

Hans Güsten und Dietrich Schulte-Frohlinde *)

Synthese und photochemische *cis-trans*-Isomerisierung eines quartären *cis*-Stilbazoliumsalzes

Aus dem Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Eingegangen am 5. August 1970)

Die Synthese des *cis*-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfats (**1b**) wird beschrieben. Die *cis*- und die *trans*-Form wandeln sich photochemisch ineinander um. In Methanol beträgt die Quantenausbeute für die *cis*→*trans*-Isomerisierung 0,37, für die *trans*→*cis*-Isomerisierung 0,43. Während die *cis*-Verbindung bei 25° in protischen Lösungsmitteln thermisch stabil ist, erfolgt in aprotischen Lösungsmitteln eine rasche thermische *cis-trans*-Isomerisierung.

Synthesis and Photochemical *cis-trans*-Isomerization of a Quarternary *cis*-Stilbazolium Salt

The synthesis of *cis*-1-methyl-4-[4-methoxystyryl]quinolinium methosulfate **1b** is described. The quantum yield for the *cis*→*trans*-isomerization is 0,37, while that for the *trans*→*cis*-isomerization is 0,43. The *cis*-compound is thermally stable at room temperature in protic solvents, whereas in aprotic solvents a rapid thermal *cis-trans*-isomerization occurs.

Im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten über den Mechanismus der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung¹⁾ haben wir gefunden, daß im Gegensatz zu den Stilbenen^{2,3)} und Stilbazolen^{4,5)} quartäre *cis*-Stilbazoliumsalze schon bei Raumtemperatur eine rasche thermische *cis-trans*-Isomerisierung zeigen⁶⁾. Wir berichten hier über die Synthese eines quartären *cis*-Stilbazoliumsalzes.

Ergebnisse

Synthesen von Stilbazolen und quartären Stilbazoliumsalzen wurden von Shaw und Wagstaff⁷⁾, Tipson⁸⁾, Schneider und Pothmann⁹⁾, Kaslow und Stayner¹⁰⁾ sowie von Hor-

*) Neue Adresse: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr.

1) D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. **612**, 131, 138 (1958).

2) F. W. J. Taylor und A. R. Murray, J. chem. Soc. [London] **1938**, 2078.

3) M. Calvin und H. W. Alter, J. chem. Physics **19**, 768 (1951).

4) T. Katsumoto und A. Honda, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **84**, 527 (1963), C. A. **59**, 15254 (1963).

5) P. Bortolus und G. Cauzzo, Trans. Faraday Soc. **66**, 1161 (1970).

6) H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3567.

7) B. D. Shaw und E. A. Wagstaff, J. chem. Soc. [London] **1933**, 77.

8) R. S. Tipson, J. Amer. chem. Soc. **67**, 507 (1945).

9) W. Schneider und A. Pothmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 47 (1941).

10) C. E. Kaslow und R. O. Stayner, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1717 (1945).

witz^{11, 12)} beschrieben. Horwitz¹¹⁾ berichtete über die Synthese von cis-Styryl-chinolinin durch saure Kondensation eines aromatischen Aldehyds mit Chinaldin. Diese Ergebnisse konnten jedoch nicht bestätigt werden^{13, 14)}.

Zur Synthese eines quartären cis-Stilbazoliumsalszes wird Lepidin und 4-Methoxybenzaldehyd mit Acetanhydrid zu trans-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin kondensiert; die erhaltene trans-Form wird mit UV-Licht bestrahlt und die entstandene cis-Form durch Säulenchromatographie abgetrennt. Das cis-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin reagiert in Benzol bei Raumtemperatur mit Dimethylsulfat unter Erhaltung der cis-Konfiguration. Das thermisch labile cis-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfat (**1b**) ist in Benzol unlöslich und fällt aus. Aus Wasser oder Methanol kann man die cis-Verbindung im Dunkeln umkristallisieren; chromatographieren läßt sie sich nicht.

Tab. 1. Spektroskopische Eigenschaften von cis- und trans-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfat (**1b** und **1a**)

	trans-Form	cis-Form
UV (in Methanol)	$\lambda_{\max} = 429 \text{ nm}$ $\epsilon = 3.16 \cdot 10^4$	413 nm $6.85 \cdot 10^3$
NMR (CDCl ₃)		
Äthylenprotonen	$\tau = 2.26$ $J = -$	2.8 und 3.1 12 Hz
IR (KBr)	971/cm (Sh)	887/cm

Die spektroskopischen Eigenschaften der cis- und trans-Form zeigt Tab. 1. Die Unterschiede in den Werten liegen in der gleichen Größenordnung wie für cis- und trans-Stilbene gefunden^{15, 16)}.

