

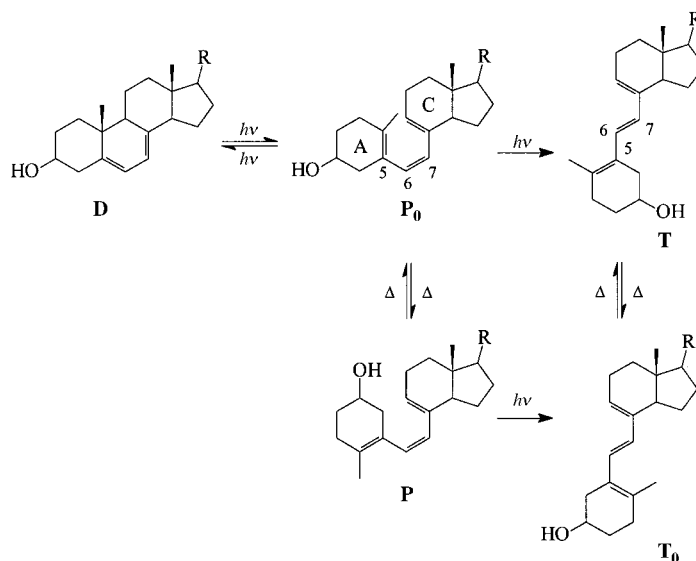
- Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-380145 angefordert werden.
- [5] Die Dichtefunktionalrechnungen vom Typ DFT-B3LYP (C. Lee, W. Yang, R. G. Paar, *Phys. Rev. B* **1993**, 37, 785) und 6-31G**,-Basissatz (H. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, 42, 724 sowie **1972**, 56, 2257) sind mit dem Programm Gaussian 94 am Rechner SNI SC900/4 der Universität Gießen durchgeführt worden. Hierbei wird von den röntgenographisch ermittelten Strukturdaten ausgegangen, jedoch die Anzahl der 417 Elektronen des Konfaktionen-Quadrupels durch einen Austausch $\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}$ in den TMEDA-Liganden auf 321 reduziert und eine Gesamtenergie von -2136.3136907 a.u. berechnet. Die Ladungsverteilung des polaren Komplexes ist mit „Natural Population Analysis“ (A. E. Reed, R. B. Weinhold, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 107, 6788) angenähert worden. Die Spinpopulationen betragen in der dreifach koordinierten Bianthryl-Hälfte nur 0.043, in der weitgehend unkomplexierten dagegen 0.354 und in den drei $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ -Gegenionen 0.364 (Na1), 0.050 (Na2) sowie 0.274 (Na3).
- [6] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1339.
- [7] a) K. Müllen, M. Baumgarten, K. Müller, A. Böhnen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 448; b) J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 175, 333; M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 508; c) vgl. auch M. Hoshino, K. Kimura, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 20, 294; d) W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 698.
- [8] Der mutmaßliche Redoxreaktionsverlauf wird mit MNDO/CI-Berechnungen angenähert (vgl. hierzu Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 44, 449): Im Dianiondiradikal ($\Delta H_f^{\text{MNDO/CI}} = 595 \text{ kJ mol}^{-1}$) sollten beiden Anthracenreste mit je einem Elektron besetzt sein und Berechnungen mit (6,6)- oder auch (2,2)-CI ergaben vernachlässigbar geringe Singulett/Triplett-Energieaufspaltungen ($\Delta E_{\text{ST}} < 0.000$). Wird das erste $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ unter Geometrieoptimierung angenähert, so sinkt die Bildungsenthalpie auf $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 144 \text{ kJ mol}^{-1}$, und die Ladung im Anthracen-Ring des Konfaktionen-Paares ist mit -0.80 um -0.16 geringer als im unkomplexierten. Für das Andocken des zweiten $[\text{Na}(\text{tmeda})]^+$ werden am gleichen Anthracen-Sechsring -196 kJ mol^{-1} und am diagonal entfernten -181 kJ mol^{-1} berechnet; die Diradikalzustands-Anteile bleiben mit 27% sowie 26% und die Singulett/Triplett-Aufspaltungen mit 1.6 sowie 1.9 kJ mol^{-1} vergleichbar. Die Ladungen im doppelt komplexierten Anthracenteil werden zu -0.50 vorausgesagt, gegenüber -0.82 in der unkomplexierten. Dimere mit zusätzlichen Kontakten (Na3-C26a-Na1) wurden nicht berechnet.
- [9] H. Bock, D. Heß, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht; vgl. D. Heß, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1996**.

