

Zur Photochromie methylsubstituierter Dehydrodianthrone

Gustav Kortüm* und Peter Krieg

Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 2. November 1973

Nach Bestrahlung bei Hg 366 nm bei tiefen Temperaturen werden die photochromen Formen von 1,3,6',8'-, 1,4,5',8'- und 2,4,5',7'-Tetramethyldehydrodianthron (1–3) in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität und Polarität spektroskopisch untersucht. Bei 2 beobachtet man in allen Lösungsmitteln bei genügend hoher Viskosität ein neues Isomeres E, dessen Spektrum kurzweilig gegen das der Normalform A verschoben ist. Die Umwandlung ist vollkommen reversibel, die Aktivierungsenergie der Rückreaktion beträgt 11.4 kcal/mol. Für E wird eine Enolform (6) vorgeschlagen. Unter anderen Bedingungen entstehen die Formen B und C wie bei 1 und 3. Bei 3 wird keine E-Form beobachtet, dagegen die Form C, die sonst bei fehlender Substitution in 1,8'-Stellung nicht auftritt. Ein D→B-Übergang wird weder bei 2 noch bei 3 beobachtet.

Photochromism of Methyl-substituted Dehydrodianthrones

After irradiation with Hg 366 nm at low temperatures the photochromic forms of 1,3,6',8'-, 1,4,5',8'-, and 2,4,5',7'-tetramethyldehydrodianthrones (1, 2, and 3) have been investigated spectroscopically in solvents of different viscosity and polarity. In the case of 2 a new isomeric compound E is observed in all solvents at sufficiently high viscosity. Its spectrum is shifted to short wavelengths compared with that of the normal form A. The reaction is entirely reversible, the activation energy of the back reaction amounts to 11.4 kcal/mole. For E a enole form (6) is proposed. Under other conditions the forms B and C are obtained as in 1 and 3. In the case of 3 no E-form is observed, but the form C which usually does not appear without substituents in 1,8'-position. A conversion D → B is not observed in 2 or 3.

1. Problemstellung

Das Dehydrodianthron ist thermochrom, piezochrom und photochrom. Der reversible Farbwechsel ist auf die Entstehung von Konformations-Isomeren zurückzuführen, die Entstehung von thermisch bzw. photochemisch angeregten Triplett- bzw. Biradikalzuständen konnte ausgeschlossen werden^{1,2)}. Ist die Aktivierungsenergie für die Umwandlung der Konformeren genügend klein, so findet man bei höheren Temperaturen ein thermisches Gleichgewicht zwischen zwei Konformeren (Thermochromie), ist sie dagegen sehr groß verglichen mit kT , so beobachtet man keine Thermochromie mehr, wie z. B. in der Regel bei den in 1,8'-Stellung substituierten Dehydrodianthronen. Analoges gilt für die Piezochromie mit dem Unterschied, daß hier kein Gleichgewichtsphänomen vorliegt. Im gelösten Zustand dagegen ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion offenbar klein verglichen mit kT , denn Photo-

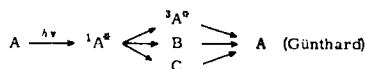
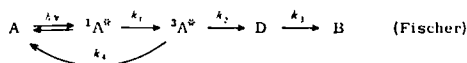
1) G. Kortüm und W. Zoller, Chem. Ber. 100, 280 (1967).

2) G. Kortüm und K.-W. Koch, Chem. Ber. 100, 1515 (1967).

chromie beobachtet man nur bei tiefen Temperaturen, bei denen die über einen angeregten Elektronenzustand erreichte photochrome Molekülform eingefroren bleibt. Eine photochrome Umwandlung beobachtet man deshalb auch stets bei den in 1,8'-Stellung substituierten Dehydrodianthronen, die keine Thermochromie zeigen, da die notwendige hohe Aktivierungsenergie infolge der primären Elektronenanregung zur Verfügung steht. Bei Bestrahlung findet man schließlich *neben* der Entstehung von Konformeren noch andere (reversible) Molekülreaktionen, die einer hohen Aktivierungsenergie bedürfen. In welchem Mengenverhältnis solche Isomeren entstehen, hängt wiederum von Unterschieden in der Aktivierungsenergie und von äußeren Versuchsbedingungen, insbesondere von Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels ab.

