

PHOTO- UND THERMOCHROME SPIRANE, III ¹

DIE PHOTOCHROMIE VON SELENOCHROMENEN

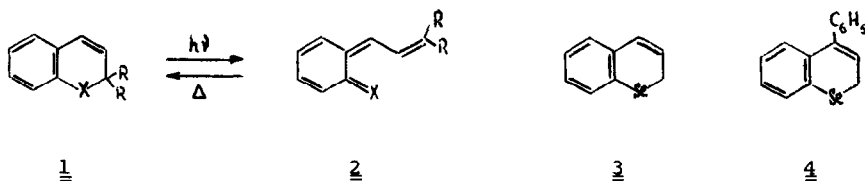
B.S.Lukjanow, M.I.Knjazschanski, J.W.Rewinski, L.E.Niworozschkin, W.I.Minkin

Chemische Fakultät der Universität,

Puschkinskaja Straße 150, Rostow-am-Don 6, USSR.

(Received in Germany 2 December 1972; received in UK for publication 24 April 1973)

Es ist bekannt, daß in glasigen Lösungsmitteln bei 77°K Chromene (1, X=O)², Thiochromene (1, X=S)³, Dihydrochinoline (1, X=NR')⁴ und Dihydronaphthaline (1, X=CH₂)⁵ bei der Bestrahlung im Wellengebiet der langwelligen Absorptionsbande Valenzisomerisierungen zu den entsprechenden Verbindungen 2 eingehen. Wir haben festgestellt, daß sich Selenochromene (1, X=Se) ähnlich verhalten. Die von uns untersuchten Verbindungen 3 und 4 sind erste Beispiele photochromer Selenochromene.



In Abb.1a und b sind Absorptionsspektren von 2H-Chromen 1 (X=O, R=H), 2H-Thiochromen 1 (X=S, R=H) und 2H-Selenochromen 3 bei 77°K im glasigen Lösungsmittel (Isopentan/Isopropanol 5:2) vor (a) und nach (b) der Bestrahlung dargestellt. Die Bestrahlung wurde unter gleichen Bedingungen (C=10⁻⁴ M/L, Bestrahlungsdauer 25 Minuten; Hg-Hochdruckbrenner DRSch-250; $\lambda = 313$ nm) durchgeführt.

Das Variieren der Heteroatome in 1 wirkt auf die Spektren der cyclischen Formen nur schwach ein (Abb.1a), aber bei den farbigen offenen Formen 2 führt der Übergang von X=O zu X=S zu einer bathochromen Verschiebung um ca. 100 nm.

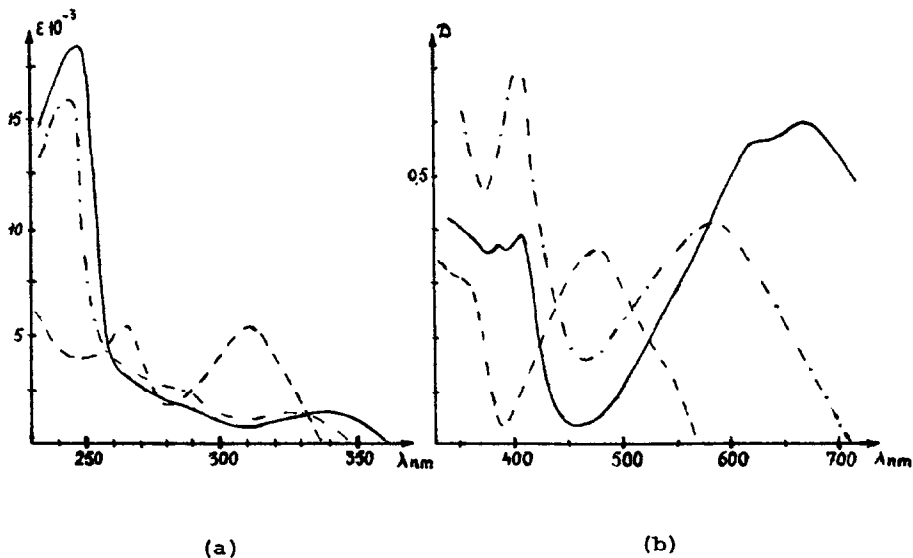


Abb.1

Die Absorptionsspektren von 2H-Chromen 1 (X=O, R=H) -----, 2H-Thiochromen 2 (X=S, R=H) -.-.-.- und 2H-Selenochromen 3 — vor (a) und nach (b) der Bestrahlung bei 77^oK in Isopentan/ Isopropanol 5:2