Tieftemperaturphotochemie von Prävitamin D: Hula-Twist-Isomerisierung eines Triens**

Astrid M. Müller, Stefan Lochbrunner,
Wolfram E. Schmid und Werner Fuß*

Zur Untersuchung der Stereochemie chemischer Reaktionen ist es vorteilhaft, wenn Verbindungen eingesetzt werden, deren Substitutionsmuster eine Unterscheidung zwischen Konformeren ermöglichen. Prävitamin D, ein Trien aus der Steroidreihe, bietet diese Möglichkeit. Die thermische Umwandlung der Konformere ineinander läßt sich in einer kalten

Matrix unterdrücken. Bereits 1983 bestrahlten Havinga und Mitarbeiter Prävitamin D in einer Matrix bei 92 K und fanden, daß bei der *cis-trans*-Isomerisierung zunächst ein instabiles Konformer (T_0) des Tachysterins entsteht, das sich erst beim Aufwärmen in die stabile Form **T** umwandelt (Schema 1).^[1] Die beiden Konformere, deren UV-Spektren



Schema 1. Photochemische und thermische Reaktionen im Prävitamin-D-System. **D**: 7-Dehydrocholesterin; **P**₀ und **P**: *s-cis,Z,s-cis*- bzw. *s-trans,Z,s-cis*-Konformer von Prävitamin D; **T** und **T**₀: *s-trans,E,s-cis*- bzw. *s-cis,E,s-cis*-Konformer von Tachysterin. (In Wirklichkeit handelt es sich jeweils um eine Gruppe von Konformeren, weil die Moleküle nicht eben sind und verschiedenen Schraubensinn haben können, und da besonders der A-Ring flexibel ist.^[4]) Der Index 0 in **P**₀ und **T**₀ bezeichnet jeweils das thermisch weniger stabile Konformer. R = $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

sich deutlich unterscheiden, wurden anhand ihres Circular dichroismus zugeordnet. Havinga et al. nahmen an, daß bei tiefer Temperatur hauptsächlich **P**₀, die nach ihrer Ansicht thermodynamisch stabilere Form des Prävitamins D, vorliegt und sich folglich **T**₀ aus **P**₀ bilden würde.^[1]

Durch direkte photochemische Ringöffnung von 7-Dehydrocholesterin **D** in der kalten Matrix stellten wir sicher, daß ein Edukt mit ringähnlicher Geometrie vorlag (Schema 1). Hierzu bestrahlten wir **D** im Lösungsmittelgemisch „EPA“ (Diethylether:2-Methylbutan:Ethanol = 5:5:2) bei 90 K mit UV-Pulsen (70 μJ, 10 ns bei 291, 293, 295 und 297.5 nm) aus einem frequenzverdoppelten Rhodamin-6G-Laser und erzeugten so **P**₀. Die Reaktion wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten 1-cm-Küvette, umgeben von einem Vakuummantel, durchgeführt und UV-spektroskopisch verfolgt. Bei den verschiedenen Wellenlängen unterschied sich nur der Umsatz von **D** und **P**₀, entsprechend den jeweiligen Absorptionsquerschnitten. Ein **P**₀-Spektrum wurde früher schon publiziert.^[2]

Nach Entstehung von **P**₀ führt die weitere Bestrahlung direkt zum stabilen Konformer **T** von Tachysterin, das über sein strukturiertes UV-Spektrum^[1] identifiziert wurde (Abb. 1). Nach kinetischen Messungen sind im Prävitamin-D-System thermische Reaktionen in der kalten Matrix eingefroren;^[3] dabei unterdrückt vor allem die Lösungsmittelviskosität η und weniger die interne Aktivierungsenergie

[*] Dr. W. Fuß, A. M. Müller, S. Lochbrunner, Dr. W. E. Schmid
Max-Planck-Institut für Quantenoptik
D-85748 Garching
Telefax: Int. + 89/32905-200
E-mail: w.fuss@mpq.mpg.de

[**] Wir danken D. Proch für die Überlassung seines Lasers, M. Garavelli und M. Olivucci für anregende Diskussionen, R. S. H. Liu für wertvolle Hinweise und V. E. Bondyby für die Unterstützung.