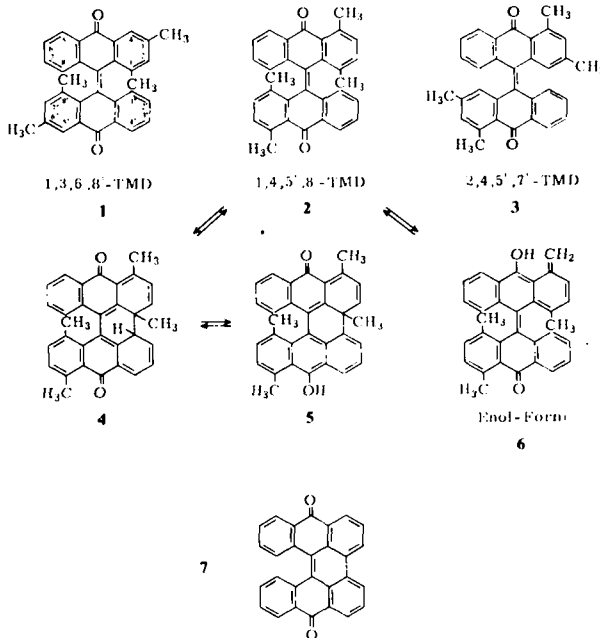
Beim Dehydrodianthron selbst und ebenso bei den in 1,8'-Stellung nicht substituierten Derivaten findet man neben der Umwandlung in Konformere bzw. Isomere zusätzlich photo-induzierte *irreversible* Reaktionen, die die Untersuchung der Photochromie weiterhin erschweren³⁾. Man hat sich deshalb vorwiegend auf die Untersuchung der in 1,8'-Stellung substituierten Derivate und insbesondere des 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthrone (1,3,6',8'-TMD) (**1**) beschränkt, das sich durch wesentlich größere photochemische Stabilität auszeichnet. Einige frühere Messungen⁴⁾ an anderen methylsubstituierten Dehydrodianthronen schienen jedoch darauf hinzuweisen, daß die Photochromie dieser Verbindungen sehr spezifisch von der Stellung der Methylsubstituenten abhängt, was im Hinblick auf die Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit der Bildung von verschiedenen Konformeren bzw. Isomeren eigentlich zu erwarten war. Wir haben deshalb diese Messungen wieder aufgenommen und erweitert und berichten im folgenden über die Photochromie der drei tetramethylsubstituierten Dehydrodianthrone **1–3**.

Nach bisherigen, vorwiegend am 1,3,6',8'-TMD (**1**) durchgeführten Untersuchungen über die Photochromie dieser Verbindungsklasse gibt es vier Konformere A, B, C und D^{5–10)}, für die von verschiedenen Autoren^{10a), 10b)} unterschiedliche Reaktionszusammenhänge aufgestellt wurden:



- 3) H. Brockmann und R. Mühlmann, Chem. Ber. **81**, 467 (1948); **82**, 348 (1949).
 4) Diplomarbeit V. Braun, Univ. Tübingen 1953.
 5) G. Kortüm, W. Theilacker und V. Braun, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **2**, 179 (1954).
 6) Y. Hirshberg, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2304 (1956).
 7) G. Kortüm und G. Bayer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 24 (1963).
 8) T. Bercovici, R. Korenstein, K. A. Muszkat und E. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 531 (1970).
 9) T. Bercovici und E. Fischer, Israel J. Chem. **7**, 127 (1969).
 10) J. R. Huber, U. Wild und H. H. Günthard, Helv. Chim. Acta **50**, 589, 841 (1967).
 10a) T. Bercovici und E. Fischer, Helv. Chim. Acta **56**, 1114 (1973).
 10b) K. H. Gschwind und U. P. Wild, Helv. Chim. Acta **56**, 809 (1973).

k_1 und k_4 hängen nur wenig, k_2 und k_3 sehr stark von der Viskosität des Lösungsmittels ab, in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß es sich bei k_2 und k_3 um den Übergang in konformere Formen unter Änderung der Molekülgestalt handelt. Ob auch die C-Form über den Triplettzustand gebildet wird, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen.



2. Meßergebnisse

a) Spektren der A-Form

Die UV-Spektren der drei Tetramethyldehydrodianthrone 1–3 in der Normalform A in unpolarem Lösungsmittel wurden bei Raumtemperatur bzw. bei -185°C (Abb. 1) untersucht. Abgesehen von der geringeren Halbwertsbreite der Banden bei -185°C infolge der verlängerten Lebensdauer des angeregten Zustandes zeigt sich folgendes: Die längstwelligen Banden sind in Wirklichkeit Doppelbanden, die in der Reihenfolge 2,4,5',7'-TMD (3), 1,3,6',8'-TMD (1), 1,4,5',8'-TMD (2) kurzwellig verschoben sind. Das Spektrum von 2 besitzt ferner eine merklich geringere Bandenintensität und zeichnet sich durch eine zusätzliche schwache Bande bei etwa 29500 cm^{-1} aus.

Für einen Vergleich der IR-Spektren war vor allem die Lage der Carbonylfrequenz von Interesse. Sie wurde in KBr-Preßlingen bei Raumtemperatur bestimmt zu 1655 cm^{-1} beim 2,4,5',7'-TMD und bei den beiden anderen Isomeren zu 1670 cm^{-1} in Übereinstimmung mit E. Fischer und Mitarbb.⁸⁾ Die Methyl-Substitution in 1,8'-Stellung hat danach einen größeren Einfluß auf die Carbonylfrequenz als etwa die Nachbarschaft der Methylgruppe in 4,5'-Stellung.

