

145. Synthesen mit Nitrilen

34. Mitteilung

Phenylhydrazone des Dicyanmethylenindandions: Photolyse von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion-monophenylhydrazon in Methylenchlorid

von A. M. Braun und H. Loeliger

Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY AG, Basel und

H. Junek

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Herrn Prof. Dr. E. Ziegler, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(16. 111. 72)

Summary. — Photolysis of 2-dicyanomethylene-1,3-indandione-monophenylhydrazone **1** during several days yielded 3-(N-chlorimino)-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazine-4-carbonitrile **2**. Isomerization to 3-imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazine-4-carbonitrile **4** was also observed. Radical formation from the first triplet state leads to chlorine abstraction from the solvent and to formation of **2**. The same reaction occurs from the first triplet state of **4**.

Einleitung. — Werden Methylenchlorid-Lösungen von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion-monophenylhydrazon **1** [1] dem Tageslicht ausgesetzt, so wird eine Abnahme der rot-violetten Lösungsfarbe sowie ein Extinktionsverlust bei 562 nm beobachtet. In dieser Arbeit beschreiben wir das Produkt und einen möglichen Reaktionsverlauf der Photolyse von **1** in Methylenchlorid.

Präparative Photolysen. — Wird eine verdünnte Lösung des Phenylhydrazons **1** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit Pyrex-filtrierte Licht einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, so verschwindet allmählich die für das Edukt charakteristische rot-violette Farbe. Dabei bildet sich nach mehrtägiger Bestrahlung eine Suspension, aus der durch Absaugen das Hauptprodukt der Photolyse (Ausbeute > 90%), 3-(N-Chlorimino)-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril **2** isoliert wird.

Mit dem Resultat der Elementaranalyse von **2** war auf Grund des festgestellten Chlorgehalts eine lichtinduzierte Reaktion von **1** mit dem Lösungsmittel sichergestellt. Die Entscheidung, ob es sich beim Photolyseprodukt um eine HCl-Addition oder um eine H \uparrow Cl-Substitution handelt, konnte nur in Kombination mit einer massenspektroskopischen Untersuchung getroffen werden. Bei einem HCl-Addukt erwartet man einen M^+ und einen $(M-1)^+$ -Pik bei 334 bzw. 333 m/e und einen Basispik, $(M-Cl)^+$ oder $(M-1-Cl)^+$, bei 299 bzw. 298 m/e , wogegen das Substitutionsprodukt Pike bei 332 (M^+) bzw. 297 m/e ($M-Cl)^+$ aufweisen sollte. Tatsächlich wurde neben einem Basispik bei 297 m/e ein $(M-1)^+$ -Pik bei 331 m/e identifiziert, wodurch die Substitution belegt ist. Der Strukturbeweis für den mit der Photolyse eingetretenen

Ringschluss zum Pyridazinderivat **2** wurde durch saure Hydrolyse zum bereits beschriebenen 3,5-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril **3** [1] geführt. Die bekannte oxydative Eigenschaft der N-Chlorimin-Funktion wurde in **2** mit KJ-Stärke-Indikator qualitativ bestätigt.

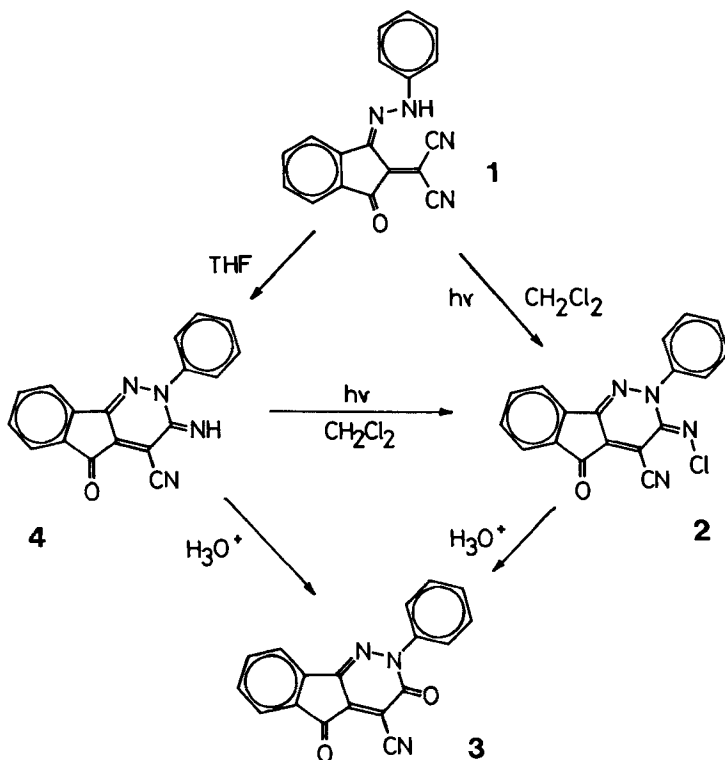


Fig. 1. Präparative Photolysen und Strukturbeweis

Eine unter gleichen Bedingungen ausgeführte Photolyse von 3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril **4** [1] ergibt als Hauptprodukt (Ausbeute > 90%) ebenfalls das 3-(N-Chlorimino)-pyridazinderivat **2**.