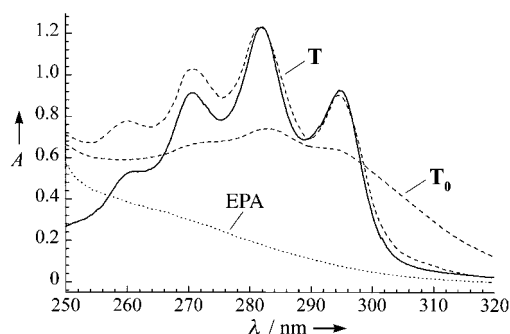
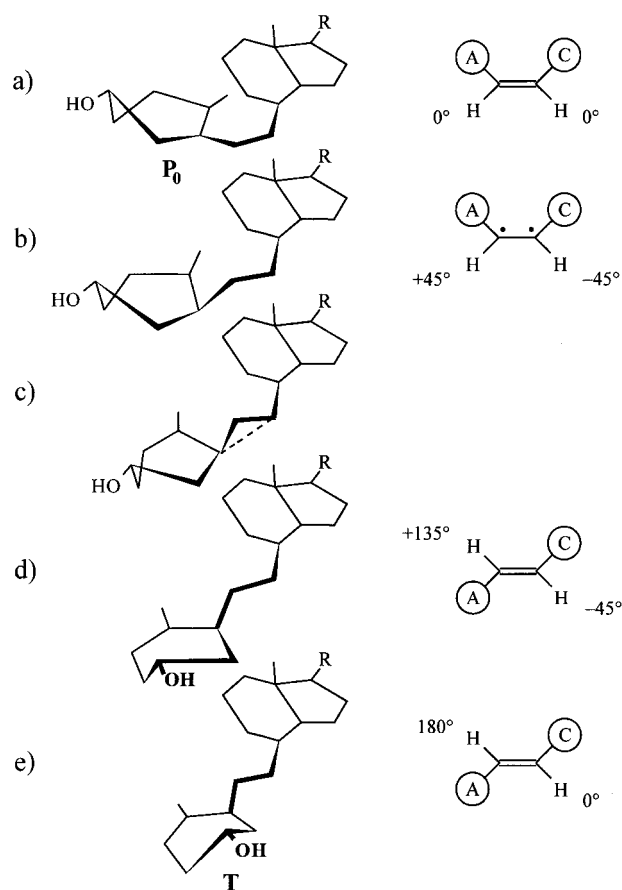


Abb. 1. UV-Absorption der zwei Tachysterin-Konformere **T** und **T₀** nach Lit.^[1] (gestrichelt, Lösungsmittelabsorption ist vermutlich nicht abgezogen, 92 K) und das Spektrum des Endprodukts der Bestrahlung (durchgezogene Linie, Lösungsmittelabsorption EPA abgezogen, 90 K). *A*: Extinktion; λ : Wellenlänge.

(16 kJ mol⁻¹) die Umwandlung **P₀** → **P**, deren Geschwindigkeit $\propto \eta^{-1}$ ist.^[3] Da wir ein anderes Produkt als Havinga et al.^[1] erhielten, müssen auch die Edukte verschieden gewesen sein. Die von uns beobachtete Reaktion entspricht **P₀** → **T**. Bei dem von Havinga et al. beobachteten Prozeß^[1] handelt es sich daher um **P** → **T₀** (siehe Schema 1). Weiterhin folgt, daß **P** stabiler als **P₀** ist; dies ist konsistent mit der beobachteten Isomerisierung **P₀** → **P**^[3] und mit Ergebnissen^[4, 5] der Kraftfeldrechnungen.^[4–6] Frühere Meinungen zur relativen Stabilität von **P** und **P₀** waren uneinheitlich.^[7] Es sollte auch betont werden, daß sich Tachysterin aus beiden Prävitamin-D-Konformeren bilden kann, entgegen der verbreiteten Annahme.^[4, 8] **P₀** sei nur zum Ringschluß fähig.

