

266. Photochromie von Dimethylthiathiophthen und N-Analoga von Thiathiophthenen

von **Gion Calzaferri**, **Rolf Gleiter**¹⁾, **Ruedi Gygax**, **Karl-Heinz Knauer**¹⁾,
Erika Schmidt

Physikalisch Chemisches Institut der Universität Basel

und **Hans Behringer**

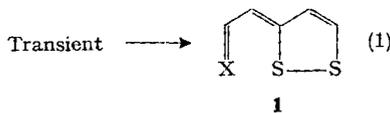
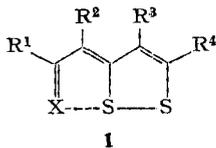
Institut für Organische Chemie der Universität München

(10. IX. 73)

Summary. Irradiation of N-analogs of thiathiophthenes and dimethylthiathiophthene yield a transient which reverts thermally to the starting product. Kinetic measurements for this thermal reaction yield E_a values in the range of 9–14 kcal/mol and ΔS^\ddagger values between –10 and –30 e.u. The structure of the transient is discussed based on these data, its electronic and infrared spectrum.

Beim Belichten von Dimethylthiathiophthen (**1b**) sowie verschiedenen N- und O-Analoga von Thiathiophthenderivaten entsteht ein Transient, der photochemisch und thermisch wieder in die Ausgangsverbindung zurückgeht [1–3]. Bei den O-Analoga der Thiathiophthenverbindungen (z. B. **1a**) konnten wir die Struktur des Transienten aufgrund der NMR.- und IR.-Spektren nachweisen [2]. In dieser vorläufigen Mitteilung wird über kinetische und spektroskopische Ergebnisse an den Verbindungen **1b–1f** berichtet.

	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	O	CH ₃	H	H	CH ₃
b	S	CH ₃	H	H	CH ₃
c	S	C ₂ H ₅	–(CH ₂) ₃	–	C ₂ H ₅
d	N–C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃
e	N–C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CN	H	C ₆ H ₅
f	N–C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	–(CH ₂) ₃	–	C ₂ H ₅



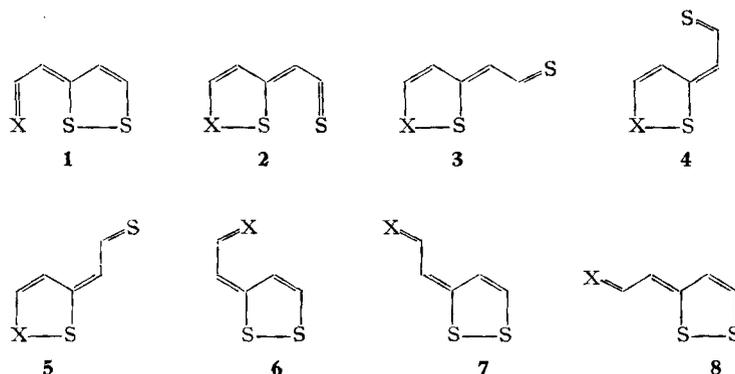
Die Kinetik der Reaktion (1) wurde mit Hilfe eines Blitzlichtgerätes [4] zwischen 33 und 20 kK bei zwei verschiedenen Wellenlängen verfolgt. Die Änderung der optischen Dichte gehorcht dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Messungen wurden in Toluol, Äthanol und Acetonitril ausgeführt, die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

¹⁾ Gegenwärtige Adresse:
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, D-61 Darmstadt,
Schlossgartenstrasse 2.

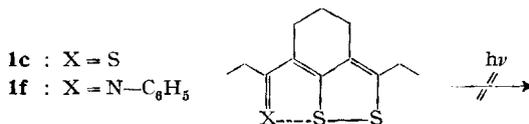
Tabelle 1. Kinetische Daten der Reaktion (1)

Verbindung	Lösungs- mittel	k_{25° s ⁻¹	τ_{25° s	E_a kcal/mol	$\Delta G_{25^\circ}^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S_{25^\circ}^\ddagger$ e.u.
a	Toluol	$5,9 \cdot 10^{-4}$	1176	10,1	21,9	- 41,5
a	Äthanol	$4,7 \cdot 10^{-3}$	148	11,6	20,6	- 32,3
b	Äthanol	616,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$	9,4	13,7	- 16,1
b	Acetonitril	17,0	$4,1 \cdot 10^{-2}$	9,7	15,8	- 22,5
d	Toluol	322,1	$2,2 \cdot 10^{-3}$	13,6	14,0	- 3,5
d	Äthanol	204,2	$3,4 \cdot 10^{-3}$	10,8	14,3	- 13,9
d	Acetonitril	550,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	11,5	10,9	- 9,5
e	Äthanol	565,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	10,2	13,7	- 13,9
e	Acetonitril	550,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10,5	9,9	- 12,8

