

ZUR PHOTOLYSE SUBSTITUIERTER DIAZOMETHANE

F.Bölsing

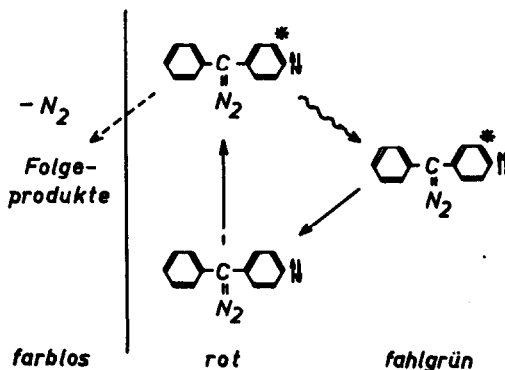
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Received in Germany 24 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Seit den ersten Arbeiten von Wasserman (1) und Hutchison (2) zu diesem Thema wird angenommen, dass die bei der Photolyse substituierter Diazomethane beobachtete paramagnetische Elektronenresonanz (PER) auf die zugehörigen freien Methylen zurückzuführen sei (3,4). Man sieht in den Versuchsergebnissen die physikalische Bestätigung einer seit langem diskutierten chemischen Beweisführung, nach der z.B. das Diphenylmethylen aus einem Triplett-Grundzustand heraus reagieren soll (5).

Eigene Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei der Bestrahlung des in Benzophenon eingebetteten Diphenyldiazomethans mit UV-Licht (Osram XBO 150, Filter Gerätéglass G 20, $\lambda > 300$ nm) neben der irreversiblen photolytischen Zersetzung unter Stickstoffabspaltung ein Vorgang abläuft, bei dem die Hauptmenge des Diphenyldiazomethans reversibel in eine photochrome Form umgewandelt wird:

Die photochemischen Prozesse können aufgrund der charakteristischen Farbänderungen gut erkannt werden. So ist z.B. nach einstündiger Bestrahlung einer 1%igen festen Lösung unter den angegebenen Bedingungen bei 77°K die Einstrahlungszone deutlich fahlgrün verfärbt. Mit Beginn der Bestrahlung ist ein stetig in der Intensität zunehmendes PER-



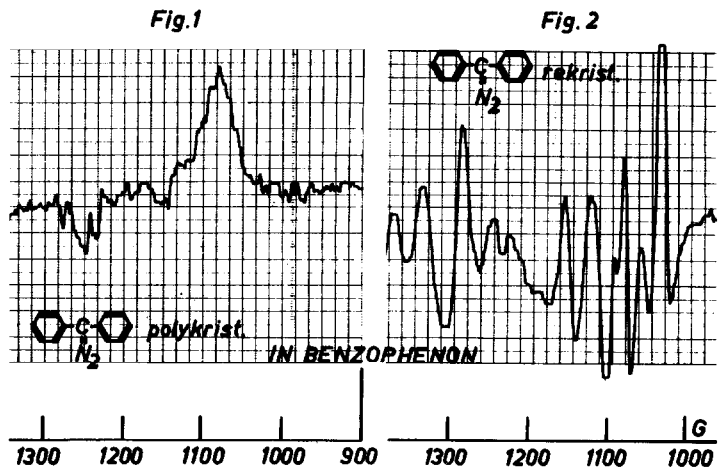
Spektrum zu registrieren. Farbe und Resonanzabsorption bleiben auch nach Abschaltung der Lichtquelle über Stunden hinweg unverändert. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur wandelt sich die fahlgrüne Farbe in das ursprüngliche Rot des unzersetzten Diphenyldiazomethans um; damit verschwinden auch die PER-Signale. Bekanntlich sind die bei der irreversiblen photochemischen Zersetzung entstehenden

Folgeprodukte nahezu farblos; der untergeordnete Ablauf der oben erwähnten irreversiblen Nebenreaktion unter Stickstoffabspaltung deutet sich daher in dem eben beschriebenen Versuch durch eine kaum erkennbare, bleibende Ausbleichung an.

