

PHOTOCYCLISIERUNG VON DIPHENYLMALEINDINITRIL IM KRISTALLINEN ZUSTAND

Kunihiro Ichimura und Shoji Watanabe

Institut für Polymer- und Faserforschung, Yokohama, Kanagawa-ku, Sawatari, Japan

(Received in Germany 20 December 1971; received in UK for publication 27 January 1972)

Es ist wohlbekannt, daß die UV-Bestrahlung von Stilbenlösungen Phenanthrene liefert ¹⁾. Sargent und Timmons haben beschrieben, daß Diphenylfumardinitril (I) in Gegenwart von Jod zu 9,10-Dicyanphenanthren (III) und in Abwesenheit von Sauerstoff zu 9,10-Dicyan-9,10-dihydrophenanthren (IV) zum Ringschluß gebracht wird ²⁾.

Bei früheren Arbeiten über den Reaktionsmechanismus der Photocyclisierung ³⁾ haben wir Diphenylmaleindinitril (II) bei der Photoisomerisierung von I und auch bei der Einwirkung von Jod auf α, β -Diphenylbernsteinsäuredinitril als Nebenprodukt erhalten. Die englischen Autoren hatten II bei der Reaktion des α -Cyanbenzylthiocyanats mit Ammoniak in geringer Ausbeute als Prismen vom Schmp. 134°C isoliert ⁴⁾. Wir haben nun gefunden, daß II aus Cyclohexan in Nadeln, jedoch aus Dichlormethan-Cyclohexan beim langsamen Konzentrieren der Lösung in Prismen kristallisiert. Die ersteren schmelzen bei 137,5°C und die letzteren bei 136°C. Das IR-Spektrum der Prismen in KBr ist wohl mit dem beschriebenen im wesentlichen identisch, jedoch von den neu erhaltenen Nadeln, besonders im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} , unterschiedlich. Die UV-Spektren der beiden Kristallformen in KBr-Scheiben sind sehr verwandt, so daß es sich hier um Polymorphismus handelt.

Wir haben ferner entdeckt, daß sich bei UV-Bestrahlung die Nadeln rot ($\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) und die Prismen rot-violett ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) färben, und daß sich bei im Dunkeln wieder entfärben. Die Absorptionsmaxima wurden aus den Reflexionsspektren ermittelt (s. Abb. 1). Die Entfärbung der beiden Kristallformen wird bei der Belichtung um 480 nm beschleunigt, aber im Dunkeln bei tieferer Temperatur unterdrückt. Die Photochromie ist umkehrbar, jedoch bald erschöpft. Von den beiden Kristallformen haben wir die Photolyse dann in einer KBr-Scheibe (0,95 mg/150 mg KBr) mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Nach einstündiger Belich-

tung mit einem 450 W Quecksilber Hochdruckbrenner unter Benutzung eines Bandfilters Corning C. S. Nr. 7-60 (s. Abb. 1) nimmt die charakteristische Bande der beiden Kristallformen bei 1301 cm^{-1} stark ab. Die neu auftretenden Banden zeigen, daß es sich bei den Photoprodukten der beiden Kristalle um III und IV handelt, was durch Dünnschichtchromatographie festgestellt worden ist. Die Photolysegeschwindigkeit der Prismen ist schneller als die der Nadeln, was durch die Abnahme der Bande bei 1301 cm^{-1} ermittelt und in Abb. 2 gezeigt ist. Die Spektren der Photolysate beider Kristallformen sind wesentlich identisch.

Werden die beiden Kristallformen mit Licht von 300-400 nm und gleichzeitig durch Licht oberhalb 430 nm (mittels Corning C. S. Nr. 3-72) angeregt, so beobachtet man keine rote Färbung. Die Nadeln photolysieren jedoch etwas schneller, die Prismen etwas langsamer als ohne gleichzeitige Anregung mit Licht von $> 430\text{ nm}$, was in Abb. 2 dargestellt ist.

Als präparativen Versuch haben wir die zweitägige Belichtung (100 W Quecksilber Hochdruckbrenner) einer Suspension der Nadeln in Wasser durchgeführt. Die Photoprodukte im kristallinen Zustand bestehen aus III (Ausbeute 22 %) und IV (Ausbeute 60 %). III und IV sind durch fraktionierte Umkristallisierung aus Methyläthylketon isoliert und mittels IR-, UV- und NMR-Spektren identifiziert worden.