Man erkennt in Schema 1 an den Stellungen der Methyl- und der Hydroxygruppe, daß sich bei beiden *cis-trans*-Isomerisierungen der A-Ring um 120° dreht, *ohne* die Ebene zu verlassen. Das erinnert an die *cis-trans*-Isomerisierungen von Schiff-Basen über eine Inversion am Stickstoff. Eine Inversion am Kohlenstoff ist jedoch nicht möglich. Mit Hilfe von Kugel-Stab-Modellen kann man aber einen anderen Weg finden (Schema 2): Werden C⁶H und C⁷H um etwa +45° bzw. –45° aus der Ebene heraus verdrillt, so ändert das zunächst nur wenig an der Lage der Ringe. Durch Drehung von C⁶H um weitere 90° um die gestrichelte Achse reorientiert sich der A-Ring um 120° in der Ebene. Zum Schluß drehen sich beide CH-Gruppen wieder in die Ebene. Charakteristisch an diesem Ablauf ist, daß sich nur die C⁶H-Gruppe wesentlich aus der Ebene heraus dreht. Äquivalent läßt er sich durch gleichzeitige Drehung der Doppelbindung und einer benachbarten Einfachbindung beschreiben.

Diese Bewegungsart ist räumlich wesentlich weniger anspruchsvoll als die beim konventionellen Konzept angenommene, bei der sich die endständigen Liganden entlang eines Kegels mit 120° Öffnungsweite bewegen. Sie ist deshalb sogar in einer Matrix möglich und wurde auch für die Rhodopsin-Isomerisierung postuliert.^[9, 10] Da nur der Mittelteil des Moleküls rotiert, spricht man von einer Hula-Twist-Isomerisierung. Mit dieser Bewegungsart läßt sich erklären, wie in der engen Opsinmatrix die steife Polyenkette des Retinalchromophors um eine zentrale Doppelbindung isomerisieren kann.^[9, 10] Die hier besprochene Isomerisierung ist der erste experimentelle Nachweis einer solchen Hula-Twist-Bewegung.



Schema 2. Vorschlag für den geometrischen Ablauf der *cis-trans*-Isomerisierung. Nur die C⁶H-Gruppe dreht sich wesentlich aus der Ebene heraus, während die restlichen Molekülteile bei ihrer Umorientierung weitgehend in der Ebene bleiben. Die Winkel 0° und 180° sind nur Bezeichnungen für die ebene Referenzgeometrie; die wirklichen Moleküle a) und e) sind aus sterischen Gründen verdrillt.^[4] Die restlichen Winkel sind ebenfalls nur grobe Angaben.

Da die Reaktion **P₀** → **T** in einer kalten Matrix abläuft, hat die Hula-Twist-Isomerisierung offenbar keine nennenswerte Aktivierungsenergie. (Die Tachysterinbildung ist bei tiefer Temperatur irreversibel,^[9] d. h., die photochemische Rückreaktion hat anscheinend eine Aktivierungsenergie.) Die Isomerisierung kann daher auch bei höheren Temperaturen und außerhalb einer Matrix ablaufen. Wir vermuten, daß sie dem normalen Weg der *cis-trans*-Isomerisierung entspricht, was folgende Überlegung zeigt: Ultraschnelle Photoreaktionen, zu denen auch die *cis-trans*-Isomerisierungen von 1,3,5-Hexatrien^[11–13] und anderen Polyenen gehören, verlaufen entlang einem durchgehenden Weg von der oberen (S₁) zur unteren Potentialfläche (S₀). Der Übergang von S₁ nach S₀ findet an einem kegelförmigen Schnitt (einer konischen Durchdringung) der beiden Flächen statt.^[14–16] Die Molekülgeometrie bei dem kegelförmigen Schnitt läßt sich quantenchemisch berechnen. Bemerkenswerterweise sagen derartige Rechnungen für diesen Punkt der Potentialfläche (von 1,3,5-Hexatrien) eine dreieckige Unterstruktur des Moleküls ähnlich wie in Schema 2c voraus, wobei sich alle Liganden außerhalb der Dreiecksebene befinden und eine bindende Wechselwirkung zwischen C⁵ und C⁷ (gestrichelt in Schema 2c) existiert.^[17, 18] Diese Vorhersage ist in Abbildung 2 für