Reaktionsverlauf der Photolyse. – Die Entstehung des 3-(N-Chlorimino)-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitrils **2**, sowohl aus 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion-monophenylhydrazon **1** als auch aus 3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril **4**, gab Anlass zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs beider Photolysen. Die unter dem Einfluss von Lewis-Basen beobachtete Isomerisierung von **1** [1] gab einen Hinweis dafür, dass die Photolyse von **1** zum Isomeren **4** und nach erneuter elektronischer Anregung unter Reaktion mit dem Lösungsmittel zu **2** führt.

Zu diesem Zweck schien es notwendig, festzustellen, ob die am Extinktionsverlust bei 562 nm verfolgte Reaktion von **1** aus (1.) einem oder mehreren angeregten Zuständen (2.) gleicher oder verschiedener Multiplizität erfolgt.

Das Elektronenspektrum von **1** (vgl. Fig. 2) lässt im Spektralbereich $> 300 \text{ nm}^1$) drei Absorptionsmaxima erkennen, denen wir die Singulett-Zustände 1_1^1 , 1_2^1 und 1_3^1 mit den approximativen, nach den entsprechenden λ_{max} berechneten Anregungsenergien 51, 77 und 93 kcal Mol $^{-1}$ zuordnen. Die Quantenausbeuten bei Normalatmosphäre in Abhängigkeit von der Anregungsenergie lassen eine stark gestörte interne Konversion der höheren Singulett-Zustände zu 1_1^1 erkennen (vgl. Tab. 1), obwohl dieser Zerfallsprozess im allgemeinen als sehr effizient angenommen wird [2].

Tab. 1. Quantenausbeuten der Photolyse von **1** (Φ_{562}) unter Normalatmosphäre in Abhängigkeit von der Anregungsenergie

Anregung nm	Φ_{562}	Actinometer
317	$8,1 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$	Uranlyoxalat
387	$6,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	Eisen(III)-oxalat
547	$7,6 \pm 1,9$	Eisen(III)-oxalat

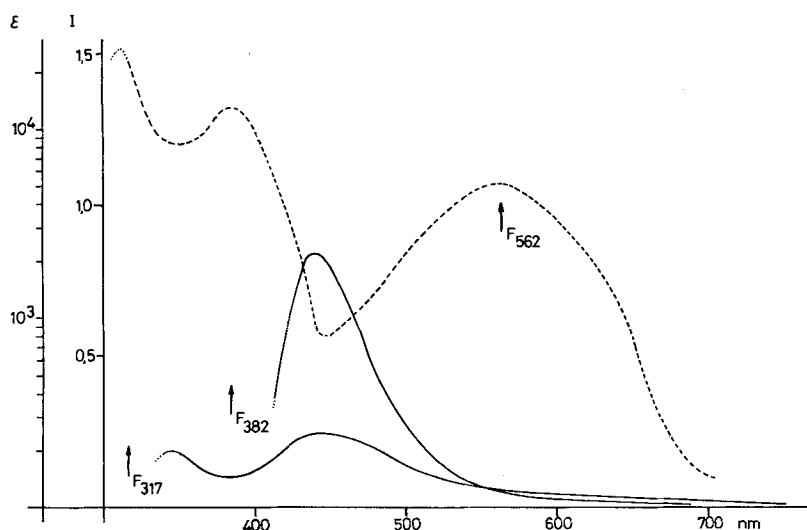


Fig. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **1** in CH_2Cl_2

--- Absorptionsspektrum

F_{317} : Fluoreszenzspektrum (Anregung 317 nm)

F_{382} : Fluoreszenzspektrum (Anregung 382 nm)

F_{562} : keine Fluoreszenz (Anregung 562 nm)

Die aus den oberen Singulett-Zuständen bei Sauerstoff-Ausschluss und unter Normalatmosphäre beobachtbare Fluoreszenz (vgl. Fig. 2), mit Quantenausbeuten um 0,05²⁾, lässt auf eine zum Grundzustand führende interne Konversion dieser Zustände schliessen. Aufgrund der in Tab. 1 aufgeführten Quantenausbeuten und dieser Fluoreszenzmessungen kann eine Beteiligung höherer angeregter Singulett-Zustände an der Photolyse von **1** vernachlässigt werden.

¹⁾ Experimentelle Bedingung der präparativen Photolyse.

²⁾ Vergleich mit Anthracen, $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in Benzol.

Eine ähnliche Zerfallscharakteristik angeregter Singulett-Zustände lässt sich auch bei **4** beobachten (vgl. Fig. 3). Im Unterschied zu **1** kann bei dieser Verbindung, bei direkter Anregung des ersten angeregten Singulett-Zustandes, 4_1^1 , eine Fluoreszenz registriert werden (Quantenausbeute ca. 0,05²). Höhere angeregte Singulett-Zustände zerfallen aber dennoch unter Emission – oder strahlungslos – direkt in den Grundzustand.

