

## SINGULETT-SAUERSTOFF-INDUZIERTE SPALTUNG VON SPIRO[1,8a]DIHYDROINDOLIZINEN\*

H. Groß und H. Dürr\*\*

Fachbereich 14 - Organische Chemie der Universität des Saarlandes

6600 Saarbrücken/W.-Germany

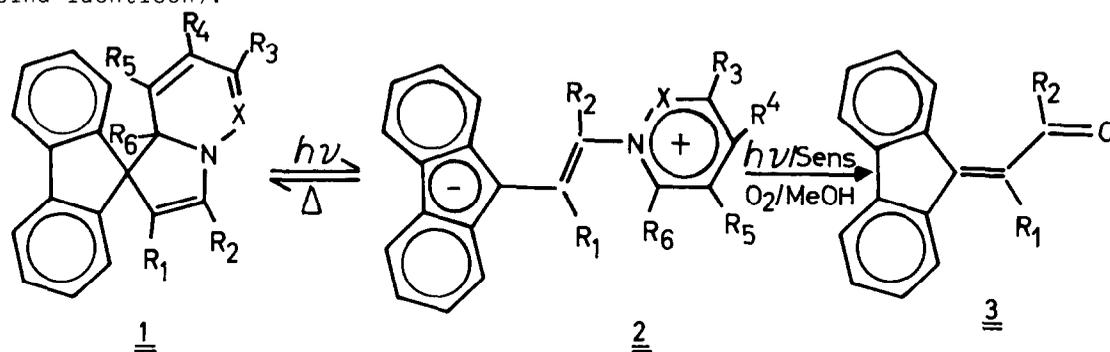
**Summary:** The  $^1O_2$ -induced degradation of spiro[1,8a]dihydroindolizines 1 - a new photochromic system - may involve dioxetanes as intermediates giving fulvenylesters 3.

Spiro[1,8a]dihydroindolizine 1 stellen ein neuartiges interessantes photochromes System dar <sup>1</sup>. Potentielle Anwendungen bieten sich an auf dem Gebiet der optischen Bild- oder Daten-Aufzeichnung <sup>2</sup> und der Energie-Konversion <sup>3</sup>. Wichtig für ein photochromes System ist neben der erforderlichen thermischen oder photochemischen Reversibilität des photochemischen Primärprozesses insbesondere die Stabilität in Anwesenheit von Sauerstoff. Für eine ideale Anwendung unter den oben genannten Aspekten muß unter Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet werden. Eine genaue Kenntnis der Oxidation bzw. der Photooxidation photochromer Systeme ist daher unerläßlich. Zur praktischen Anwendung können die photochromen Systeme 1 jedoch durch einen Polymer-Film geschützt werden. Eine derartige Sauerstoff-Barriere reduziert die Ermudbarkeit des photochromen Materials und sichert einen höheren Grad der Reversibilität. Diese Technik ist kurzlich in l.c. <sup>4</sup> beschrieben worden.

Werden Spiro[1,8a]dihydroindolizine 1 in Lösung oder eingebettet in Polymerfilmen belichtet <sup>4</sup>, so tritt eine Ringöffnung zu den Betainen 2 ein. In Anwesenheit von Sauerstoff nehmen die Extinktionswerte von 2 nach mehreren Färbungs-Entfärbungs-Cyclen stark ab; bei Sauerstoff-Ausschluß ist die Extinktionsabnahme wesentlich geringer <sup>4</sup>.

In dieser Arbeit beschreiben wir die Singulett-Sauerstoff-induzierte Spaltung von 1 bzw. 2.

Aus 1 entstehen bei Bestrahlung die stark gefärbten Betaine 2, die in der Lage sein konnten, den normalen Triplett-Sauerstoff in den sehr reaktiven Singulett-Sauerstoff zu überführen, wie dies schon für viele Farbstoffe bewiesen wurde. Deshalb wurde Singulett-Sauerstoff photochemisch mittels Sensibilisierung durch Hematoporphyrin gezielt erzeugt und mit den folgenden Spiro[1,8a]dihydroindolizinen 1 umgesetzt. Die Oxidation mit Singulett-Sauerstoff wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei den in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Verbindungen 1 konnte das Produkt 3a bzw. 3f durch Säulenchromatographie in bis zu 59%iger Ausbeute isoliert werden. Wurde die Reaktion in Ethanol vorgenommen, so wurde bei der Verbindung 1h der Ethylester 3h' ( $R^2=OEt$ ) erhalten (3a-e und 3f-h sind identisch).



