei 185-nm-Anregung^[19a,26b] anders als bei der 350-nm-Photolyse,



die nur Spuren (<1%) Cyclopenten, aber Bicyclo[2.1.0]pentan in Ausbeuten >99% liefert. Im Energieschema (Abb. 3) wird postuliert, daß bei der 185-nm-Photolyse zwitterionische Zustände der Denitrogenierungsprodukte erreicht werden können. Die Produktverteilung sollte dadurch erheblich beeinflußt werden.



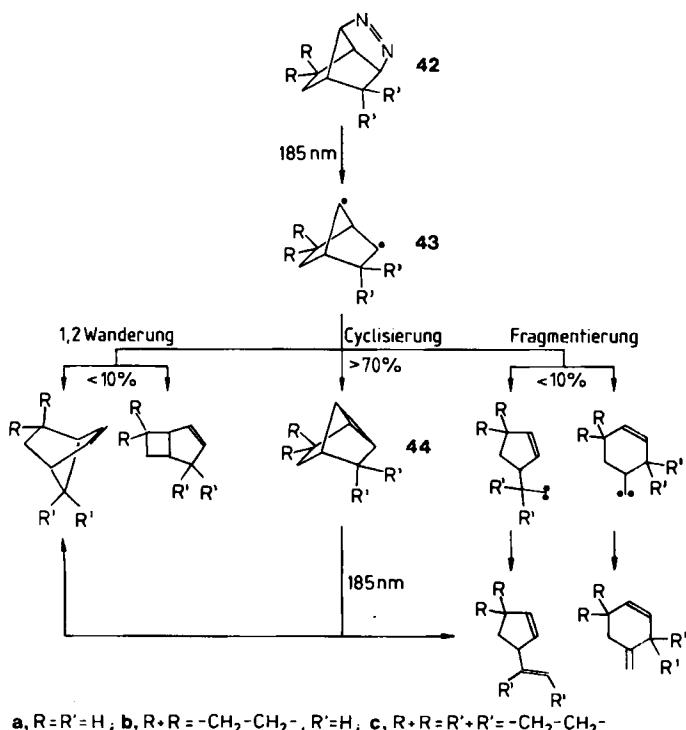


bei der Denitrogenierung der Azoalkane **37** und **38** in den Bicyclo[2.1.0]pentanen **39** bevorzugt doppelte Inversion gefunden^[57]. Die Umlagerung zu den Olefinen **40** ist vom Spinzustand und vom Energieinhalt des intermediären 1,3-Cyclopentandiyls abhängig. Zusätzlich könnte diese Isomerisierung über die zwitterionische Zwischenstufe **41** verlaufen^[26a], die mit der 185-nm-Photolyse durch konzentrierte Stickstoffabspaltung energetisch erreichbar ist.



Bei der langwelligen ($\lambda > 300$ nm) Photolyse von **37** und **38** wird Ein-Bindungs-Bruch postuliert^[26f]. Zuerst bildet sich ein Diazenyldiradikal, das anschließend Stickstoff verliert und zum 1,3-Cyclopentandiyl führt. Vermutlich ist auch bei der langwelligen Photolyse von Azomethan^[26j] Ein-Bindungs-Bruch zum Diazenyldiradikal als Primärsschritt beteiligt. Somit kann die 185-nm-Photochemie wertvolle mechanistische Einblicke in die Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen ermöglichen.

Attraktive Verbindungen zur Untersuchung intramolekularer Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Chro-



mophoren im Molekül sind die tricyclischen Azoalkane **42**^[59], deren 185-nm-Bestrahlung unter Denitrogenierung hauptsächlich (> 70%) zur Bildung der erwarteten Tricyclen **44** führt. Zusätzlich geht das 1,3-Diradikal **43** 1,2-C-Wanderung (< 10%) und Fragmentierung (< 10%) ein, so daß eine Vielzahl von Photoproduktten entsteht^[59].