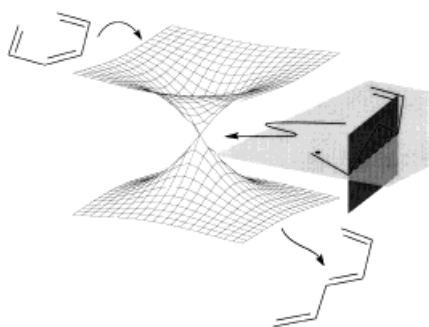


Abb. 2. Übergang vom angeregten zum Grundzustand: Potentialfläche und damit verknüpfte Geometrien des (Z)-Hexatriens.^[17,18]

(Z)-Hexatrien dargestellt. Somit stützen auch quantenchemische Rechnungen den Hula-Twist-Mechanismus, erklären ihn allerdings mit elektronischen statt mit sterischen Effekten. Da eine solche intermediär auftretende Dreizentrenbindung bei allen berechneten Polyenen (Butadien bis Octatetraen) gefunden wurde,^[18] ist anzunehmen, daß dieser der normale Reaktionsweg der *cis-trans*-Isomerisierung von unpolaren Polyenen ist. Bemerkenswert ist auch, daß die beobachtete Stereochemie die erste experimentelle Bestätigung der vorhergesagten Geometrie an einem kegelförmigen Schnitt ist.

In einem früheren Alternativvorschlag einer raumsparenden Isomerisierung („Fahrradpedal-Mechanismus“) wurde eine gleichzeitige Verdrillung von zwei Doppelbindungen postuliert.^[19] Zu diesem Reaktionsweg liefern unsere Experimente keine Aussage, da die endständigen Doppelbindungen in Prävitamin D sterisch fixiert sind. Jedoch sagt eine semiempirische Rechnung für diesen Weg eine noch höhere Barriere im angeregten als im Grundzustand voraus.^[20] Als Argument gegen den Hula-Twist-Mechanismus wurde vorgebracht, daß für Bathorhodopsin, ein Zwischenprodukt der Rhodopsin-Isomerisierung, mit der Resonanz-Raman-Spektroskopie nicht das erwartete Konformer gefunden wurde.^[21] Nach einem schon früher gemachten Vorschlag^[22] ist das Primärprodukt jedoch Photorhodopsin, das sich in etwa 100 fs bildet,^[23] während Bathorhodopsin erst innerhalb von Piko-sekunden entsteht.^[24, 25] Diese Zeitspanne ist lang genug für eine sich an den Primärprozeß anschließende Einfachbindungs-isomerisierung im Grundzustand;^[12] dabei kann durch Fahrradpedal-artige Drehung zweier Einfachbindungen Raum gespart werden.^[10c] Eine neue quantenchemische Rechnung findet für das Pentadieniminium-Ion einen kegelförmigen Schnitt der S_1 - und S_0 -Potentialflächen mit einer Struktur, bei der nur die zentrale Doppelbindung um 90° gedreht ist.^[27] Dieses Ion kann als Modell für die in Rhodopsin vorliegende protonierte Schiff-Base von Retinal gelten. Anders als bei unpolaren Polyenen existiert also offenbar bei sehr stark polaren Doppelbindungssystemen für einen Hula-Twist-Weg kein elektronischer Grund, auch wenn sterische Gründe dafür weiterhin bestehen.