Auch die starke Abnahme der molaren Extinktion und die hypsochrome Verschiebung der Lichtabsorption gegenüber der trans-Verbindung gelten für alle cis-Stilben-Derivate^{17, 18)}. Beim Belichten stellt sich ein photochemisches cis-trans-Gleichgewicht ein, das sowohl von der cis- als auch von der trans-Verbindung ausgehend erreicht wird (Abbild.). Die Quantenausbeuten der Photoisomerisierung (Tab. 2) sind etwa ebenso groß wie die des einfachen Stilbens.

Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgt ohne Berücksichtigung einer möglichen photochemischen Cyclodehydrierung¹⁹⁾ zu Phenanthridiniumsalzen²⁰⁾ bzw. Phenanthridinen²¹⁾, da das photochemische Gleichgewicht von beiden Seiten

11) L. Horwitz, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1687 (1955).

12) L. Horwitz, J. org. Chemistry **21**, 1039 (1956).

13) J. P. Philips, R. Breese und E. M. Barrall, J. org. Chemistry **24**, 1104 (1959).

14) H. Güsten, Rept. Nr. KFK-244 (1964), AEC Accession No. 13402, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe.

15) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron [London] **23**, 187 (1967).

16) H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron [London] **23**, 173 (1967).

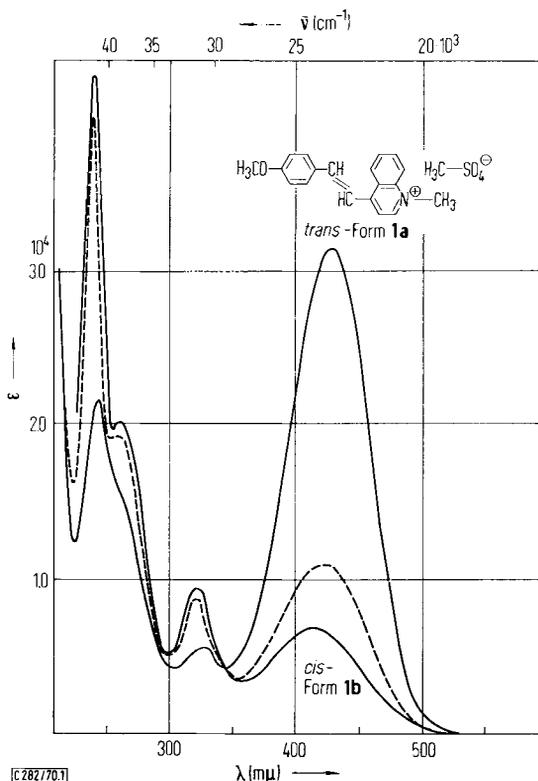
17) Th. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 548 (1939).

18) D. Schulte-Frohlinde, H. Blume und H. Güsten, J. physik. Chem. **66**, 2486 (1962).

19) H. Jungmann, H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, Chem. Ber. **101**, 2690 (1968).

20) R. E. Doolittle und C. K. Bradsher, J. org. Chemistry **31**, 2616 (1966).

21) C. E. Loader und C. J. Timmons, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 1457.



Elektronenspektren von ——— *trans*- und *cis*-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfat (**1a** und **1b**) in Methanol (--- photochemisches *cis-trans*-Gleichgewicht beim Belichten mit der Wellenlänge 436 m μ)

erreicht wird und damit die Quantenausbeute für die Cyclodehydrierung wesentlich kleiner sein muß als die für die *cis-trans*-Isomerisierung. Eine Photodimerisierung zu Cyclobutan-Derivaten²²⁾ erfolgt bei den niedrigen Konzentrationen nicht. Ebenso wurde keine photochemische Wasseranlagerung an **1** beobachtet²³⁾.

Tab. 2. Quantenausbeuten (Q) für die *cis-trans*-Isomerisierung des 1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfats **1** und des 4-[4-Methoxy-styryl]-chinolins in Methanol bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Luftsauerstoff ($C \sim 2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

	Belichtungs- wellenlänge	Photochem. Gleichgewicht	$Q_{t \rightarrow c}$	$Q_{c \rightarrow t}$
1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]- chinolinium-methosulfat	436 nm	86% <i>cis</i>	0.43	0.37
4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin	366 nm	92% <i>cis</i>	0.43	0.30
Stilben	313 nm	93% <i>cis</i>	0.48	0.32

²²⁾ J. L. R. Williams, J. M. Carlson, G. A. Reynolds und R. E. Adel, J. org. Chemistry **28**, 1317 (1963).

²³⁾ M. T. McCall und D. G. Whitten, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5681 (1969).

Die Anwesenheit der positiven Ladung im Stilbazoliumsals beeinflusst die photochemischen Eigenschaften nicht (Tab. 2). Sie hat jedoch einen starken Einfluß auf die thermischen Eigenschaften. In Aceton und Dimethylformamid erfolgt bei 25° eine thermische *cis-trans*-Isomerisierung des *cis*-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfats (**1b**) in Minuten. Dagegen wird eine thermische *cis-trans*-Isomerisierung des *cis*-Stilbens erst bei etwa 200° beobachtet²⁾. In protischen Lösungsmitteln ist die *cis*-Form des 1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfats (**1b**) thermisch stabil⁶⁾.