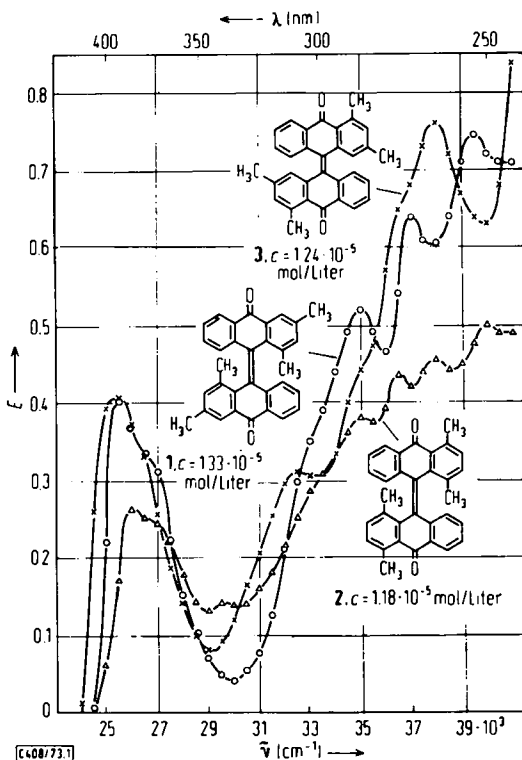


Abb. 1. Spektren der Tetramethyldehydrodianthrone 1–3 (A-Form) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -185°C

b) Tieftemperaturspektren der photochromen Formen des 1,3,6',8'-Tetramethyldehydrodianthrone (1)

Die Spektren wurden zur Ergänzung der früheren aufgenommen, um das Mengenverhältnis der Bildung von D-, B- und C-Form in Abhängigkeit von Temperatur und Viskosität des Lösungsmittels näher zu untersuchen. Als Lösungsmittel diente Methylcyclohexan/Isopentan 1:3 oder 1:4, je nach der gewählten Temperatur. Im Bereich -150 bis -180°C erhält man bei Bestrahlung (Hg 366 nm) eine starke B-Bande, doch auch geringe reversible Absorption im Bereich zwischen 21000 und 24000 cm^{-1} , was beweist, daß auch noch etwas C-Form entstanden war. Im Bereich zwischen -170 und -180°C ist die Zähigkeit des Lösungsmittels schon so hoch, daß keine Umwandlung in die Konformeren mehr erhält, wenn man wie sonst nur wenige Minuten bestrahlt. Erhöht man den Anteil an Isopentan im Lösungsmittel und bestrahlt bei -185°C etwa 15 min, so erhält man ein Spektrum, das in Abb. 2 wiedergegeben ist. Die photochrome Bande hat sich von 15500 zu 14750 cm^{-1} verschoben und ist wesentlich breiter geworden. Offenbar hat sich neben der B-Form auch die D-Form gebildet. Nach Erwärmen auf -165°C und erneutem Abkühlen auf -185°C hat sich die D-Form in die B-Form umgewandelt. Gleichzeitig ändert sich das Inten-

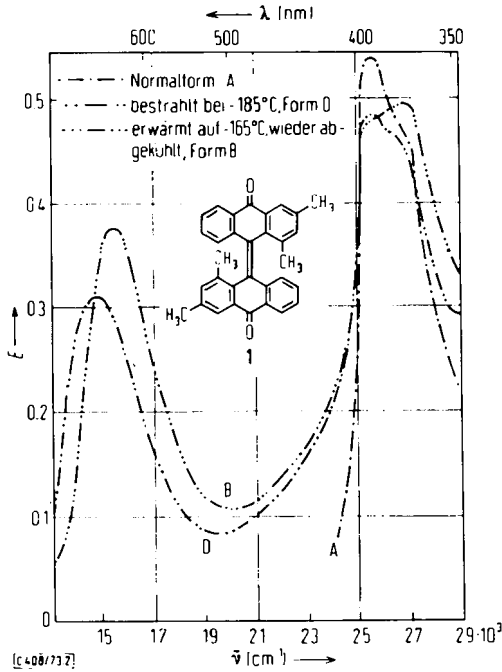


Abb. 2. 1,3,6,8'-Tetramethyldehydrodianthron (**1**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -185°C

sitätsverhältnis der Doppelbande im Bereich von 25000 bis 27000 cm^{-1} . Bestrahlt man schließlich zwischen -190 und -196°C , so erhält man ausschließlich die Form D mit sehr geringer Quantenausbeute und einem Maximum bei 14000 cm^{-1} (Abb. 3).