Eingegangen am 14. August 1997 [Z10814]

Stichwörter: Alkene • Isomerisierungen • Konische Durchdringung • Photochemie • Reaktionsmechanismen

- [1] a) P. A. Maessen, H. J. C. Jacobs, J. Cornelisse, E. Havinga, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 718–719; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 994–1004; b) H. J. C. Jacobs, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 63–70.
- [2] W. Fuß, S. Lochbrunner, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 105, 159–164.
- [3] W. Fuß, T. Höfer, P. Hering, K. L. Kompa, S. Lochbrunner, T. Schikarski, W. E. Schmid, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 921–927.
- [4] W. G. Dauben, D. J. H. Funhoff, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5070–5075.
- [5] O. G. Dmitrenko, persönliche Mitteilung, 1997.
- [6] a) O. Dmitrenko, W. Reischl, *Monatsh. Chem.* **1996**, 127, 445–453; b) O. G. Dmitrenko, I. P. Terenetskaya, W. Reischl, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 104, 113–117.
- [7] Übersicht: P. A. Maessen, Dissertation, Universität Leiden, **1983**.
- [8] Siehe z. B.: O. G. Dmitrenko, A. A. Serikov, I. P. Terenetskaya, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 96, 7–12.
- [9] a) R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 42–48; b) R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 259–263.
- [10] Für Bacteriorhodopsin: a) K. Schulten, P. Tavan, *Nature* **1978**, 272, 85–86; b) G. Orlandi, K. Schulten, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 370–374; c) R. S. H. Liu, D. Mead, A. E. Asato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6609–6614.
- [11] W. Fuß, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. Trushin, K. L. Kompa, P. Hering, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9386–9389.
- [12] a) S. Lochbrunner, W. Fuß, K. L. Kompa, W. E. Schmid, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 491–498; b) S. H. Pullen, N. A. Anderson, L. A. Walker II, R. J. Sension, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 4985–4993.
- [13] K. Ohta, Y. Naitoh, K. Saitow, K. Tominaga, N. Hirota, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 629–634.
- [14] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, **1995**.
- [15] M. Klessinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 549–501.
- [16] F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 321–328.
- [17] M. Olivucci, F. Bernardi, P. Celani, I. Ragazos, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1077–1085.
- [18] P. Celani, M. Garavelli, S. Ottani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11 584–11 585.
- [19] A. Warshel, *Nature* **1976**, 260, 679–683.
- [20] a) S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1627–1631; b) G. J. M. Dormans, G. C. Groenenboom, W. C. A. van Dorst, H. M. Buck, *ibid.* **1988**, 110, 1406–1415.
- [21] I. Palings, J. A. Pardo, E. van den Berg, C. Winkel, J. Lugtenburg, R. A. Mathies, *Biochemistry* **1987**, 26, 2544–2556.
- [22] a) Y. Shichida, S. Matuoka, T. Yoshizawa, *Photobiochem. Photobiophys.* **1984**, 7, 221–228; b) *Vision Res.* **1984**, 24, 1455–1463.
- [23] Siehe z. B.: a) G. G. Kochendoerfer, R. A. Mathies, *Isr. J. Chem.* **1995**, 35, 211–226; b) Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank, *Science* **1994**, 266, 422–424.
- [24] Übersichten: a) R. R. Birge, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, 1016, 293–327; b) R. M. Hochstrasser, C. K. Johnson, *Top. Appl. Phys.* **1988**, 65, 357–417.
- [25] Auch in anderen Arbeiten als Lit.^[22], z. B. in Lit.^[26], wird beschrieben, daß sich im 100fs-Bereich zunächst ein „heißes“ Primärprodukt bildet, das dann im ps-Bereich in eine stabilere Konformation übergeht und sich gleichzeitig abkühlt. Nach Erfahrungen am Hexatrien^[12] läßt sich die interne Rotation im heißen Primärprodukt nicht durch kaltes Lösungsmittel unterdrücken. Wir schlagen vor, als Bathorhodopsin nur das (einfrierbare) konformationsrelaxierte Produkt zu bezeichnen; nur dieses Produkt ist eindeutig als all-*trans*-konfiguriert charakterisiert worden.^[21]
- [26] R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, Q. Wang, R. A. Mathies, C. V. Shank, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12087–12092.
- [27] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6891–6901.