Besonders bemerkenswert ist, dass die fahlgrüne Farbe des angeregten photochromen Zustandes erst bei Zimmertemperatur vollständig in das ursprüngliche Rot des Diphenyldiazomethans zurückgeht. Falls nämlich die Resonanzabsorption tatsächlich auf den beschriebenen photochromen Zustand der unzersetzten Molekel zurückzuführen ist, sollten PER-Signale auch noch bei höheren Temperaturen als bisher üblich messbar sein. Die Intensität der PER-Absorption in polykristallinen Proben ist erwartungsgemäss ausserordentlich gering, da das Spektrum durch Überlagerung einer grossen Anzahl von Signalen entsteht, die infolge der Winkelabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung je nach Orientierung der einzelnen Kristalle im Feld über einen weiten Bereich verstreut sind. Durch vorsichtiges Aufschmelzen der polykristallinen Probe im Messröhrchen und langsame Rekrystallisation erreicht man einen Ordnungsgrad, der dem eines Einkristalls nahekommt. Für die Achsen der anisotropen Zentren gibt es jetzt Vorzugsrichtungen, die Intensität einzelner Banden wird so um ein vielfaches gesteigert. (Fig.1 und 2)

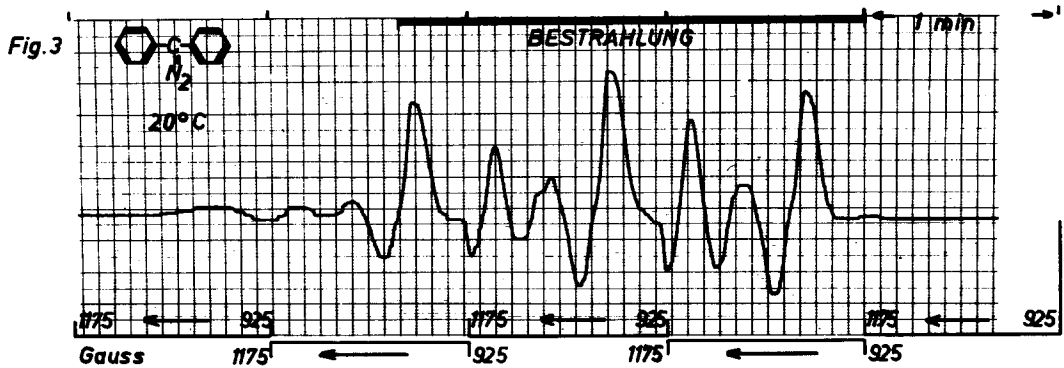
Mit dieser Arbeitstechnik sind PER-Messungen an Diphenyldiazomethan in Benzophenon bei Temperaturen bis

herauf zur Raumtemperatur durchgeführt worden. Sie bestätigen den Zusammenhang zwischen photochromen Zustand des unzersetzten Diphenyldiazomethans und PER-Absorption; die rückläufige Umwandlung des fahlgrünen photochromen Zustandes zum roten Diazomethan erfolgt



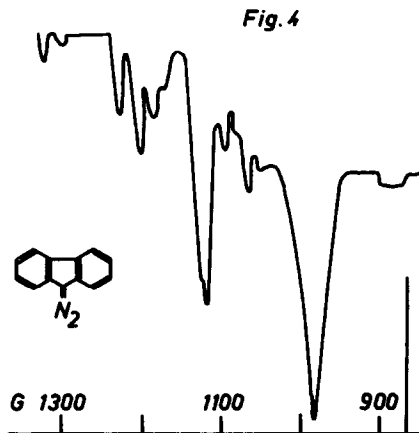
synchron mit der Intensitätsabnahme der PER-Signale. Bei höheren Temperaturen sowie bei Bestrahlungen ohne Filter gewinnt die irreversible Konkurrenzreaktion an Bedeutung; beim Diphenyldiazomethan wird unter diesen Bedingungen so schnell

Stickstoff abgespalten, dass dieser Schritt noch während der Belichtung die anfängliche Intensitätszunahme überkompensiert (Fig.3).



Inzwischen sind neben anderen Verbindungstypen von mehr als 20 substituierten Diphenyldiazomethanen PER-Spektren aufgenommen worden. Über die Ergebnisse, besonders über die Beziehungen zwischen Nullfeldparametern und Substitution einerseits sowie Lebensdauer der photochromen Zustände und Substitution andererseits soll neben der Auswertung optischer Spektren in Kürze an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

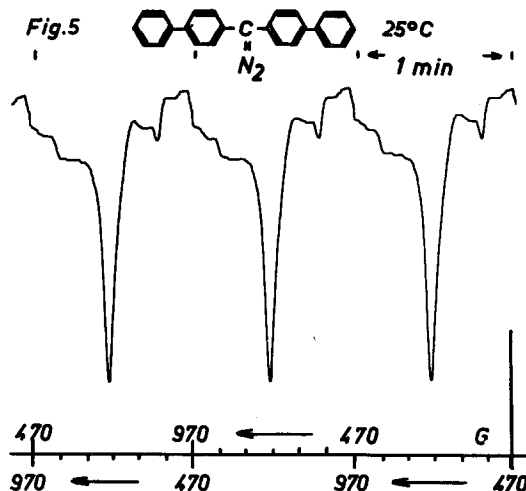
Die Einbeziehung einer so grossen Anzahl von Verbindungen in die Untersuchungen wäre nicht möglich gewesen, wenn die Methode sich nur auf feste Lösungen hätte anwenden lassen. Partiiell orientierte Polykristalle des Systems Diazomethan/