Aus diesen Ergebnissen kann man nun einen interessanten Schluß über den Photocyclisierungsmechanismus ziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich im kristallinen Zustande von II die beiden Flächen der Benzolringe in irgendeinem Winkel gegen die Koplanarität der Maleindinitril-Systeme drehen und gegeneinander ungefähr parallel gerichtet sind. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, ist dann der Abstand zwischen C_1 und C_1' am kürzesten. Diese Konfiguration mit C_2 -Symmetrie ist im Kristallgitter fixiert und so günstig, daß Diphenylmaleindinitril, das ein Hexatrien-System enthält, im elektrischen Anregungszustand "conrotatory" in die trans-Form des Zwischenprodukts (V) zum Ringschluß gebracht werden kann, so wie es die Woodward-Hoffmann Regeln fordern⁵⁾. Wir glauben, daß die bei der Belichtung der beiden Kristallformen von II auftretende rote Färbung einem Zwischenprodukt bei der Cyclisierung zum

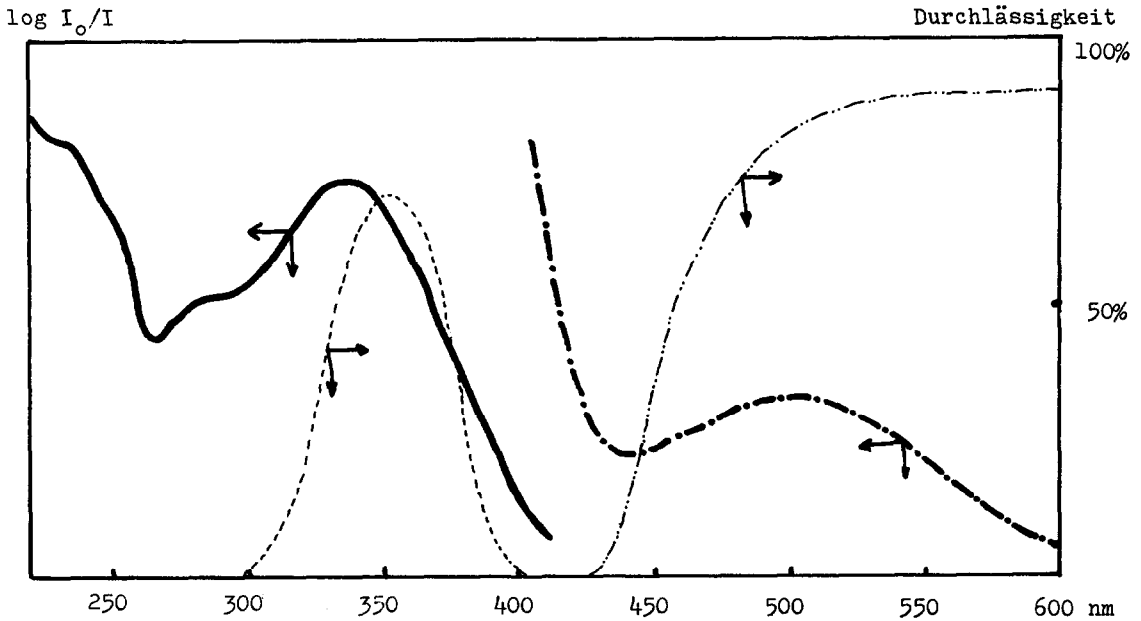


Abb. 1. UV-Spektrum des Diphenylmaleindinitrils als Kristallnadeln in einer KBr-Scheibe.
 — UV-Spektrum der Nadeln in KBr, - - - - Reflexionsspektrum der Nadeln bei Bestrahlung mit Licht von 300-400 nm, - · - · - Corning C. S. Nr. 7-60, · · · · · Corning C.S. Nr. 3-72.