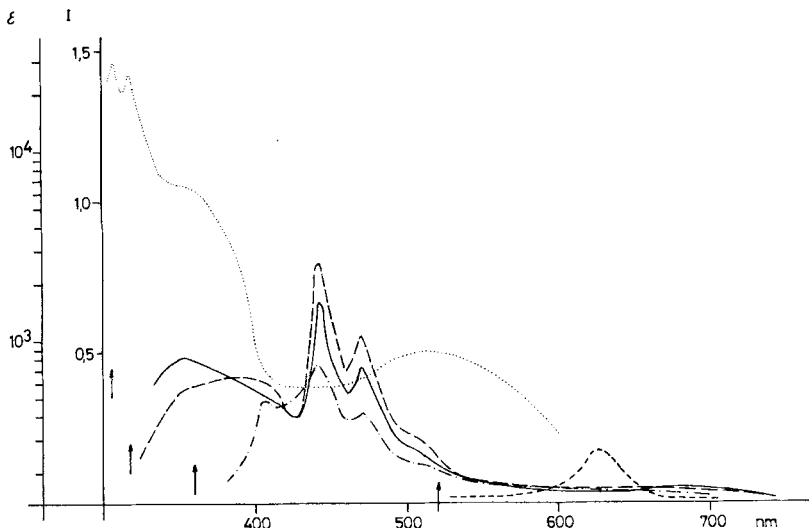


Fig. 3. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **4** in CH_2Cl_2

..... Absorptionsspektrum

Fluoreszenzspektren: ——— Anregung (\uparrow) 305 nm
 - - - - - Anregung (\uparrow) 317 nm
 - · - · - · Anregung (\uparrow) 359 nm
 - - - - - Anregung (\uparrow) 520 nm

Quantenausbeute-Messungen der Photolyse von **4** erwiesen sich als praktisch undurchführbar. Wegen des Auftretens weiterer Absorptionsbanden zwischen 450 und 500 nm waren die in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer gemessenen Extinktionsverluste bei 512 nm nicht massgebend.

Zur Beantwortung der Frage nach der Multiplizität des am Ausgangspunkt der chemischen Veränderung stehenden angeregten Zustandes dienen primär vergleichende Quantenausbeute-Messungen bei Normalatmosphäre und unter Sauerstoff-Ausschluss. Für die Photolyse von **1** wurde unter letzteren Bedingungen, auf Grund der Extinktionsabnahme bei 562 nm, eine Quantenausbeute (Φ_{562}) von $1,3 \pm 0,3$ ermittelt.

Singulett-Reaktionen verlaufen praktisch unabhängig von der Sauerstoff-Konzentration der Probelösung; im Gegensatz dazu wird Sauerstoff einen chemisch reaktiven Triplett-Zustand löschen, d. h. bei vorliegender Triplett-Reaktion werden grössere Unterschiede im Verhältnis der Quantenausbeuten bei Normalatmosphäre und unter Sauerstoff-Ausschluss erwartet.

Die Resultate unserer Quantenausbeute-Messungen, die sich auf die Konzentrationsabnahme des Edukts beziehen, ergeben eine bei Normalatmosphäre um einen Faktor von etwa 10 grössere Quantenausbeute als unter Sauerstoff-Ausschluss und können damit weder unter Annahme einer Sauerstoff-Löschung angeregter Triplett-Zustände noch als Folge einer ausschliesslichen Singulett-Reaktion interpretiert werden.

In Analogie zum Mechanismus konventioneller N-Chlorierungen war es naheliegend, für die beobachtete Photoreaktion ein radikalisches Zwischenprodukt anzunehmen und zu versuchen, dieses mittels ESR.-Spektroskopie nachzuweisen. Wird die Photolyse von **1** unter Sauerstoff-Ausschluss ESR.-spektroskopisch verfolgt, so beobachtet man die in Fig. 4 wiedergegebene Abhängigkeit der Radikalkonzentration

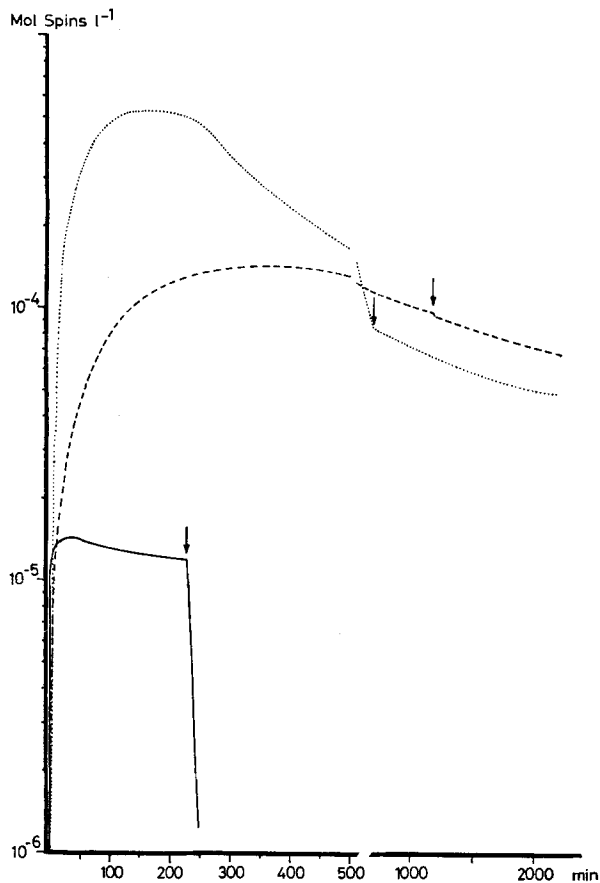


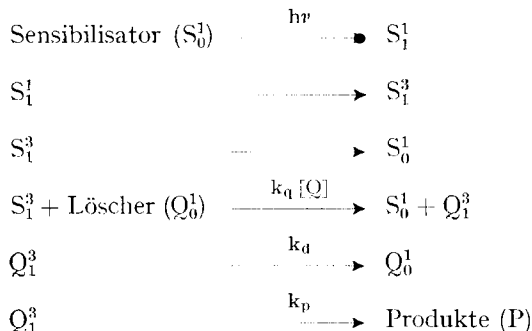
Fig. 4. Konzentrationsverlauf des intermediär gebildeten Radikals bei Bestrahlung und bei Dunkelheit (↓)