3. Ausblick

Diese kurze Übersicht läßt erkennen, daß die 185-nm-Photochemie in Lösung, ein noch recht junger Zweig der organischen Photochemie, eine Fülle anspruchsvoller mechanistischer Probleme bietet. Auf den ersten Blick gewinnt man den Eindruck, daß die sehr komplizierten Produktgemische eine Vielfalt an mechanistischen Ereignissen widerspiegeln. Das ist sicherlich der Fall, wenn man durch Wasserstoffübertragung in die „gewöhnliche“ Chemie der Radikale gelangt. Wie jedoch die gründlichen mechanistischen Untersuchungen im letzten Jahrzehnt gezeigt haben, besteht eine deutlich erkennbare Regelmäßigkeit im Verhalten der hochangeregten Zustände, die bei 185-nm-Bestrahlung direkt erreicht werden. Die 185-nm-Photochemie der Alkene (Schema 2), Cyclopropane (Schema 4) und Azoalkane bestätigt zweifellos diese Erkenntnis. Wenn man jedoch bedenkt, was es noch alles über diese komplizierten photochemischen Prozesse zu verstehen gibt, ist dieser doch erfreuliche Fortschritt noch sehr bescheiden. Um sowohl dem Neuling als auch dem Experten einen Dienst zu erweisen, wird in Tabelle 3 eine Zusammenstellung der bis jetzt durch 185-nm-Bestrahlung ausgelösten Reaktionen angeboten. Rein radikalische Prozesse wurden absichtlich nur zum Vergleich aufgenommen, denn im Vordergrund dieser Übersicht standen unimolekulare Umwandlungen, z. B. Isomerisierungs-, Umlagerungs- und Spaltungsreaktionen, die durch 185-nm-Anregung induziert werden.

An allen Fronten bedarf es intensiven Aufwands, wenn die „kurzwellige“ ($\lambda < 250$ nm) Photochemie auf den Stand der „langwelligen“ ($\lambda > 250$ nm) gebracht werden soll. Allein vom Apparaturen her gesehen ist Innovation unbedingt erforderlich. Die jetzigen Lichtquellen (Niederdruck-Quecksilberbrenner) strahlen hauptsächlich 254-nm-Licht aus, so daß viele interessante Probleme, z. B. das Verhalten von Substraten mit zwei gekoppelten Chromophoren, kaum untersucht werden können. Es sollten bequeme und effiziente Filter oder monochromatische Lichtquellen mit ausreichender Intensität für diese neuen Anwendungen entwickelt werden; wichtige Beiträge hierzu werden von der Lasertechnik erwartet. Ideal wäre es, über eine Palette an intensiven Linien in regelmäßiger Abstand im Bereich $\lambda = 180-250$ nm zu verfügen, um auch damit die Wellenlängenabhängigkeit der Produktbildung bestimmen zu können. Studien dieser Art sind essentiell für die Aufklärung der Natur des hochangeregten Zustands, das heißt Rydberg-, $\pi-\pi^*$ -, $\sigma-\sigma^*$ -Zustand, usw.

Dies bringt uns zu einem weiteren Problem, dem der Spektroskopie der hochangeregten Zustände. Trotz einiger Bemühungen sind unsere Kenntnisse und unser Verständnis auf diesem Gebiet dürftig. Gekoppelt mit theoretischen Berechnungen können uns spektroskopische Untersuchungen (Absorptions-, Fluoreszenz-, Photoelektronen-Spek-

Tabelle 3. 185-nm-Photoreaktionen in *n*-Pentan als Lösungsmittel. Bei den Photoprodukten ist die Quantenausbeute Φ_p oder die Produktausbeute angegeben.