Wie bei den O-Analoga von Thiathiophthenen sind bei den Verbindungen **1b**, **1d** und **1e** die Reaktionsgeschwindigkeiten für (1) unabhängig von der Gegenwart von Luft und abhängig von der Acidität der Lösung [2]. Es ist deshalb sinnvoll, für die Struktur des Transienten ebenfalls sieben mögliche Strukturen zu diskutieren, die sich von **1** und seinem Valenzisomeren **2** durch Rotation um formale Doppel- bzw. Einfachbindungen ableiten.



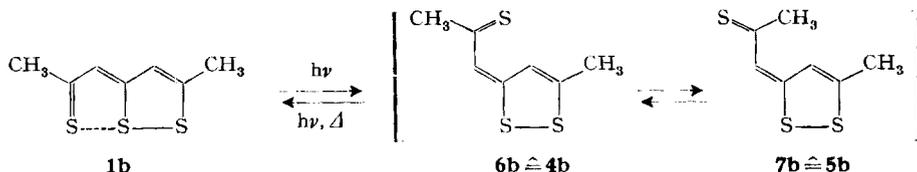
Von einer Ausnahme abgesehen, **1d** in Toluol, sind die gemessenen Aktivierungsparameter denen der O-Analoga der Thiathiophthene [2] ähnlich. Insbesondere sind die gemessenen ΔS^\ddagger -Werte ebenso stark negativ wie diejenigen der O-Analoga. Daraus schliessen wir, dass wir es auch hier mit einer *cis-trans*-Isomerisierung zu tun haben. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, dass sowohl **1c** als auch **1f** keine reversible Photoreaktion unter den angegebenen Bedingungen zeigen²⁾.



²⁾ Es wird bei längerem Bestrahlen eine irreversible Reaktion beobachtet.

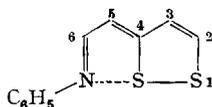
Die Isomeren **2**, **3** und **8** sowie eine Struktur, die für $X = N-C_6H_5$ durch Inversion am Stickstoffatom entstanden sein könnte, sind deshalb wenig wahrscheinlich.

Für **1b** lässt sich Gleichung (1) wie folgt schreiben:



Über das mögliche Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 7$ lässt sich aufgrund der hier aufgeführten Ergebnisse keine Aussage machen.

Bei den Verbindungen **1d** und **1e** ist sowohl eine Isomerisierung um die Bindung C(3)–C(4) als auch um die Bindung C(4)–C(5) etwa gleich wahrscheinlich³⁾.



In Fig. 1 wird das Elektronenspektrum von **1d** vor und nach dem Belichten⁴⁾ mit den Elektronenspektren von **1a** und dem Transienten **6a** bei -100°C verglichen. Die beiden Spektren sind sich sehr ähnlich: Man beobachtet gegenüber der 1. Bande des Ausgangsprodukts eine hypsochrome Verschiebung von λ_{max} und eine bathochrome Verschiebung des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs. Hinweise auf die Elektronenspektren der Transienten von **1b** und **1e** konnten nur mit dem Blitzlichtgerät erhalten werden. Relativ zur 1. Bande der Ausgangsprodukte findet man für den Transienten von **1b** überall

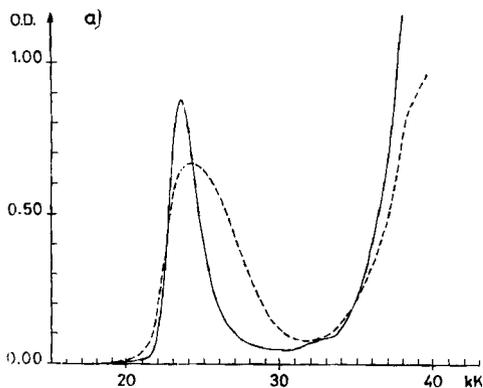


Fig. 1a. Elektronenspektrum von **1d** bei -100° in 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan 8:3 vor (—) und nach (---) dem Belichten bei 22,8 kK

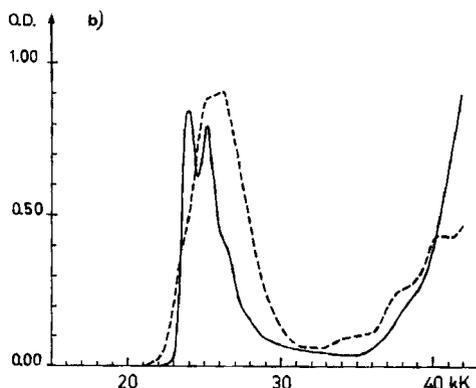


Fig. 1b. Elektronenspektrum von **1a** bei -100° in 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan 8:3 (—) sowie des Transienten **6a** (---)