- Photolyse von **1** unter Sauerstoff-Ausschluss ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), max. Konzentration: $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Spins l}^{-1}$, Anfangs-Radikalbildungsrate: $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Photolyse von **4** unter Sauerstoff-Ausschluss ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), max. Konzentration: $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol Spins l}^{-1}$, Anfangs-Radikalbildungsrate: $9 \cdot 10^{-8} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- Photolyse von **4** unter Normalatmosphäre ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), max. Konzentration: $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol Spins l}^{-1}$, Anfangs-Radikalbildungsrate: $8,2 \cdot 10^{-8} \text{ Mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

von der Bestrahlungsdauer. Bei gleicher Versuchsanordnung kann unter Normalatmosphäre kein radikalisches Zwischenprodukt festgestellt werden. Der g -Wert ($2,0039 \pm 0,0003$) und die fast strukturlose Form des ESR.-Signals lassen auf das

Radikal eines Stickstoff-Heterozyklus mit grosser Delokalisation schliessen, erlauben aber keine konkrete Zuordnung.

Auf Grund dieses Befunds ist die Annahme einer Radikalbildung aus $\mathbf{1}^3$ zulässig. Sie wird durch zusätzliche Sensibilisations- bzw. Löscherexperimente bestätigt. Als Triplett-Sensibilisator wurde Biacetyl gewählt³⁾, dessen Anregung bei 448 nm durch die Extinktion verdünnter Lösungen von $\mathbf{1}$ nur unbedeutend gestört ist. Ausserdem ist die in sauerstofffreien Lösungen bei Raumtemperatur zu beobachtende Phosphoreszenz des Biacetyls eine für Löscherexperimente willkommene Eigenschaft. Für eine Triplett-Sensibilisierung, wie sie bei der Photolyse von $\mathbf{1}$ vorgenommen wurde, gilt die allgemeine Reaktionsfolge



für die bereits *Liu* [4] die Abhängigkeit der Quantenausbeute der aus dem Triplett-Zustand des Löschers (Q_1^3), z. B. $\mathbf{1}^3$, erfolgenden Reaktionen, Φ_p , von der Konzentration dieses Löschers, $[Q]$, abgeleitet hat:

$$\frac{1}{\Phi_p} = \frac{1}{\alpha\beta} + \frac{1}{\alpha\beta\tau k_q [Q]} \quad 4)$$

Wir haben aus der mit drei Messpunkten festgelegten linearen Funktion

$$\frac{1}{\Phi_p} = f\left(\frac{1}{[Q]}\right)$$

die Konstante $1/\alpha\beta$ und die Steigerung $1/\alpha\beta\tau k_q$ mit $6,4$ und $8,2 \pm 3,3 \cdot 10^{-5} M$ berechnet. Ausserdem haben wir den aus der Konstanten direkt bestimmten Wert $\beta = 0,16$ auch aus der Steigung $1/\alpha\beta\tau k_q$ ermittelt. Hierzu wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Energietransfers (k_q) aus den Resultaten der Phosphoreszenz-Löschung von Biacetyl mit $\mathbf{1}$ berechnet. Die nach *Stern-Volmer*

$$\frac{\Phi_p}{\Phi_p'} = 1 + \tau k_q [Q]^5)$$

³⁾ Triplett-Energie (E_T): ca. 55 kcal Mol⁻¹, Intersystem crossing-Quantenausbeute (Φ_{isc}): 0,98 [3].

⁴⁾ Es bedeuten: $\alpha = \Phi_{isc}$ des Sensibilisators

$$\beta = \frac{k_p}{k_p + k_d}$$

τ = Lebensdauer von S_1^3 .

⁵⁾ Es bedeuten Φ_p = Phosphoreszenz-Quantenausbeute des Biacetyls ohne Löscher.
 Φ_p' = Phosphoreszenz-Quantenausbeute des Biacetyls mit Löscher.

aufgetragenen Messpunkte erfüllten innerhalb des Konzentrationsbereichs 10^{-7} bis 10^{-4} M die geforderte Proportionalität von Φ_p/Φ_p' zu $[Q]$ und ergaben für τk_q $6,18 \pm 1,85 \cdot 10^8$ Mol $^{-1}$. Mit der Phosphoreszenz-Lebensdauer⁶⁾ des Biacetyls wird $k_q = 6,2 \cdot 10^8$ Mol $^{-1}$ s $^{-1}$ und damit $\beta < 0,05$. Die bisher beschriebenen Ergebnisse bestätigen die Teilreaktionen 1, 4 und 6 des in Fig. 5 postulierten Reaktionsverlaufs.

Nach dem eben berechneten β -Wert zerfallen 90–95% aller $\mathbf{1}_1^3$ zu $\mathbf{1}_0^1$ (Teilreaktion 5), und nur 5–10% der $\mathbf{1}_1^3$ lassen eine mit der Extinktionsabnahme bei 562 nm beobachtbare chemische Veränderung erkennen (Teilreaktionen 6, 7 und 8).