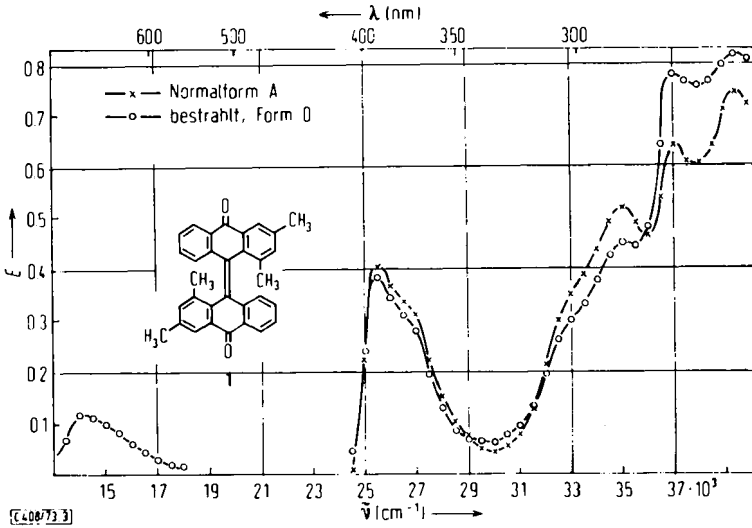


Abb. 3. 1,3,6,8'-Tetramethyldehydrodianthron (**1**) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -190°C

Im ferneren UV erkennt man Änderungen in den Bandenintensitäten, wie sie ähnlich auch bei Entstehung der Form B beobachtet wurden. Die Form C wird in diesem Temperatur- bzw. Viskositätsbereich nicht mehr gebildet. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von E. Fischer und Mitarbb.⁸⁾ weitgehend überein.

c) *Tiefstemperaturspektren der photochromen Formen des 1,4,5',8'-Tetramethyldehydrodianthrone (2)*

Das 1,4,5',8'-TMD (2) besitzt entsprechend der Substitution in 1,8'-Stellung etwa die gleiche Stabilität gegenüber irreversiblen photochemischen Reaktionen wie das 1,3,6',8'-TMD (1); es ist also zur Untersuchung der photochromen Konformeren ebenfalls gut geeignet. Zunächst war es überraschend, daß 2 bis zu Temperaturen von -150°C in keinem Lösungsmittel bei Bestrahlung mit Hg 366 nm die übliche photochrome Bande bei $15\,500\text{ cm}^{-1}$ erkennen ließ. Dagegen fanden wir im Bereich hoher Viskosität in mehreren Lösungsmitteln weitgehend unabhängig von der Temperatur eine reversible Änderung des Spektrums, wie sie als Beispiel in Abb. 4 wiedergegeben

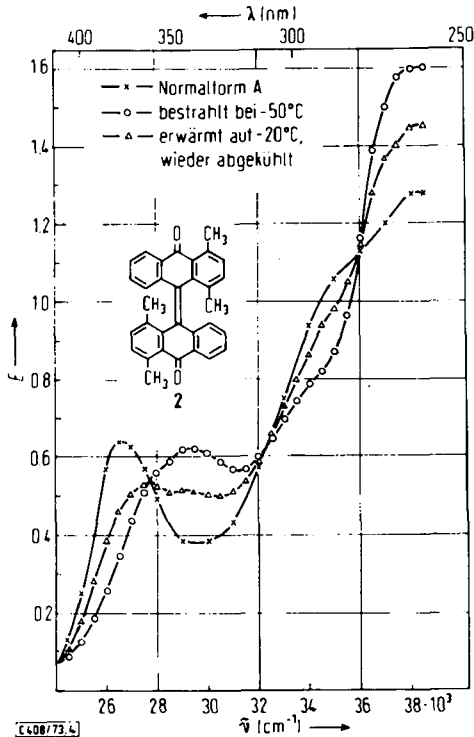


Abb. 4. 1,4,5',8'-Tetramethyldehydrodianthron (2) in Triacetin bei -50°C

ist. Man beobachtet jeweils drei isosbestische Punkte, woraus zu schließen ist, daß nur ein Umwandlungsprodukt gebildet wird, und eine neue, gegenüber Form A kurzwellig verschobene Bande bei $29\,500\text{ cm}^{-1}$, begleitet von einer nur als Schulter erkennbaren Bande bei etwa $28\,000\text{ cm}^{-1}$. Die Bande der Normalform A bei $26\,500\text{ cm}^{-1}$ verschwindet weitgehend. Durch vorübergehende Erwärmung auf etwa -25°C und anschlie-

Bende Abkühlung läßt sich der Übergang zur Normalform A schrittweise verfolgen. Er ist vollkommen reversibel. Die Bande bei $29\,500\text{ cm}^{-1}$ ist auch schon im unbestrahlten Ausgangsspektrum schwach vorhanden (Abb. 1). Diese erstmals beobachtete Form des 1,4,5',8'-TMD (2) wurde mit dem Buchstaben E bezeichnet.