³⁾ Die bis jetzt gemessenen S–S-Bindungsabstände bei den N-Analoga der Thiathiophthene [5] betragen 2,36–2,39 Å. Dieser Abstand ist um 0,2–0,3 Å länger als bei den O-Analoga [6]. Der gemessene S–N-Abstand (1,88 Å) dagegen kommt dem einer S–N-Einfachbindung [5, 7] näher (1,66–1,74 Å) als dem nach Pauling [8] berechneten Van der Waals Abstand von 3,35 Å.

⁴⁾ Die Konzentration des entstehenden Transienten ist unbekannt.

eine Zunahme der optischen Dichte. Für den Transienten von **1e** wird in Acetonitril eine bathochrome Verschiebung von λ_{\max} (λ_{\max} von **1e** in Acetonitril bei 22,4 kK) und ein isosbestischer Punkt bei 23,8 kK beobachtet. Die Langzeitbelichtung von **1b** und **1e** führte selbst bei -150°C zu keiner Änderung der Absorptionsspektren.

In Fig. 2a und 2b sind die IR.-Spektren von **1d** vor und nach dem Bestrahlen in CD_2Cl_2 bei -90°C dargestellt. Man beobachtet nach dem Bestrahlen zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} zwei Banden (1535 und 1570 cm^{-1}), während vor dem Belichten nur eine breite Bande bei 1540 cm^{-1} vorhanden war.

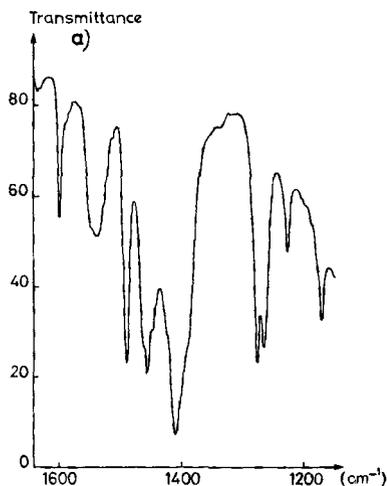


Fig. 2a. IR.-Spektrum von **1d** in CD_2Cl_2 bei -90°

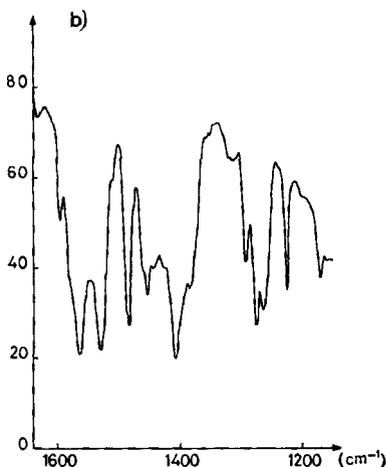


Fig. 2b. IR.-Spektrum von **1d** in CD_2Cl_2 bei -90° nach dem Belichten bei 24–25 kK

Ordnen wir die breite Bande bei 1540 cm^{-1} einer kombinierten $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Strettschwingung zu [9], so erwarten wir beim Vorliegen von **4** \rightleftharpoons **5** das Verschwinden dieser Bande und das Auftreten einer kombinierten $\nu_{\text{C}=\text{C}}-\nu_{\text{C}=\text{S}}$ -Strettschwingung zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} [10].

Beim Vorliegen von **6** \rightleftharpoons **7** dagegen erwarten wir eine Erhöhung der Frequenz der $\nu_{\text{C}=\text{C}}-\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande, da jetzt die partielle N–S-Bindung nicht mehr vorhanden sein sollte.

Da wir tatsächlich eine neue Bande bei 1570 cm^{-1} beobachten, vermuten wir, dass die Photochromie bei **1d** durch eine *cis-trans*-Isomerisierung um die C(4)–C(5)-Bindung bedingt ist. Diese Interpretation soll durch ^{15}N -markiertes **1d** überprüft werden.