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>2</sup> a)	Ausbeute (%)	Ox.-Zeit (min)	t <sub>1/2</sub> von <u>2</u> (s)
a	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CH	H	H	CO <sub>2</sub> Me	43	15	14.2
b	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	N	H	H	CO <sub>2</sub> Me	36	18	4.95
c	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CH-CH=CH) <sub>2</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> Me	38	44	0.26
d <sup>b</sup>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	C-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Me	28	49	stabil
e	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CH	H	CH=CH-CH=CH	CO <sub>2</sub> Me		39	0.02
f	CN	CN	CH	H	H	OMe		11	280 <sup>c)</sup>
g	CN	CN	N	H	H	OMe	59	27	56 <sup>c)</sup>
h	CN	CN	CH	H	CH=CH-CH=CH	OMe	48	13	-
h'	CN	CN	CH	H	CH=CH-CH=CH	OEt	58	13	-

a) R<sub>2</sub> in Formel 3, b) R<sup>6</sup>=CH<sub>3</sub>, sonst immer =H, c) min.

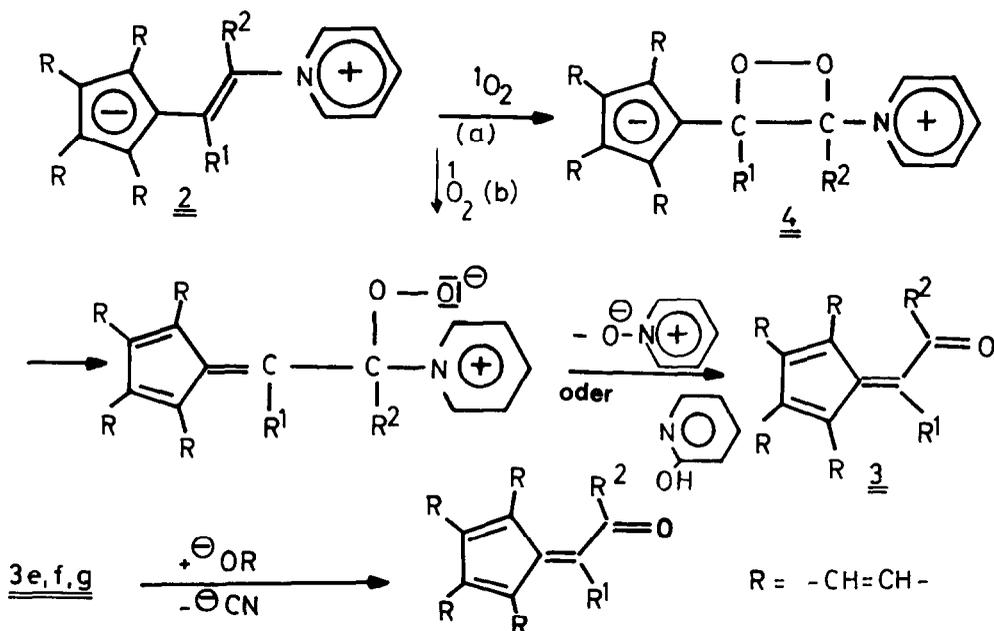
Die Strukturen der Photooxidationsprodukte von 1 bzw. 2 ergeben sich aus den analytischen Daten und den Spektren. Als Beispiel seien die Werte von 3 angegeben.

3a-e: <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) 7,20-8,20 (m, 8H), 3,94 (s, 6H). - IR (KBr) 3010, 2960, 1735, 1710, 1690, 1610, 1580, 1450, 1310 cm<sup>-1</sup>. - MS(m/e) 322 (M<sup>+</sup>), 294 (M<sup>+</sup>-CO), 263 (M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 204 (M<sup>+</sup>-2xCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 176 (M<sup>+</sup>-2xCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CO). - <sup>13</sup>C-NMR δ (ppm) 176.348,

164.894, 160.929, 152.118, 142.405, 136.101, 135.841, 132.006, 131.876, 128.171, 127.911, 126.416, 120,177, 119.817, 53.426, 52.841.

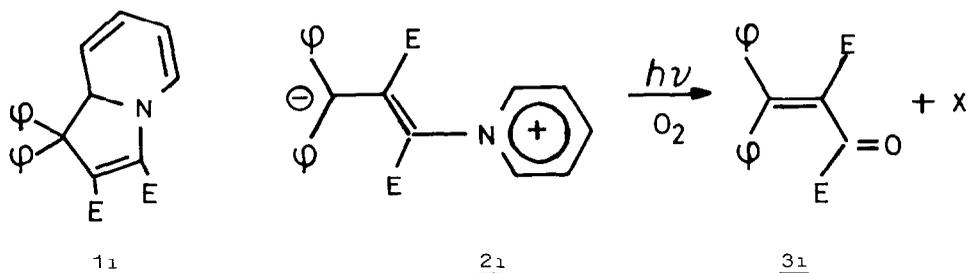
Analyse: Ber.: C 70,80 H 4,35; Gef. C 70,84 H 4,40; Schmp. 90°C.