Substrat	Summen- formel	Photoprodukte				Lit.
CH ₃ OH	COH ₃ O	CH ₄ 0.05	CH ₃ CH ₃ 0.007	CH ₂ O 0.31	CH ₃ CH ₂ OH 0.025	[13d]
CHCl ₃ /H ₂ O/O ₂	CCl ₃ H	CO ₂ (a)	HCl (a)			[13f]
CHBr _n Cl _{3-n} /H ₂ O <i>n</i> =1,2,3		CO (a)	HBr (a)	HCl (a)		[13f]
	C ₄ H ₆			H ₂ C=CH ₂ 0.12	HC≡CH 0.04	[26a]
	C ₄ H ₆			H ₂ C=CH ₂ 0.05	HC≡CH 0.08	[26a]
	C ₄ H ₆			H ₂ C=CH ₂ 0.29	HC≡CH 0.03	[26a]
	C ₆ H ₈			0.04	0.03	[7,19a]
	C ₆ H ₈			32%	7.5%	[26b]
	C ₆ H ₈			0.12	0.16	[19a,26]
	C ₆ H ₆			30.2%	39.6%	[45b]
	C ₆ H ₈			0.054	0.044	[33]
	C ₆ H ₈			0.078	0.12	[3a,c]
	C ₆ H ₁₀			0.05	0.07	[8,26a]
	C ₆ H ₁₀			0.22	0.29	
	C ₆ H ₁₂			70%	18.3%	[60]
	C ₆ H ₁₂			2.6%	3.9%	[24]
	C ₆ H ₁₂			19%	4%	[3e]
	C ₆ H ₁₂			29%	29%	[40]
	C ₇ H ₈			76%	12%	[41]
	C ₇ H ₁₀			0.07	0.05	[7]
	C ₇ H ₁₀			<0.01%	0.24%	
	C ₇ H ₁₀			0.01%	0.003	
	C ₇ H ₁₀			0.054	0.16	[29]
	C ₇ H ₁₀			38%	7%	[47]
	C ₇ H ₁₀			7%	1-2%	
	C ₇ H ₁₀			11.5%	3.9%	[43,44]
	C ₇ H ₁₀			0.11	0.093	[32]
	C ₇ H ₁₀			8.4%	42%	[59]
	C ₇ H ₁₀			0.18	0.05	[26a]
	C ₇ H ₁₀			88-99%		[47b]
	C ₇ H ₁₀			0.10	0.02	[3a,c,25]
	C ₇ H ₁₀			0.13		[8,38a]
	C ₇ H ₁₀			26%	24%	[40]
				23%	27%	

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Substrat	Summen- formel	Photoprodukte				Lit.
	C ₄ H ₆			44%	44%	[40]
	C ₄ H ₆			42%	46%	[40]
	C ₈ H ₁₀			(a)	(b)	[46]
	C ₈ H ₁₀			(a)	(a)	[46]
	C ₈ H ₁₀			(a)	(a)	[46]
	C ₈ H ₁₀			87%	13%	[27]
	C ₈ H ₁₀			50%	50%	[27]
	C ₈ H ₁₂			H≡CH (a)	0.15	[29]
	C ₈ H ₁₂			27.6%	11.6%	[35]
	C ₈ H ₁₂			12%	18%	[48]
	C ₈ H ₁₂			6%	3%	[48]
	C ₈ H ₁₂			6%	9%	[48]
	C ₈ H ₁₂			6%	16%	[48]
	C ₈ H ₁₂			0.20	0.01	[3a]
	C ₈ H ₁₂			0.09	0.02	[3a]
	C ₈ H ₁₂			0.74	0.35	[38a]
	C ₈ H ₁₂			64-99%	3-10%	[47b]
	C ₈ H ₁₂			2-4%	0.5-1%	[47b]
	C ₈ H ₁₀			0.03	0.10	[25d]
	C ₈ H ₁₀			0.03	0.008	[3c,4,18,19b]
	C ₈ H ₁₀			0.03	0.007	[3c]
	C ₈ H ₁₀			84%	2.1%	[3c]
	C ₈ H ₁₀			52%	7%	[81]
	C ₈ H ₁₀			37.5%	14%	[81]
	C ₈ H ₁₀			0.06	0.48	[8,38a]
	C ₈ H ₁₀			56%	18%	[11]
	C ₈ H ₁₀			15%	27%	[3e]
	C ₈ H ₁₀			(a)	(a)	[46]
	C ₈ H ₁₀			(a)	(a)	[46]
	C ₈ H ₁₀			12%	44%	[59]
	C ₈ H ₁₀			30%	5%	[59]
	C ₈ H ₁₀			10%	7%	[8]
	C ₈ H ₁₀			0.16	0.25	[12]
				C ₉ H ₂₂	0.034	