Wir danken Herrn Dr. H. Hüther für die Aufnahme der kernmagnetischen Resonanzspektren.

Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden mit dem Cary 14, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 21 mittels KBr-Preßtechnik, die NMR-Spektren (TMS innerer Standard) mit dem 100-MHz-Gerät der Firma Varian Typ HA 100 mit Protonenstabilisierung aufgenommen. Die Belichtungen erfolgten mit Quecksilberhochdruckbrennern (HBO 200 und S 81 von Osram), wobei die einzelnen Linien mit Interferenzfiltern (Schott & Gen) isoliert wurden. Die Bestimmung und die Berechnung der Quantenausbeuten wurden früher beschrieben¹⁸⁾. Die Schmelzpunkte, im Tottoli-Apparat bestimmt, sind unkorrigiert.

trans-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin: 3.62 g (25 mMol) *Lepidin* und 3.4 g (25 mMol) 4-Methoxy-benzaldehyd werden mit 2.0 g *Acetanhydrid* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid in Benzol 3.2 g (40%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 89–90° (aus verd. Methanol).

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.88 H 5.79 N 5.57

UV (Methanol): λ_{max} 351 nm, ϵ 2.67 · 10⁴.

IR (KBr): *trans*-R—CH=CH—R 959/cm; „out of plane“-Schwingung.

NMR: Äthylenprotonen τ 2.8 bzw. 2.6 (CDCl₃); τ 2.6 bzw. 2.3 (Aceton-d₆); J = 16 Hz.

cis-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin: 3 g der *trans*-Verbindung werden in 300 ccm Benzol unter Stickstoff 6 Stdn. belichtet und an Aluminiumoxid (basisch) chromatographiert. Die *cis*-Form wandert schneller: Blaßgelbes Öl, auch bei tiefer Temperatur nicht kristallisierend.

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.23 H 5.90 N 5.46

UV (Methanol): λ_{max} 316 nm, ϵ 7.6 · 10³.

IR (CCl₄): 890/cm, mittelstarke CH-Deformationsschwingung der *cis*-Form²⁴⁾.

NMR: Äthylenprotonen τ 3.1 bzw. 3.3 (Aceton-d₆); J = 12 Hz.

cis-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfat (**1b**): *cis*-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin wird in Benzol mit *Dimethylsulfat* bei Raumtemperatur umgesetzt. Das sich abscheidende orangefarbene Öl kristallisiert im Kühlschrank. Beim Absaugen über Filterpapier lagert sich die gelbe Verbindung in die orangefarbene *trans*-Form um. Im Kühlschrank ist die kristalline, gelbe *cis*-Form mehrere Wochen stabil. Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser oder Methanol. Gelbe Kristalle, Zers.-P. 168–169° (aus Methanol).

UV (Methanol): λ_{max} 413 nm, ϵ 6.85 · 10³.

IR (KBr): Starke Bande bei 777, schwache Bande bei 1412, mittelstarke Bande bei 887/cm²⁴⁾.

NMR (CDCl₃, TMS innerer Standard): Äthylenprotonen τ 2.8 bzw. 3.1; J = 12 Hz.

²⁴⁾ M. Oki und H. Kunimoto, Spectrochim. Acta **19**, 1463 (1963).

trans-1-Methyl-4-[4-methoxy-styryl]-chinolinium-methosulfat (**1a**): *trans*-4-[4-Methoxy-styryl]-chinolin wird in Benzol mit Dimethylsulfat umgesetzt. Das quartäre Salz fällt aus. Kristalle aus Methanol, Zers.-P. 172--174°.

C₁₉H₁₈NO]CH₃O₄S (387.5) Ber. C 62.00 H 5.46 N 3.62 S 8.28
Gef. C 61.86 H 5.50 N 3.66 S 8.08

UV (Methanol): λ_{\max} 429 nm, ϵ 3.16 · 10⁴.

IR (KBr): 971/cm, Schulter der *trans*-, "out of plane"-Schwingung.

NMR (CDCl₃, TMS als innerer Standard): τ 2.26. Da die Signale der beiden olefinischen Protonen zusammenfallen, kann keine Kopplungskonstante angegeben werden. Die olefinischen Protonen sind um ca. 50 Hz gegenüber der *cis*-Form nach niedrigerem magnetischem Feld verschoben⁹⁾. Wegen der Schwerlöslichkeit der *trans*-Form wurde das Spektrum mit dem Time Averaging Computer, Didac 4000 (Intertechnique) in 1500 Durchgängen aufgenommen.

[282/70]