Von den typischen Reaktionen des Singulett-Sauerstoffs<sup>6-9</sup>: En-Reaktion, [2+2]-Cycloaddition und [4+2]-Cycloaddition kommt offenbar nur eine zum Zuge. Der Mechanismus der Produktbildung dürfte mit einer [2+2]-Cycloaddition des Singulett-Sauerstoffs mit der Doppelbindung des Betains 2 beginnen (Nur eine Mesomerieformel ist der Einfachheit halber gezeichnet): Das dabei entstehende 1,2-Dioxetan 4 sollte bei Raumtemperatur nicht stabil sein und sofort weiterreagieren. Da das CN<sup>-</sup>-Anion eine relativ gute Austrittsgruppe darstellt, dürfte im Falle der Betaine 2f und 2g,h eine Reaktion mit dem Solvens eintreten. So konnte die Bildung der Produkte 3f,g,h erklärt werden. Das allylische Proton an C-8 von 1 ist offenbar sterisch so stark abgeschirmt, daß eine En-Reaktion unterbleibt (Der Einbau des Lösungsmittels bei Singulett-Sauerstoff-Reaktionen wurde bereits von anderen Autoren beobachtet<sup>10</sup>).



Normalerweise werden 1,2-Dioxetane an der C-C-Bindung gespalten, so daß zwei Fragmente mit je einer Keto-Gruppe entstehen. Jedoch auch ein Aufbrechen der C-N-Bindung, wie in diesem Mechanismus formuliert, ist in der Literatur bekannt<sup>11,12</sup>). Ein Kontrollexperiment mit  $^3O_2$  ergab nur Spuren an 3, was  $^1O_2$  bei der Belichtung eindeutig als Oxidans von 2 beweist.

Die Photolyse von 11 im aprotischen Toluol ergab in 28% Ausbeute 31 neben einem Produkt ungeklärter Struktur mit dem Molekulargewicht  $M(1) + 16$ . Hier genügt offenbar der im Lösungsmittel vorhandene Sauerstoff, um eine analoge Spaltung zu induzieren<sup>13</sup>.



Um die Empfindlichkeit der Systeme 1 bzw. 2 quantitativ zu erfassen, wurde die Zersetzung durch Singulett-Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Unter identischen Bedingungen wurde festgestellt, daß die Oxidation von 1 bzw. 2 um so schneller erfolgt, je langlebiger das Betain 2 ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- \*) Photochrome Systeme; 3. Mitt.; 2. Mitt.: H. Durr und G. Hauck, Offenlegungsschrift 2906193 (1980).
- \*\*\*) Korrespondenzautor
- \*\*\*) Herrn Professor Dr. J. Knabe zum 60. Geburtstag gewidmet.
- 1) G. Hauck und H. Durr, Angew. Chem. 91, 1010 (1979)  
G.H. Brown, Photochromism, Wiley Interscience, New York, 1971.
  - 2) G.A. Delzenne, Adv. 1. Photochem., Vol. 11, S.1, John Wiley and Sons, New York 1979.
  - 3) H.D. Scharf et al., Angew. Chem. 91, 696 (1979).
  - 4) L. Leenders, H. Durr und H. Groß, Research Disclosure, 20532, 188 (1981).
  - 5) P. Lechtken, CHIUZ. 8, 11 (1974).
  - 6) N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin Cummings Publ., Menlo Park, Cal., 1978.
  - 7) K. Gollnick und H.J. Kuhn, Singlet Oxygen, p. 287, Academic Press, New York 1979.
  - 8) W. Adam, Pure and Applied Chem. 1980, 2591.
  - 9) B. Ranby, J.F. Rabek, Singlet Oxygen, Wiley and Sons, New York (1978).
  - 10) I. Saito, T. Matsuura, J. Am. Chem. Soc. 97, 7191 (1975).
  - 11) W. Ando et al., J. Am. Chem. Soc. 97, 5029 (1975).
  - 12) Ein Alternativ-Mechanismus mit direktem Angriff des Singulett-Sauerstoffs am Betain 2 ist denkbar, wenn dieser auch wegen der notwendigen Negativierung in  $\alpha$ -Stellung eines Pyridin-Rings in 2 weniger wahrscheinlich ist.
  - 13) G. Hauck, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1980.

(Received in Germany 27 May 1981)