Die Rückreaktion $E \rightarrow A$ in Cyclohexylacetat wurde bei verschiedenen konstanten Temperaturen kinetisch durch die Abnahme der Extinktion bei $29\,500\text{ cm}^{-1}$ verfolgt. Sie erwies sich als Reaktion erster Ordnung nach der Beziehung

$$\frac{d(E_t - E_{t \rightarrow \infty})}{dt} = -k(E_t - E_{t \rightarrow \infty})$$

bzw. integriert

$$\ln \frac{E_t - E_{t \rightarrow \infty}}{E_{t=0} - E_{t \rightarrow \infty}} = -kt$$

Die Messungen bei vier Temperaturen sind in Abb. 5 wiedergegeben. $\log k$ gegen $1/T$ aufgetragen lieferte eine Aktivierungsenergie der Rückreaktion $\Delta H_{E \rightarrow A}^\ddagger = 11.4 \pm 2\text{ kcal/mol}$.

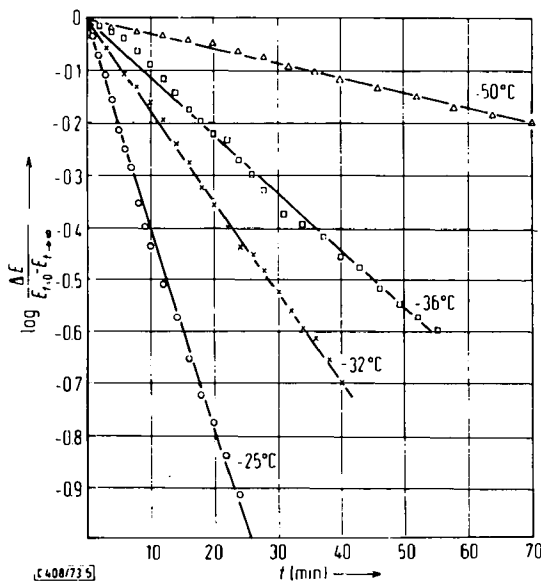


Abb. 5. Extinktion der Bande bei $29\,500\text{ cm}^{-1}$ bei der Rückreaktion $E \rightarrow A$ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen

Auch im Lösungsmittelgemisch Äthanol/Äther/Essigester (1:2:1) bei -140°C , d. h. im Bereich hoher Viskosität, erhält man bei Bestrahlung ausschließlich die Form E mit dem analogen Spektrum wie in Triacetin und Cyclohexylacetat. Bestrahlt man jedoch bei -100 bzw. -55°C , so erhält man neben der Form E auch die Form C, wie aus dem Auftreten der Banden bei etwa $17\,000$, $21\,500$, $23\,000$ und $32\,500\text{ cm}^{-1}$ zu schließen ist, die vom 1,3,6',8'-TMD (1) her bekannt sind (Abb. 6). In diesem Fall sind die aufgetretenen Veränderungen nicht vollständig reversibel, wie dies häufig bei Entstehung der Form C beobachtet wird. Nach diesen Bestrahlungsversuchen bei

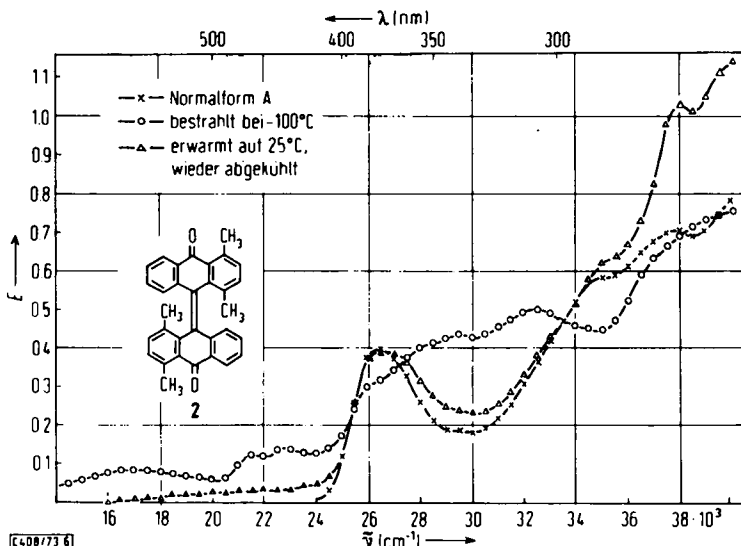


Abb. 6. 1,4,5',8'-Tetramethyldehydrodiantron (2) in Äthanol/Äther/Essigester (1:2:1) bei -100°C