Für die Quantenausbeute der beobachtbaren Photolyse aus dem Triplett-Zustand gilt

$$\begin{aligned}\Phi_{\mathbf{1}_1^3} &= \Phi_{\text{isc1}} \cdot \beta \\ &\simeq \Phi_{\text{isc1}} \cdot 0,05.\end{aligned}$$

Da $\Phi_{\text{isc}} < 1$, kann die auf Grund des Extinktionsverlustes bei 562 nm beobachtete grosse Gesamtquantenausbeute der Direktbestrahlung nur mit einer Kombination von zwei oder mehreren parallel ablaufenden Reaktionen erklärt werden, z. B. aus $\mathbf{1}_1^1$ und $\mathbf{1}_1^3$:

$$\Phi_{562} = \Phi_{\mathbf{1}_1^1} + \Phi_{\mathbf{1}_1^3} = 1,3^7)$$

Nach ESR.-spektroskopischen Untersuchungen ist das bei der Bestrahlung intermediär gebildete Radikal relativ unempfindlich gegen Sauerstoff (vgl. Tab. 2). Für eine Singulett-Reaktion kann nach den bisherigen Befunden ein radikalisches Zwischenprodukt von nachweisbarer Lebensdauer ausgeschlossen werden. Wird die Photolyse von $\mathbf{1}$ spektrophotometrisch verfolgt, so ist eine Ähnlichkeit des Elektronenspektrums der belichteten Probe mit demjenigen von $\mathbf{4}$ unverkennbar. Aus vorzeitig abgebrochenen Photolysen konnte denn auch das Isomere $\mathbf{4}$ isoliert werden. Hauptreaktion der Photolyse von $\mathbf{1}$ ist somit, sowohl bei Versuchen bei Normalatmosphäre als auch unter Sauerstoff-Ausschluss, die Isomerisierung zu $\mathbf{4}$.

Eine Isomerisierung von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion-monophenylhydrazon $\mathbf{1}$ zu 3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-4-carbonitril $\mathbf{4}$ wurde schon in wasserstoffbrückenbildenden Lösungsmitteln, oder allgemein, bei Zugabe von Lewis-Basen nachgewiesen [1]. Notwendige Voraussetzung schien uns dabei die mit der H-Brückenbildung erhöhte Elektronendichte des β -Hydrazinstickstoffs. Analog scheint im dipolaren oder polarisierten angeregten Zustand der Molekel [1] eine intramolekulare Wasserstoffbrücke oder ein intramolekularer Protonentransfer vom β -Hydrazinstickstoff zur Dicyanmethylenfunktion möglich, mit der Konsequenz eines nukleophilen Angriffs auf die stark elektrophile Cyano- bzw. Immoniumgruppe. Diese Isomerisierung muss, nach Vergleich der Quantenausbeuten der Photolysen bei Normalatmosphäre und unter Sauerstoff-Ausschluss, durch Sauerstoff katalysiert sein.

Eine solche Isomerisierung ist prinzipiell sowohl aus dem Singulett- als auch aus dem Triplett-Zustand möglich (Teilreaktionen 3 und 8). Der nach den Quantenausbeute-Messungen berechnete Wert für $\Phi_{\mathbf{1}_1^1}$ beträgt etwa 0,9 bis 1,5; die effektive Quantenausbeute der Teilreaktion 3 kann experimentell nicht bestimmt werden, da unsere Ergebnisse auf eine parallel verlaufende Produkt-katalysierte Isomerisierung von $\mathbf{1}$ hinweisen (Teilreaktion 2).

⁶⁾ Phosphoreszenz-Lebensdauer (τ_p): $1,0 \cdot 10^{-3}$ Sek. [5].

⁷⁾ $\Phi_{\mathbf{1}_1^1}$ = berechnete Quantenausbeute der beobachtbaren lichtinduzierten Reaktion aus dem Singulett-Zustand.

Eine experimentelle Bestimmung von Φ_{isc1} und damit von $\Phi_{1^3_1}$ mittels Energietransfer-Experimenten kann der sehr kleinen Triplet-Energien wegen nicht vorgenommen werden⁸⁾. Unter der Annahme einer von der Sauerstoff-Konzentration praktisch unabhängigen Singulett-Reaktion kann die um einen Faktor von etwa 10 grössere Gesamtquantenausbeute der Photolyse bei Normalatmosphäre nur einer sich unter dem Einfluss von Sauerstoff verändernden Triplet-Reaktion zugeschrieben werden. Würde die berechnete Quantenausbeute $\Phi_{1^3_1}$ durch die Produkt-katalysierte Isomerisierung (Teilreaktion 2) massgebend beeinflusst, so ist diese Grösse, bei über alle Versuche gleichbleibender Intensität der Strahlung, abhängig von der Konzentration des gebildeten Isomeren **4** und damit ein Mass für die Isomerisierungsgeschwindigkeit aus dem Grundzustand 1^1_0 ⁹⁾. Bei einem β von ca. 0,1 zerfallen 90% der Triplette 1^3_1 in den Grundzustand (Teilreaktion 5). Wir postulieren nun eine unter Energietransfer zum Sauerstoff verlaufende Isomerisierung aller 1^3_1 zu 4^3_0 (Teilreaktion 9). Als Folge der damit 10mal schnelleren Produktzunahme aus 1^3_1 muss auch $\Phi_{1^3_1}$ ungefähr um den gleichen Faktor grösser werden (Teilreaktionen 2 und 3).