Tabelle 3. (Fortsetzung)

Substrat	Summenformel	Photoprodukte	Lit.
	C ₁₈ H ₁₆		[38b]
	C ₁₀ H ₁₂		[8]
	C ₁₀ H ₁₂		[8]
	C ₁₀ H ₁₂		[8]
n-C ₄ H ₉ -C≡CH	C ₉ H ₁₀	n-C ₄ H ₉ -CH=CH ₂	[12]
n-C ₄ H ₉ -C≡C-n-C ₄ H ₉	C ₉ H ₁₀		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂		[12]
	C ₁₀ H ₁₂	<img alt="Skeletal structures of two isomeric products: one with a methyl group at C1 and a phenyl group at C2, and another with a phenyl group at C1 and a methyl group at C2	

- [1] a) G. Pattenden, *Chem. Ind. (London)* 1980, 812; b) H. Parlar, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 357.
- [2] Y. I. Dorofeev, V. E. Skurat, *Russ. Chem. Rev.* 51 (1982) 527.
- [3] a) R. Srinivasan, K. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4602; b) D. Sänger, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 26 (1970) 5489; c) Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 40 (1977) 1635; d) P. J. Kropf, E. J. Reardon, Jr., Z. L. F. Gaibel, K. F. Williard, J. H. Hattaway, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7058; e) Y. Inoue, T. Mukai, T. Hakushi, *Chem. Lett.* 1984, 1725.
- [4] Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *Synthesis* 1977, 111.
- [5] W. Adam, F. Yany, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 658.
- [6] a) R. Srinivasan, *Chem. Eng. Sci.* 1983, 4; b) R. Srinivasan, W. J. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6784; c) S. Lazare, P. D. Hoh, J. M. Baker, R. Srinivasan, *ibid.* 106 (1984) 4288.
- [7] Y. Inoue, T. Mukai, T. Hakushi, *Chem. Lett.* 1982, 1045.
- [8] R. Srinivasan, T. Baum, J. A. Ors, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4795.
- [9] R. Srinivasan, K. H. Brown, J. A. Ors, L. S. White, W. Adam, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7424.
- [10] W. Adam, F. Mazenod, Y. Nishizawa, P. S. Engel, S. A. Baughman, W.-K. Chae, D. W. Horsey, H. Quast, B. Seiferling, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6141.
- [11] W. J. Leigh, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4424.
- [12] Y. Inoue, Y. Ueda, T. Hakushi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1806.
- [13] a) C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann, *Adv. Photochem.* 10 (1977) 59; b) J. Studebaker, R. Srinivasan, J. A. Ors, T. Baum, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6872; c) H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, *Tetrahedron* 29 (1973) 3351; d) R. J. Buenker, G. Olbrich, H.-P. Schuchmann, B. L. Schürmann, C. von Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4362; e) Y. Inoue, K. Goan, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2217; f) T. Ogita, H. Hatta, I. Kagiya, *Nippon Kagaku Kaishi* 1983, 1664.
- [14] a) Y. Inoue, N. Matsumoto, T. Hakushi, R. Srinivasan, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2267; b) H. Frauenrath, T. Philipp, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1303.
- [15] R. Srinivasan, J. Studebaker, K. H. Brown, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1955.
- [16] H.-P. Schuchmann, A. Ritter, C. von Sonntag, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 213.
- [17] a) G. J. Collin, H. Deslauriers, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1970; b) G. J. Collin, *Rev. Chem. Intermed.* 2 (1979) 377; c) G. J. Collin, H. Deslauriers, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 944.
- [18] R. Srinivasan, K. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2589.
- [19] a) W. Adam, T. Oppenländer, *Photochem. Photobiol.* 39 (1981) 719; b) H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, R. Srinivasan, *J. Photochem.* 15 (1981) 159.
- [20] T. R. Fields, P. J. Kropf, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7559.
- [21] P. J. Kropf in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 4, Marcel Dekker, New York 1979, Kap. 1.
- [22] a) M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Mol. Spectrosc.* 33 (1970) 274; b) C. Sandorfy, P. J. Ausloos, M. B. Robin: *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet*, D. Reidel, Dordrecht 1974.
- [23] F. Hirayama, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 576.
- [24] Y. Inoue, T. Mukai, T. Hakushi, *Chem. Lett.* 1983, 1665.
- [25] Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 577.