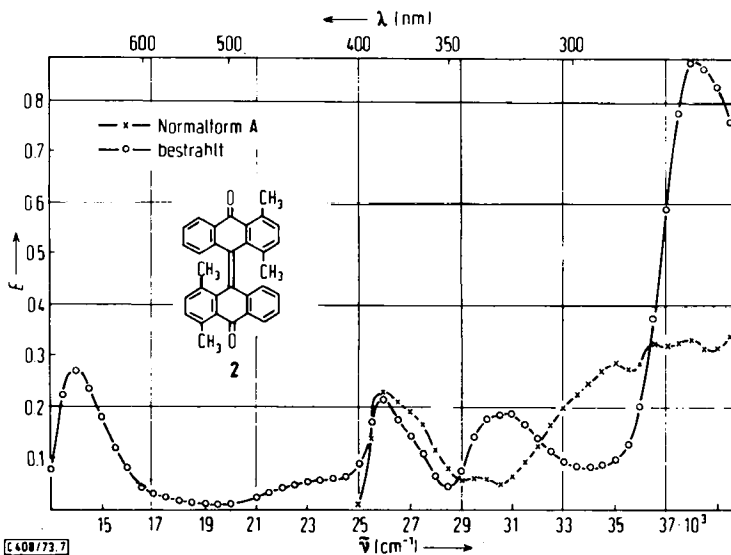


Abb. 7. 1,4,5',8'-Tetramethyldehydrodiantron (2) in Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -180°C

verschiedenen Temperaturen ist die Bildung der E-Form sehr wahrscheinlich eine Konkurrenzreaktion zur Reaktion $A \rightarrow C$, die bei hoher Viskosität stärker behindert wird als die Reaktion $A \rightarrow E$. Bestrahlung in Pyridin als Lösungsmittel bei -40°C liefert vorwiegend die Form C, wie im Fall des 1,3,6',8'-TMD (1), doch bleiben auch in diesem Fall merkliche irreversible Veränderungen bei der Erwärmung zurück.

Analog wie in dem Dreistoffgemisch Äthanol/Äther/Essigester (1:2:1) verhält sich das 1,4,5',8'-TMD (2) auch in dem unpolaren Gemisch Methylcyclohexan/Isopentan (1:1), das etwas unterhalb -160°C glasartig erstarrt. Bei -160°C und entsprechender hoher Viskosität erhält man bei Bestrahlung allein die Form E und die gleichen drei isobestischen Punkte in den Spektren wie in Cyclohexylacetat unter völliger Reversibilität der Reaktion. Bei -140°C und geringerer Viskosität erhält man neben wenig E-Form vorwiegend die Form C. Es bleiben nur sehr geringe irreversible Veränderungen zurück, wenn man auf Raumtemperatur erwärmt und nachträglich erneut abkühlt. Die Entstehung der E-Form ist demnach von der Art des Lösungsmittels weitgehend unabhängig. In Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -180°C ergibt die Bestrahlung mit Hg 366 nm das Spektrum der Abb. 7. Anstelle der Form E erhält man eine ausgeprägte photochrome Bande bei 14000 cm^{-1} , daneben in geringerer Menge auch die Form C trotz der hohen Viskosität des Lösungsmittels. Beide Reaktionen sind fast vollständig reversibel. Die langwellige Absorption muß der B-Form zugeschrieben werden, bei vorsichtigem Erwärmen ließ sich kein Übergang $\text{D} \rightarrow \text{B}$ beobachten, sondern die Intensität ging lediglich zurück unter Ansteigen der Bande bei 26000 cm^{-1} der Form A. Auch die Veränderungen im UV (Bandenmaxima bei etwa 31000 und 38000 cm^{-1}) weisen auf die B-Form hin.

d) *Tiefstemperaturspektren der photochromen Formen des 2,4,5',7'-Tetramethyldehydrodianthrone (3)*

Infolge der fehlenden Substitution in 1,8'-Stellung ergibt 3 bei Bestrahlung leicht Helianthron und damit irreversible Veränderungen des Spektrums. Es war deshalb schwierig, einigermaßen unverfälschte Spektren der konformereren Formen zu gewinnen. Die Spezifität der Stellung der Methylgruppen im Dehydrodianthron für die Entstehung verschiedener Konformerer bzw. Isomerer bei der Bestrahlung unter

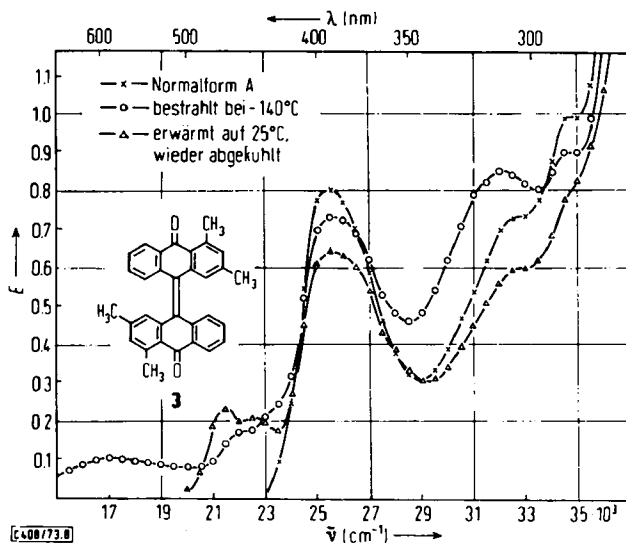


Abb. 8. 2,4,5',7'-Tetramethyldehydrodianthron (3) in Äthanol/Äther/Essigester (1:2:1) bei -140°C