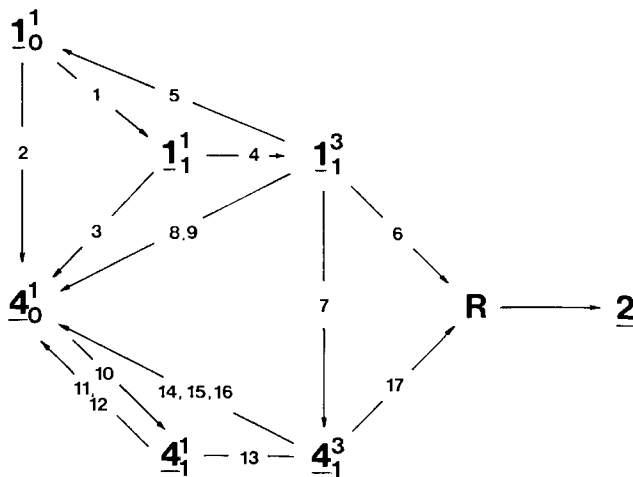


Fig. 5. Schema des postulierten Reaktionsverlaufs der Photolyse von **1** und **4** in Methylenechlorid

Im Gegensatz zur Photolyse von **1** wird nun bei der Bestrahlung von **4** auch bei Normalatmosphäre eine geringe Radikalkonzentration¹⁰⁾ registriert. Auf Grund der sehr kurzen Phosphoreszenz-Lebensdauer von 4^3_1 ¹¹⁾ postulieren wir eine unvollständige Triplet-Löschung durch den in natürlicher Konzentration gelösten Sauerstoff als Ursache dieses Phänomens.

⁸⁾ Auf Grund einer sehr schwachen, aber reproduzierbaren Phosphoreszenz konnten wir die Energie von 4^3_1 zu etwa 37 kcal Mol⁻¹ berechnen.

⁹⁾ Eine entsprechende Abweichung von der linear angenommenen Abhängigkeit der Extinktionsabnahme von der Bestrahlungsdauer war bei den für die Quantenausbeute-Messungen verwendeten Konzentrationen von **1** nicht erkennbar; bei sehr verdünnten Lösungen konnte allerdings eine der Extinktionsabnahme vorgelagerte Induktionsperiode beobachtet werden.

¹⁰⁾ Ca. 3% der unter Sauerstoff-Ausschluss gemessenen maximalen Radikalkonzentration (vgl. Fig. 4).

¹¹⁾ Vgl. exp. Teil, S. 1475.

Die von der Sauerstoff-Konzentration unabhängigen Radikalbildungsgeschwindigkeiten aus 4_1^3 (vgl. Fig. 4) sind unter Berücksichtigung einer während der Bestrahlung konstanten Triplett-Konzentration

$$-\frac{d[4_1^3]}{dt} = 0$$

nur unter der Annahme erklärbar, dass $k_{16} [O_2] < (k_{14} + k_{15} + k_{17})$, gilt doch unter Sauerstoff-Ausschluss

$$[4_1^3] = \Phi_{isc4} \cdot \frac{1}{k_{14} + k_{15} + k_{17}}$$

und bei Normalatmosphäre

$$= \Phi_{isc4} \cdot \frac{1}{k_{14} + k_{15} + k_{17} + k_{16} [O_2]} \quad ^{12)}$$

Damit findet auch die Entstehung von **2** in den unter Normalatmosphäre durchgeführten präparativen Photolysen ihre Erklärung, und wir postulieren für die Photolyse von **4** die ebenfalls in Fig. 5 enthaltene Reaktionsfolge: Anregung (10), Fluoreszenz (11), interne Konversion (12), Intersystem crossing (13), Intersystem crossing zu 4_0^1 (14), Phosphoreszenz (15), Triplett-Löschung durch Sauerstoff (16) und Radikalbildung (17).

Die während der Bestrahlung von **1** und **4** registrierten ESR.-Signale sind bezüglich *g*-Wert und Signalförmigkeit identisch. Wir schliessen daraus auf die Identität des in den beiden Photolysen gebildeten radikalischen Zwischenprodukts. Damit ist aus 1_1^3 sowohl eine direkte als auch eine über 4_1^3 verlaufende Radikalbildung denkbar. Wir sehen keine experimentelle Möglichkeit, zwischen diesen Alternativen (Teilreaktionen 6 bzw. 7 + 17) zu unterscheiden.

Das intermediär gebildete Radikal reagiert schliesslich mit dem Lösungsmittel zum oben beschriebenen Photolysenprodukt **2**. Die in Tab. 2 aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten geben Aufschluss über die für das radikalische Zwischenprodukt unter Sauerstoff- und Licht-Ausschluss beachtenswert lange Lebensdauer von etwa 32 Stunden.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten (s^{-1}) der Reaktion des intermediär gebildeten Radikals mit CH_2Cl_2

Radikal aus	Sauerstoff-Ausschluss		Normalatmosphäre	
	Bestrahlung	Dunkelheit	Bestrahlung	Dunkelheit
1	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$		$4,3 \cdot 10^{-3}$
4	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Experimenteller Teil

A. Präparative Arbeiten. – 1. Die Synthese von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion-monophenylhydrazon **1** wurde bereits beschrieben [1].