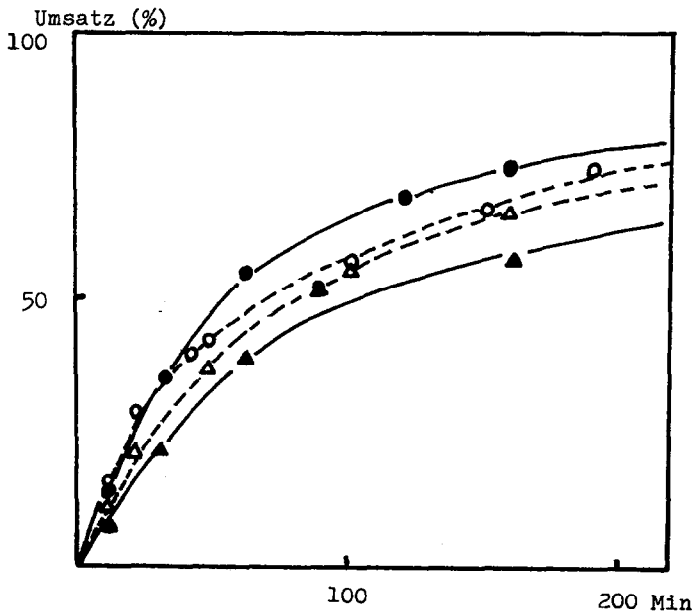


Abb. 2. Photoreaktion von Diphenylmaleindinitril in zwei Kristallformen (0,96 mg/150 mg KBr).

Bestrahlung der Nadeln:

—▲— 300-400 nm, --△-- 300-400 nm und gleichzeitig >430 nm.

Bestrahlung der Prismen:

—●— 300-400 nm, --○-- 300-400 nm und gleichzeitig >430 nm.

Hexaen (V) zugeschrieben werden muß⁶⁾. Die rote Färbung ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$ in Toluol) wird auch bei einer Lösung von II beobachtet³⁾. Der Unterschied (20 nm) zwischen den Absorptionsmaxima beider Kristallformen könnte der fixierten Molekülstruktur zugeschrieben werden.

Man stellt fest, daß die 1,3-sigmatrope Umwandlung vom Hexaen (V) in 9,10-Dicyan-9,10-dihydrophenanthren (IV), das sich in der trans-Form befindet²⁾, sowie die Ringöffnung von V in cis-Stilben (II) im Anregungszustand erlaubt ist, wenn es sich um die "concerted" Reaktion handelt. Die Tatsache, daß bei gleichzeitiger Bestrahlung beider Kristallformen die rote Färbung des Zwischenproduktes kaum beobachtet wird, und daß andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so unterdrückt wird, zeigt qualitativ, daß die Umwandlung von V in IV sowie die von V in II mindestens teilweise durch Licht induziert wird, was mit der oben erwähnten Regel nicht im Widerspruch steht.

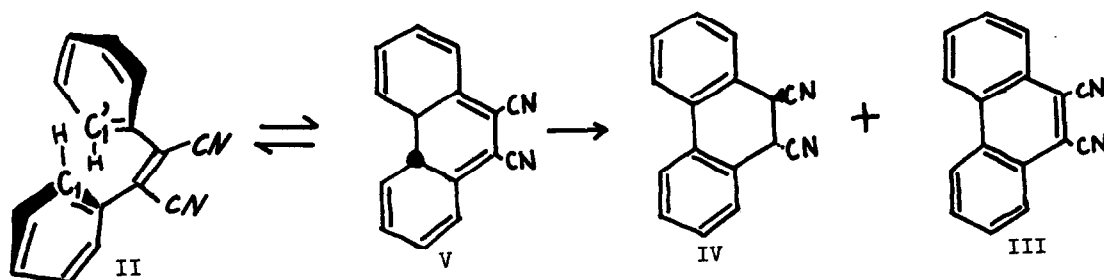


Abb. 3. Photocyclisierung von Diphenylmaleindinitril

Literaturverzeichnis

- 1) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", Benjamin, New York (1967), p.233.
- 2) M. V. Sargent und C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 1964, 5544.
- 3) K. Ichimura und S. Watanabe, Chemistry Letters, Nr. 1 (1972), im Druck.
- 4) M. V. Sargent und C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 1964, 2222.
- 5) R. B. Woodward und R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press (1970).
- 6) K. A. Muszkat und E. Fisher, J. Chem. Soc., [B], 1967, 662. Darin ist die Anwendung der Woodward-Hoffmann-Regeln für die Photocyclisierung von Stilben in Lösung neben der spektroskopischen Feststellung über die Entstehung von 4a, 4b-Dihydrophenanthren als Zwischenprodukt beschrieben.