analogen Bedingungen kommt auch hier zum Ausdruck. Im Gegensatz zu den Beobachtungen beim 1,4,5',8'-TMD (2) erhält man beim 2,4,5',7'-TMD (3) *keine E-Form*, dagegen in allen Lösungsmitteln und bei hohen Viskositäten stets Banden bei etwa 17000, 22000 und 23000 cm^{-1} , die typisch für die C-Form sind, obwohl diese nach den bisherigen Erfahrungen in 1,8'-unsubstituierten Dehydrodianthronen und bei hohen Viskositäten nicht aufzutreten pflegt. Als Beispiel sind in Abb. 8 die Spektren in Äthanol/Äther/Essigester (1:2:1) bei -140°C und Bestrahlung mit Hg 366 nm wiedergegeben. Erwärmung auf Raumtemperatur und anschließende Abkühlung zeigt die irreversible Entstehung von Helianthron. In Methylcyclohexan/Isopentan (1:4) bei -170°C bestrahltes 2,4,5',7'-TMD zeigt die beiden charakteristischen Banden bei etwa 14000 und 31000 cm^{-1} der B-Form. Ein D \rightarrow B-Übergang konnte auch hier nicht beobachtet werden, ebenso nicht, wenn bei -190°C bestrahlt wurde. Trotz der hohen Viskosität findet man daneben auch wieder die C-Form, wie Abb. 9 zeigt, in erheblicher Menge.

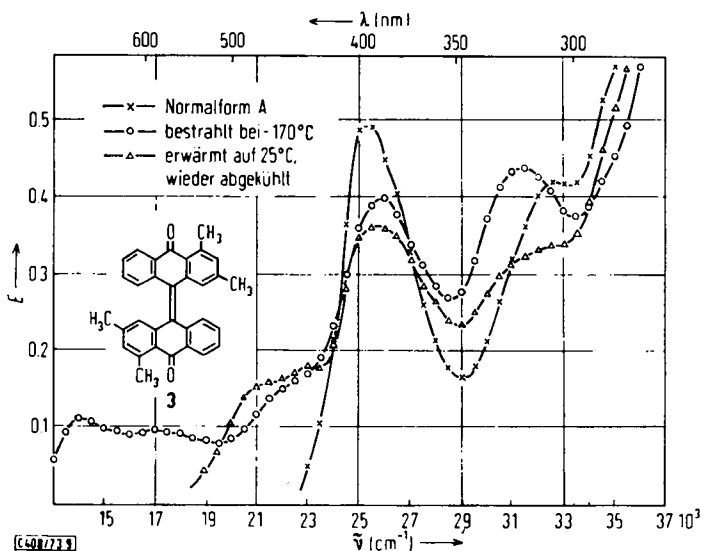


Abb. 9. 2,4,5',7'-Tetramethyldehydrodianthron (3) in Cyclohexan/Isopentan (1:4) bei -170°C

3. Diskussion

Die in 4,5'-Stellung, d. h. in unmittelbarer Nachbarschaft der Ketogruppen, durch Methylgruppen substituierten Dehydrodianthrone 1,4,5',8'-TMD (2) und 2,4,5',7'-TMD (3) unterscheiden sich vom 1,3,6',8'-TMD (1) insofern sehr auffallend, als sie in einem größeren Temperaturbereich bis herunter zu -150°C keine langwellige photochrome Bande der grünen B-Form zeigen, die für diese Verbindungsklasse sonst so charakteristisch ist. Die B-Form tritt erst bei sehr niedrigen Temperaturen auf, ihre Entstehung wird offenbar durch die schneller ablaufende Konkurrenzreaktion A \rightarrow C verhindert, die im Gegensatz zu 1,3,6',8'-TMD auch bei hohen Viskositäten noch in merklichem Ausmaß stattfindet, selbst bei der in 1,8'-Stellung nicht substituierten Verbindung 2,4,5',7'-TMD.

Dagegen unterscheiden sich die beiden in 4,5'-Stellung substituierten Verbindungen 1,4,5',8'-TMD und 2,4,5',7'-TMD sehr charakteristisch dadurch, daß nur beim 1,4,5',8'-TMD ein weiteres, mit E bezeichnetes Konformerer bzw. Isomeres beobachtet werden konnte, das kürzerwellig absorbiert als die Normalform A und dessen Bildung vollständig reversibel ist. Es tritt in einer Reihe von Lösungsmitteln und in einem großen Temperaturbereich allein neben A auf, bei niedriger Viskosität auch zusammen mit der Form C. Das Konzentrationsverhältnis [C]/[E] wird im wesentlichen durch die Viskosität des Lösungsmittels bestimmt, in hochviskosen Lösungsmitteln entsteht ausschließlich die Form E. Die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion $E \rightarrow A$ ist mit etwa 11.4 kcal/mol größer als die der Reaktion $C \rightarrow A$.