2. 3-(*N*-Chlorimino)-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril. – a) 500 mg **1** in 500 ml CH_2Cl_2 wurden in einem wassergekühlten zylindrischen Gefäss mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ81 mit Pyrex-Kühlmantel) während 88 Std. bestrahlt. Die fast gänzlich entfärbte Lösung, in der das Photolyseprodukt fein suspendiert vorlag, wurde am Vakuumrotationsverdampfer zur Trockene eingedampft (in späteren Versuchen wurde die Suspension

¹²⁾ Indices entsprechend der Numerierung der Teilreaktionen (vgl. Fig. 5).

filtriert), der braun gefärbte Rückstand aus Äthanol/Cyclohexan 10:2 gereinigt und im Vakuum bei 60° getrocknet. Gelbes, stark hygroskopisches Pulver, Smp. 238–239° (Zers.)¹³⁾.

$C_{18}H_9ClN_4O$ (332,75) Ber. C 64,97 Cl 10,62 N 16,84% Gef. C 64,01 Cl 10,92 N 16,71%¹⁴⁾

MS.: (M–1)⁺ 331 m/e, (M–Cl)⁺ 297 m/e.

b) Ca. 200 mg **4** wurden in 400 ml CH_2Cl_2 gelöst und in einer Unwälzapparatur (Normag) mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ150 mit Pyrex-Kühlmantel) während 20 Std. bestrahlt. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand im Vakuum bei 60° getrocknet. Gelbes Pulver, Smp. 237°–238° (Zers.), sehr hygroskopisch. MS.: (M–1)⁺ 331 m/e, (M–Cl)⁺ 297 m/e (identisch mit dem aus 2-Dicyanmethyl-1,3-indandion-monophenylhydrazon **1** hergestellten Material).

3. 3,5-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-4-carbonitril. – 250 mg **2** wurden in 25 ml 80proz. Äthanol gelöst, mit wenigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und 4 Std. auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit H_2O versetzt (ca. $\frac{1}{4}$ des Volumens), portionenweise erwärmt, dann in Eis abgeschreckt. Der dabei gebildete amorphe Niederschlag wurde abfiltriert, aus 60proz. Methanol umkristallisiert und bei 0,05 Torr und 40° getrocknet. Orangefarbene Nadeln, Smp. 208°.

$C_{18}H_9N_3O_2$ (299,29) Ber. C 72,24 H 3,03 N 14,04% Gef. C 71,99 H 2,89 N 14,06%

MS.: M⁺ 299 m/e, (M–1)⁺ 298 m/e.

4. 3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-4-carbonitril. – Durch Erwärmen in THF¹⁵⁾, Smp. 232° (Zers.).

$C_{18}H_{10}N_4O$ Ber. C 72,47 H 3,37 N 18,87 O 5,36%
(298,30) Gef. „ 72,33 „ 3,08 „ 18,71 „ 5,63%

MS.: M⁺ 298 m/e, (M–1)⁺ 297 m/e (Basispik).

Ca. 200 mg **1** in 200 ml CH_2Cl_2 wurden in der bereits beschriebenen Apparatur bestrahlt, bis die für das Edukt charakteristische Absorptionsbande bei 562 nm praktisch verschwunden war. Das Elektronenspektrum des durch Eindampfen der Lösung isolierten Rückstands war identisch mit jenem von **4**. Der Rückstand wurde in THF suspendiert, dann filtriert und am Vakuum bei 50° getrocknet. Das Produkt war bezüglich Schmelzpunkt (230–232°) und UV.-Spektrum mit **4** identisch.

B. Messungen. – Elektronenspektren wurden mit einem UV.-VIS.-Spektrophotometer Beckman ACTA III aufgenommen. Fluoreszenzspektren wurden bei Normalatmosphäre und in evakuierten und abgeschmolzenen Küvetten mit einem Fluoreszenz-Spektrophotometer Perkin-Elmer MPF-2A registriert und sind nicht korrigiert. Das Phosphoreszenzspektrum von **4** wurde in CH_2Cl_2 /EPA bei 77°K mit dem gleichen Spektrophotometer mit Phosphoreszenz-Zusatz ohne Chopper¹⁶⁾ aufgenommen. Für Arbeiten unter Sauerstoff-Ausschluss wurden Ampullen oder Küvetten nach der bekannten Gefrier- und Auftauchtchnik in den für die jeweiligen Versuche benötigten Serien evakuiert (Turbomolekular-Pumpstand Balzers TVS 250, Endvakuum über den Ampullen $3\text{--}6 \cdot 10^{-6}$ Torr) und abgeschmolzen.

Quantenausbeute-Messungen im Vergleich zur Photolyse von Uranyloxalat¹⁷⁾ wurden in der von G. S. Hammond et al. beschriebenen Photolyse-Apparatur durchgeführt [6]. Aliquote Mengen des im Parallelversuch bestrahlten Actinometers wurden potentiometrisch titriert und ergaben für den verwendeten Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150 mit Quarz-Kühlmantel) eine Intensität von $8,2 \cdot 10^{17}$ Quanta Min^{-1} bei 317 nm (Schott UV.-IL.).