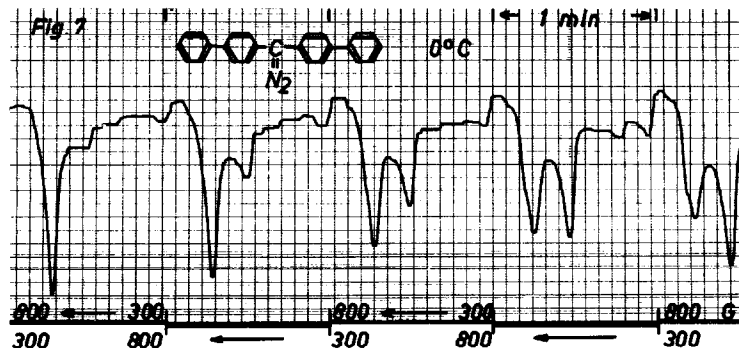
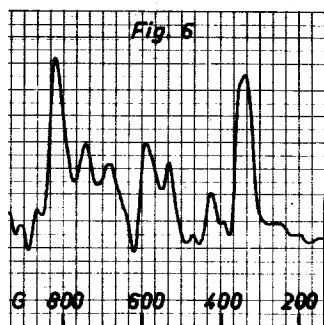
Einbettungsmittel sind zur Bestimmung der Nullfeldparameter unbrauchbar. Polykristalline Proben hingegen ergeben nicht nur beim unsubstituierten Diphenyldiazomethan zu schwache Signale; abgesehen davon gelingt es nicht immer, ein geeignetes Einbettungsmittel zu finden. Man kann diese Schwierigkeiten umgehen, indem man die reinen Diphenyldiazomethane verwendet. Je nach Aufgabenstellung hat man die Möglichkeit, Einkristalle oder polykristalline Proben einzusetzen.

Zur Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände verwendet man mit Vorteil auch hier Systeme mit partieller Orientierung. So kann man z.B. die langen Spiesse des 9-Diazafluorens orientiert in das Messröhrchen einfüllen (Fig.4).

Fig. 5 zeigt ein PER-Signal des reinen Bis-p-biphenyl-diazomethans bei 25°C nach wenigen Minuten Bestrahlung. Die Intensität der Bande nimmt auch bei Raumtemperatur nur sehr langsam ab. Fig. 6 zeigt dieselbe Verbindung in Benzophenon (partielle Orientierung) und Fig.7 nochmals ohne Einbettungsmittel (polykristallin). Unter dem Einfluss der Bestrahlung erfolgt hier wie auch bei einigen anderen Verbindungen in wenigen Minuten eine "Umlagerung" der Bande vom niederen ins höhere Feld.



Zur Beobachtung der Farbänderungen bei der Ausbildung der paramagnetischen photochromen Zustände eignen sich nach wie vor in den meisten Fällen feste Lösungen der Verbindungen in Benzophenon, das im Messröhrchen zu grossen, optisch reinen Kristallen rekristallisiert.



Man kann über diese Ergebnisse hinaus annehmen, dass wegen der Isosterie der Diazoalkane mit Aziden PER-Spektren, die bei der Photolyse organischer Derivate der Stickstoffwasserstoffsäure aufgenommen worden sind (7), sich ebensowenig von Nitrenen ableiten wie die der Diazomethane von Methylenen. Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.

- 1) R.Murray, A.Trozzolo, E.Wasserman, W.Yager, *J. Amer.chem.Soc.*84, 3213 (1962)
- 2) R.W. Brandon, G.L.Closs, C.A. Hutchison, *J.chem. Phys.*37, 1878 (1962)
- 3) W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York, 1964
- 4) C.Thomson, *Quart.Rev.*22, 45 (1968)
- 5) R.M. Etter, H.R. Skovronek, P.S. Skell, *J. Amer. chem. Soc.*81, 1008 (1959)
- 6) A.M. Trozzolo, E. Wasserman, W.A. Yager, *J.chim.Phys.*1964, 1663
- 7) G.Smolinsky, E.Wasserman, W.A.Yager, *J.Amer.chem.Soc.*84, 3220 (1962)