- [26] a) T. Oppenländer, *Dissertation*, Universität Würzburg 1984; b) W. Adam, T. Oppenländer, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5391; c) A. F. Becknell, J. Berson, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1076; d) W. Adam, T. Oppenländer, G. Zang, *ibid.* 107 (1985) 3921; e) W. Adam, T. Oppenländer, G. Zang, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3303; g) W. Adam, T. Oppenländer, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 1829; h) *Angew. Chem.* 96 (1984) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 641; i) T. Baum, A. Rossi, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4411; j) P. L. Holt, K. E. McCurdy, J. S. Adams, K. A. Burton, R. B. Weisman, P. S. Engel, *ibid.* 107 (1985) 2880.
- [27] K. Hill, *Dissertation*, Universität Würzburg 1984.
- [28] H. E. Zimmermann, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7680.
- [29] Y. Inoue, M. Sakae, T. Hakushi, *Chem. Lett.* 1983, 1495.
- [30] a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978, S. 209; b) J. Saltiel, L.-S. Ng Lim, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5404.
- [31] J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless, L. Friedmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 659.
- [32] M. G. Steinmetz, Y.-P. Yen, G. K. Poch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1504.
- [33] M. G. Steinmetz, E. J. Stark, Y.-P. Yen, R. T. Mayes, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7209.
- [34] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 310.
- [35] R. Srinivasan, K. H. Brown, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3645.
- [36] M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. 1 und 2, Academic Press, New York 1975.
- [37] K. Shibuya, K. Obi, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1974.
- [38] a) R. Srinivasan, J. A. Ors, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7089; b) R. Srinivasan, J. A. Ors, T. Baum, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1950.
- [39] A. R. Rossi, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2554.
- [40] R. Srinivasan, J. A. Ors, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3426.
- [41] R. Srinivasan, T. Baum, G. Epling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 437.
- [42] M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, R. Vartan-Boghossian, A. Saus, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 113.
- [43] R. Srinivasan, T. Baum, K. Brown, J. Ors, L. S. White, A. R. Rossi, G. A. Epling, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 973.
- [44] R. Srinivasan, J. A. Ors, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3411.
- [45] a) H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, *J. Photochem.* 3 (1974/75) 267; b) R. Srinivasan, L. S. White, A. R. Rossi, G. A. Epling, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7299.
- [46] R. Srinivasan, J. A. Ors, K. H. Brown, T. Baum, L. S. White, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5297.
- [47] a) W. J. Leigh, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 514; b) Y. Inoue, Y. Daino, S. N. Hagiwara, H. Akamura, T. Hakushi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 804.
- [48] W. J. Leigh, R. Srinivasan, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3970.
- [49] a) W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 762; b) P. S. Engel, *Chem. Rev.* 80 (1980) 99.
- [50] C. G. Overberger, M.-S. Chi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 303.
- [51] W. Adam, F. Mazenod, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7131.
- [52] P. S. Engel, C. Steel, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 275.
- [53] D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3817.
- [54] Prof. P. Eaton sei für eine Probe Cuban gedankt.
- [55] W. Adam, A. Fuss, F. P. Mazenod, H. Quast, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 998.
- [56] a) M. B. Robin in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*, Vol. 1, Wiley, New York 1975, S. 1; b) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 89 (1977) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 835.
- [57] W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702 (1967) 1.
- [58] W. R. Roth, E. Enderer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 733 (1970) 44.
- [59] G. Zang, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1984.
- [60] R. Srinivasan, L. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6389.