Vergleich der Actinometer Uranyloxalat und Kalium-Eisen(III)-oxalat¹⁸⁾: Kalium-Eisen(III)-oxalat als Actinometer ergab unter den gleichen apparativen Bedingungen eine Intensität der monochromatischen Strahlung von $7,5 \cdot 10^{17}$ Quanta Min^{-1} .

¹³⁾ Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

¹⁴⁾ Berechnet auf Grund von Analysendaten einer Substanzprobe mit 3,81% H_2O (Bestimmung nach Karl Fischer).

¹⁵⁾ Vgl. [1].

¹⁶⁾ Max. Umdrehungszahl des Choppers erlaubt die Aufnahme von Phosphoreszenzspektren bis zu einer Phosphoreszenz-Lebensdauer von ca. 10^{-3} Sek.

¹⁷⁾ Vgl. [3], S. 786.

¹⁸⁾ Vgl. [3], S. 783.

Quantenausbeute-Messungen im Vergleich zur Photolyse von Kalium-Eisen(III)-oxalat wurden auf einer optischen Bank mit Xenon-Brennern der Typen *Osram* 150 W und *Zeiss* LX 501 (*Osram* 450 W) ausgeführt. Als Intensitäten wurden gemessen:

Osram 150 W: $1,6 \cdot 10^{19}$ Quanta Min^{-1} bei 387 nm (Monochromator)

Osram 450 W: $4,4 \cdot 10^{16}$ Quanta Min^{-1} bei 547 nm (*Schott, PAL*)

$2,0 \cdot 10^{18}$ Quanta Min^{-1} bei 448 nm (*Balzers, Filtraflex B-40*).

Sensibilierungsversuche wurden mit sauerstofffreien Methylchlorid-Lösungen von konstanter Biacetyl-Konzentration (0,117 M) und variabler Konzentration von **1** (a) $6,0 \cdot 10^{-5}$ M, b) $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, c) $3,6 \cdot 10^{-4}$ M) ausgeführt.

Experimente zur Phosphoreszenz-Löschung wurden mit sauerstofffreien Methylchlorid-Lösungen von konstanter Biacetyl-Konzentration ($6,0 \cdot 10^{-3}$ M) und variabler Konzentration von **1** (a) kein **1**, b) $5,1 \cdot 10^{-7}$ M, c) $5,1 \cdot 10^{-6}$ M, d) $1,1 \cdot 10^{-6}$ M, e) $1,1 \cdot 10^{-5}$ M, f) $1,1 \cdot 10^{-4}$ M) ausgeführt.

Aufnahme der ESR-Spektren: Untersucht wurden Methylchlorid-Lösungen von **1** und **4** ($2 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ M), die in Spezialkölbchen eingeschmolzen wurden. Bei Experimenten unter Sauerstoff-Ausschluss wurden diese Lösungen nach der Gefrier- und Auftauchtchnik entgast (Endvakuum ca. $2,5 \cdot 10^{-5}$ Torr). Gleiche Mengen der Lösungen wurden in ein an das Kölbchen angeschmolzenes Quarzrohr von $\varnothing = 3$ mm übergeführt und dieses in eine *Varian-4501*-ESR-(100 kHz)-Apparatur eingeführt. Die Proben wurden durch einen Filter (*Schott, PAL*) bei 547 nm mit Licht eines *Philips*-Brenners SP500 bestrahlt.

Die Felddiichung erfolgte mit *Fremys* Salz ($g = 2,0055$) und Tetracen-Kation ($g = 2,0025$). Zur g -Wert-Bestimmung wurde die Felddifferenz zwischen Mess- und Vergleichsprobe berücksichtigt. Zur Bestimmung des Einflusses von Sauerstoff auf die Lebensdauer des bei der Bestrahlung intermediär gebildeten Radikals wurde eine Probe nach dem Abbruch der Bestrahlung geöffnet und die Probelösung durch Schütteln mit Luft gesättigt.

Die angegebenen Radikalkonzentrationen (Mol Spins 1^{-1}) und Geschwindigkeitskonstanten sind als relative Werte korrekt; ihre absolute Grösse kann um einen Faktor 1,5 variieren.

Wir danken Herrn Dr. *G. Schetty* für die Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. *D. Bellus* für eine anregende Diskussion. Die Mikroanalysen verdanken wir der Abteilung Elemente-Analytik (Leitung Herr Dr. *H. Wagner*) und die Aufnahme und Interpretation der MS- und IR-Spektren den Herren Dr. *W. Richter* und *K. O. Alt* von der Abteilung Spektroskopie der *CIBA-GEIGY AG*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner & A. M. Braun*, *Helv.* 55, 1459 (1972).
- [2] *N. J. Turro*, *Molecular Photochemistry*, *W. A. Benjamin*, New York, 1967, S. 19.
- [3] *J. G. Calvert & J. N. Pitts*, *Photochemistry*, Wiley, New York 1967, S. 421.
- [4] *A. A. Lamola*, *Electronic Energy Transfer*, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIX, *Energy Transfer and Organic Photochemistry*; *P. A. Leermakers & A. Weissberger*, ed., Interscience, New York 1969, S. 85 und angeführte Original-Literatur.
- [5] *J. T. Dubois & F. Wilkinson*, *J. chem. Phys.* 39, 899 (1963).
- [6] *F. G. Moses, R. S. H. Liu & B. M. Monroe*, *Mol. Photochemistry* 1, 245 (1969).