Die Zuordnung der verschiedenen Konformerer bzw. Isomeren zu bestimmten Strukturen ist nicht gesichert. Eine von *Schönberg* zuerst formulierte cyclische Verbindung **4** wurde ursprünglich der thermochromen Form B zugeschrieben^{11, 12, 13}), doch dieser Vorschlag läßt sich nicht mit den spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der B-Form vereinbaren¹⁴). Dagegen kommt diese Struktur als Zwischenstufe der Oxidation von Dehydrodianthron zu Helianthron (**7**) in Frage und wurde deshalb der Form C zugeordnet, wofür vor allem ihre Photo-Reversibilität spricht^{8, 15}). Für die Form B wurde außer der um die zentrale Doppelbindung verdrillten Form¹⁶) auch eine doppelte Sesselform diskutiert¹⁷), ohne daß eine sichere Zuordnung bisher möglich war.

Die kurzwellige Absorption des E-Isomeren gegenüber der Normalform A und die gute Reversibilität des Überganges $A \rightleftharpoons E$ könnte durch die Keto-Enol-Tautomerie **2** \rightleftharpoons **5** gedeutet werden. Zur Darstellung der Dehydrodianthrone aus den Dianthronen muß man diese in die Dianthranole überführen. Die Enolisierung der in 1,8'-Stellung methylsubstituierten Dianthrone verläuft sehr viel schwieriger und mit geringerer Ausbeute als die der in 1,8'-Stellung nicht substituierten¹⁸). Es wäre deshalb denkbar, daß sie nur als photoinduzierte Reaktion über einen angeregten Elektronenzustand verläuft, etwa über die C-Form (**4**).

Da jedoch bei hoher Viskosität die E-Form allein entsteht, ist diese Deutung nicht sehr wahrscheinlich. Auch das Fehlen irreversibler Nebenreaktionen spricht dagegen. Ein Keto-Enol-Übergang **2** \rightarrow **6** erscheint jedoch möglich in Analogie zu anderen organischen Verbindungen wie 2-Methylbenzophenon oder 2-Benzylbenzophenon, bei denen ein solches Gleichgewicht durch UV-Bestrahlung bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs beobachtet wurde¹⁹). Die Nachbarschaft der Methylgruppe zur C=O-Gruppe macht den Protonenübergang auch bei hoher Viskosität des Lösungsmittels möglich und wahrscheinlich. Man sollte allerdings erwarten, daß die gleiche

11) *A. Schönberg* und *K. Junghans*, Chem. Ber. **98**, 2539 (1965).

12) *K. A. Muszkat* und *E. Fischer*, J. Chem. Soc. **B** **1967**, 662.

13) *R. Lorenz*, *U. Wild* und *J. R. Huber*, Photochem. Photobiol. **10**, 233 (1969).

14) *G. Kortüm* und *W. Zoller*, Chem. Ber. **103**, 2062 (1970).

15) *R. Korenstein*, *K. A. Muszkat* und *E. Fischer*, Helv. Chim. Acta **53**, 2102, (1970).

16) *W. Theilacker*, *G. Kortüm* und *H. Elliehausen*, Chem. Ber. **89**, 2306 (1956).

17) *G. Kortüm* und *W. Zoller*, Chem. Ber. **100**, 280 (1967).

18) *G. Kortüm*, *W. Theilacker*, *H. Zeininger* und *H. Elliehausen*, Chem. Ber. **86**, 294 (1953).

19) Vgl. dazu *K. R. Huffmann*, *M. Loy* und *E. F. Ullman*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5417 (1965); *J. D. Margerum*, *L. J. Miller* und *E. Saito*, J. Phys. Chem. **66**, 2434 (1962); *N. C. Yang* und *C. Rivas*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2213 (1961).

Reaktion auch beim 2,4,5',7'-TMD (3) eintritt. Dies ist nach unseren Meßergebnissen nicht der Fall. Offenbar verläuft hier die C-Bildung so rasch, daß es nicht zur Entstehung der E-Form kommt. Dafür spricht die Beobachtung, daß hier die Form C auch bei sehr hohen Viskositäten noch neben der B-Form gebildet wird (Abb. 9).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* schulden wir aufrichtigen Dank für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die Tieftemperaturspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit einem Prismenmonochromator M4Q3 aufgenommen. Die Tieftemperaturküvette wurde früher beschrieben²⁰⁾. Als Bestrahlungslampe diente ein Quecksilberhochdruckbrenner St 40 mit einem UG-2-Filter von Schott & Gen. Alle Substanzen wurden kurz vor den Messungen dünnschichtchromatographisch gereinigt.

²⁰⁾ G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, 4. Auflage, S. 131, Springer-Verlag, Berlin 1962.