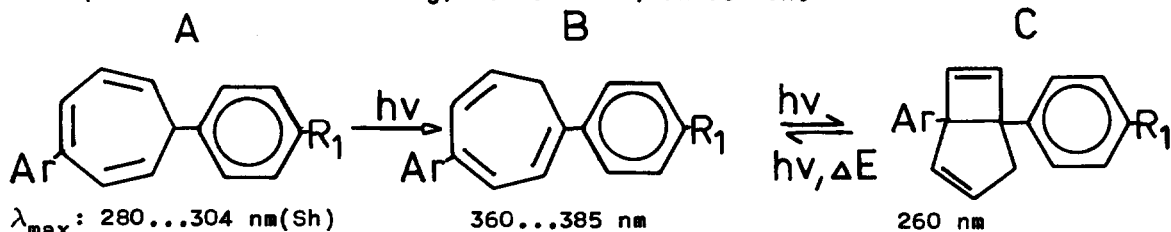


REVERSIBLE PHOTOVALENZTAUTOMERIE IN DIARYLSUBSTITUIERTEN CYCLOHEPTATRIENEN

W. Abraham, K. Buck und D. Kreysig[†]

Sektion Chemie, Bereich Organische Photochemie, Humboldt-Universität
DDR-104 Berlin, Hessische Straße 1-2

Die Isomerisierung $B \rightarrow C$ ist prinzipiell als Konkurrenzreaktion zur sigmatropen Wasserstoffwanderung, z. B. $A \rightarrow B$, anzusehen.



$R^1: \text{NMe}_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4$

Ar: $p\text{-R}^2\text{-C}_6\text{H}_4$, β -Naphthyl, p -Biphenyl $R^2: \text{Me}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$

Bisher bekannte präparative Untersuchungen dieser Photovalenztautomerie ergaben¹: Infolge ihrer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit kann sie bei kurzen Bestrahlungszeiten gegenüber der Wasserstoffverschiebung vernachlässigt werden². Substituenten beeinflussen Richtung³ und Ausbeute der Cyclisierung³, die Photocycloreversion wurde bisher nur an einem cycloheptatrienderivat postuliert³. Bisher konnte nicht geklärt werden, in welchem Verhältnis die Reaktionen $A \rightarrow B$ und $B \rightarrow C$ möglicherweise an Verbindungen ablaufen, die über die Endprodukte nur Cyclisierung erkennen ließen.

Die selektiv photoinitiierten Reaktionen⁴ substituierter Diarylcycloheptatriene, deren Isomere sich UV-spektroskopisch hinreichend unterscheiden (s. oben), können in verdünnten Lösungen ($10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ Mol/l}$ in Athanol, Hexan, usw.) spektroskopisch verfolgt und formal kinetisch auf einfache Weise behandelt werden. Monochromatische Photoanregung von 3-Aryl-7-aminophenylcycloheptatrienen A bewirkt die den Woodward-Hoffmann-Regeln entsprechende 1,7-H-Verschiebung unter ausschließlicher Bildung von 1-Aminophenyl-4-arylcycloheptatrienen B. Photoanregung dieser Isomeren im Bereich ihrer längstwelligsten Absorptionsmaxima hat keinerlei registrierbare sigmatrope H-Wanderung, sondern nur die in einheitlicher Reaktion verlaufende Valenzisomerisierung zu entsprechenden 1-Aminophenyl-5-aryl-bicyclo[3.2.0]3,6-heptadienen C zur Folge. Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 254 bzw. 313 nm in diese Valenztautomere bewirkt deren Ringöffnung.

Isosbestische Punkte der Reaktionsspektren, ED-Diagramme und Produktanalysen belegen die Einheitlichkeit und Reversibilität der Bicyclusbildung und der Cycloreversion ($B \rightleftharpoons C$). Die Struktur von C folgt aus den NMR-Spektren: δ : 5,93, 2H, Cyclopenten; 6,18 und 6,29, 2H, Cyclobuten; 2,74, 8H, CH_3 und CH_2 ; stabiles Hydrofluorborat: 6,0, 2H, Cyclopenten; 6,6 und 6,75, dd, 2H, $J=3$ Hz, Cyclobuten; 3,06, 6H, CH_3 ; 2,8, 2H, CH_2 und aus den UV-Spektren, die sich aus der Überlagerung der substituierten Aniline und der Arylsubstituenten als Teilchromophore ergeben.

Die Aktivierungsenergien für den disrotatorischen, symmetriebehinderten Prozeß der thermischen Ringöffnung wurden bei anderen Derivaten als über 130 kJ mol^{-1} liegend angegeben, infolge der Arylsubstituenten liegen sie für die Reaktion $C \rightarrow B$ der untersuchten Derivate viel niedriger (z. B. für $R^1 = \text{NMe}_2$, $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ in n-Hexan $92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Die Quantenausbeuten der Photoreaktionen $B \rightarrow C$ sind von der Anregungsenergie abhängig. Nur bei Einstrahlung in die längstwellige Absorptionsbande von B wird bei kurzen Bestrahlungszeiten (<3 Stunden) die Cyclisierung beobachtet. Durch Anregung in S_2 werden offensichtlich andere Desaktivierungsschritte wirksam, die nicht zu chemischen Veränderungen im Molekül führen. Aus diesem Grund verläuft die Reaktion $A \rightarrow B$ einheitlich und werden bei beiden Reaktionstypen hohe Umsatzgrade (≈ 1) erzielt, obwohl jeweils auch entstehendes B infolge der Überlappung der Absorptionsspektren angeregt wird.

Da durch die Umhybridisierung von Kohlenstoffatomen in der reversiblen Photovalenztautomerie erhebliche Änderungen in den UV/Vis-Daten verursacht werden ($\Delta\lambda$ bis 120 nm) stellen die disubstituierten Cycloheptatriene B bzw. die entsprechenden Bicycloheptadiene C photochrome Substrate dar, die in vielen Cyclen mit relativ hohen Quantenausbeuten und hohen Umsatzgraden ohne Nebenreaktionen arbeiten. Analoge Photoreaktionen werden registriert, wenn die Substrate in Folien aus Polystyrol, PMMA oder Celluloseacetat eingebettet werden.

Literatur und Anmerkungen

- /1/ L.B.Jones und V.K.Jones; Fortsch.Chem.Forsch. 1969 307
- /2/ W.Abraham, E.Henke und D.Kreysig; Tetrahedron Letters 1978 345
- /3/ A.R.Brember, A.A.Gorman und J.B.Sheridan; Tetrahedron Letters 1973 475
- /4/ Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200, gekoppelt mit einem Hochleistungsmonochromator Bausch & Lomb. Die maximale Spaltbreite betrug 2 mm (Halbwertsbreite max. 12 nm).

(Received in Germany 16 August 1978; received in UK for publication 1 September, 1978)