Wir danken Fräulein E. Rommel für die Messung der Elektronenspektren. Der Ciba-Geigy-Stiftung sei für eine Geldspende zur Anschaffung einer Tieftemperatur-IR.-Zelle gedankt. K.-H. Knauer dankt der Firma Hoffmann La Roche (Basel) und R. Gyax der Camille und Henry Dreyfuss-Stiftung für ein Stipendium. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.477.71) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Verbindungen **1b–1f** ist in der Literatur beschrieben [11]. Die kinetischen und spektroskopischen Messungen wurden gleich wie bei den O-Analoga der Thiathiophthene ausgeführt [2].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Gleiter, D. Werthemann & H. Behringer, J. Amer. chem. Soc. **94**, 651 (1971).
 [2] G. Calzafervi, R. Gleiter, K.-H. Knauer, E. Rommel, E. Schmidt & H. Behringer, Helv. **56**, 597 (1973); R. Gleiter, K.-H. Knauer, E. Schmidt, Y. Mollier & R. Pinel, Tetrahedron Letters **1973**, 1257.
 [3] C. T. Pedersen & C. Lohse, Chem. Commun. **1973**, 123.
 [4] G. Porter in 'Technique of Organic Chemistry', Ed. A. Weissberger, Vol. III, Part II, S. 1055, Interscience, New York, 1963.
 [5] F. Leung & S. C. Nyburg, Can. J. Chemistry **49**, 167 (1971); F. Leung & S. C. Nyburg, Can. J. Chemistry **50**, 324 (1972); F. Leung & S. C. Nyburg, Chem. Commun. **1970**, 707; A. Hordvik & K. Julshamn, Acta chem. scand. **26**, 343 (1972).
 [6] A. Hordvik, E. Sletten & J. Sletten, Acta chem. scand. **23**, 1377 (1969); M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso & S. Bezzi, Nature **192**, 1282 (1961).
 [7] O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 (1963).
 [8] L. Pauling, «Die Natur der Chemischen Bindung», Verlag Chemie, Weinheim **1962**, S. 245.
 [9] B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford & K. Wade, J. chem. Soc. (A) **1970**, 2019; W. Krauss & C. Wagner-Bartak, Tetrahedron Letters **1968**, 4799.
 [10] C. Andrieu & Y. Mollier, Tetrahedron Letters **1971**, 1573; R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus & S. Scheithauer, J. prakt. Chem. **312**, 767 (1970); G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana & C. C. Patel, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 316 (1971).
 [11] H. Behringer & J. Falkenberg, Chem. Ber. **102**, 1585 (1969); E. Klingsberg, J. org. Chemistry **33**, 2915 (1968).

267. Zur Photochemie von 3,5-Diaryl-2-isoxazolinen

30. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾ 2)von Heinz Giezendanner³⁾, Hans Jürgen Rosenkranz,
Hans-Jürgen Hansen⁴⁾ und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(16. VIII. 73)

Summary. Irradiation of 3,5-diphenyl- or 3-(*p*-tolyl)-5-phenyl-2-isoxazoline (**12** and **13**, respectively) in benzene with a high-pressure mercury lamp yields 4,5-diphenyl- or 4-(*p*-tolyl)-5-phenyl-3-oxazoline (**17** and **19**, respectively) and the β -amino-chalcones **18** or **20** in addition to benzaldehyde, benzonitrile and *p*-tolunitrile, respectively (scheme 6 and 'Anmerkg.' p. 2600). The 3-oxazolines **17** and **19** are formed by route a (scheme 8) via 3-phenyl- or 3-(*p*-tolyl)-2*H*-azirine (**23**, R = H and CH₃, respectively) and their photochemically rearranged successors, the nitrile methylides **24**, as intermediates. The discovery of this reaction has served as a basis for the quickly developing photochemistry of 3-aryl-2*H*-azirines [2] [24].

Photolysis of the 2-isoxazoline **13** in methanol leads to the formation of a mixture of *syn*/*anti*-*p*-tolyl *trans*-styryl ketoximes (*syn*/*anti*, *trans*-**30**) and *anti*, *cis*-**30**, 2-(*p*-tolyl)-quinoline (**29**), the 4-hydroxymethylated derivative **32** of the latter (in small amounts), besides the β -aminochalcone **20**, benzaldehyde, *p*-tolualdehyde and *p*-tolunitrile (scheme 9). It could be shown that the stereoisomeric ketoximes **30** are photochemically interconvertible (scheme 12) and that at least one mechanism of formation of 2-(*p*-tolyl)-quinoline (**29**) is the photo-induced cyclisation of *p*-tolyl

1) 29. Mitt.: [1].

2) Z.T. vorgetragen (H.S.) am «Deuxième Congrès International de Chimie Hétérocyclique», Montpellier, Juli 1969, und in erweiterter Form am IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, Juli 1972 [2].

3) Auszug aus der Dissertation [3].

4) Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.