Das Absorptionsspektrum der farbigen Form der Verbindung 3 hat zwei Banden (Abb.1b): eine kurzwellige strukturierte Bande mit $\lambda^{\max} = 410 \text{ nm}$, die analog entsprechenden Banden der Verbindungen 2 ($\lambda^{\max}_{\text{X=O}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda^{\max}_{\text{X=S}} = 400 \text{ nm}$) ist, und eine andere langwellige unstrukturierte Bande mit $\lambda^{\max} = 660 \text{ nm}$, die bathochrom zu den entsprechenden Banden der Absorptionsspektren der Verbindungen 2 ($\lambda^{\max}_{\text{X=O}} = 470 \text{ nm}$, $\lambda^{\max}_{\text{X=S}} = 570 \text{ nm}$) verschoben ist. Diese Bande ist bei gleichen Bedingungen der Bestrahlung intensiver als die entsprechende Bande der Verbindung 2 (X=S). Bei der Verbindung 4 nimmt die Photochromieempfindlichkeit im Vergleich zur Verbindung 3 ab.

Da die spektroskopischen Daten der farbigen Form der Verbindung 3 mit denen der Verbindungen 1 übereinstimmen, kann die farbige Form der Verbindung 3 mit der Struktur 2 (X=Se) identifiziert werden. Die Geschwindigkeit der Photofärbung von Verbindung 4 vermindert sich im Vergleich zur Verbindung 3 vermutlich aus sterischen Gründen.

Obwohl die Verbindung 1 (X=O, R=H) eine Fluoreszenz, in polaren Medien bei 77°K eine Phosphoreszenz zeigt ², zeigt die Verbindung 3 unabhängig von Temperatur und Polarität des Lösungsmittels keine Lumineszenz. Der Ersatz von Sauerstoff und Schwefel durch Selen führt also zu einer Verminderung von Emissionsübergängen.

Werden die mit UV-Licht im glasigen Lösungsmittel bei 77°K bestrahlten Lösungen der von uns untersuchten Selenochromene im Dunkeln stehengelassen oder mit sichtbarem Licht bestrahlt, so erfolgt keine Rückreaktion. Es gelang uns, die Entfärbung der Lösung nur beim Erwärmen bis 150°K zu erreichen. Wir versuchten, die Photochromie durch Zugabe von verschiedenen Triplettenergie-Donatoren und -Akzeptoren (Diphenyl, Fluoren, Naphthalin, Benzophenon und Michlers Keton) zu sensibilisieren oder zu löschen, wobei aber keine Ergebnisse erhalten wurden. Die Teilnahme des Triplettzustands bei der Photochromie der Selenochromene ist daher zweifelhaft. Selenochromene sind also Photochrome, die sich durch ihre Eigenschaften und vielleicht auch durch den Mechanismus der Photofärbung von entsprechenden Chromenen und Thiochromenen unterscheiden.

Die Verbindungen 3 und 4 wurden nach beschriebenen Methoden ^{6,7} hergestellt. Für die Reinigung wurde die Verbindung 3 im Vakuum im Argon-Strom destilliert: Kp 91°/1 mm Hg (88°/0.7 mm Hg ⁶). Die Verbindung 4 wurde durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe 2) im Lösungsmittelgemisch Chloroform:Petroläther 1:2 gereinigt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus n-Hexan umkristallisiert: Schmp. 88° (89° ⁶).

Die Absorptionsspektren vor und nach Bestrahlung wurden mit Spektrophotometern "SPEKORD UV VIS" und "SF-4A", die mit einer drehenden Quarzküvette (Schichtdicke 10 mm) für Tieftemperaturmessungen versehen sind, ausgeführt.

L i t e r a t u r :

1. Teil II. W.I.Minkin, N.E.Schelepin, L.E.Niworozschkin und N.A.Woloschin, Internat.J.Sulf.Chem., in press.
2. R.S.Becker und J.Michl, J.Amer.chem.Soc. 88, 5931 (1966).
3. R.S.Becker und J.Kols, J.Phys.Chem. 49, 2092 (1968).
4. J.Kols und R.S.Becker, J.Amer.chem.Soc. 91, 6513 (1969).
5. K.Salisbury, Tetrahedron Letters 1971, 737.
6. M.Renson, Bull.Soc.Chim.Belg. 73, 483 (1964).
7. J.Degani, R.Foshi und C.Vincenzi, Gazz.Chim.Ital. 94, 451 (1964).