

PHOTOCHEMIE SUBSTITUIERTER CYCLOHEPTATRIENE—VI

DIARYLSUBSTITUIERTE CYCLOHEPTATRIENE†

W. ABRAHAM, W. PAULICK und D. KREYSIG*

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, WB Organische Chemie, DDR

(Received in Germany 15 January 1979)

Zusammenfassung—Die substituentenspezifische Wirkung der Dimethylaminogruppe führt in Diarylcycloheptatrienen einerseits zur strengen Auswahl des Reaktionsweges der sigmatropen Wasserstoffverschiebung, andererseits bei 1,4-Stellung der Substituenten zur reversiblen Photovalenztautomerie Cycloheptatrien-Bicycloheptadien. Die Quantenausbeute der sigmatropen H-Wanderung ist stark von der Anregungswellenlänge abhängig. Sensibilisierungs- und Quencherexperimente zeigen, dass die intramolekulare Cyclisierung nicht über den Triplettzustand oder über das Minimum, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, verläuft, sondern über einen davon unabhängigen "Trichter" im Singulettzustand. Die Cycloreversion ist nicht nur photochemisch, sondern auch thermisch mit relativ kleinen Aktivierungsenergien möglich.

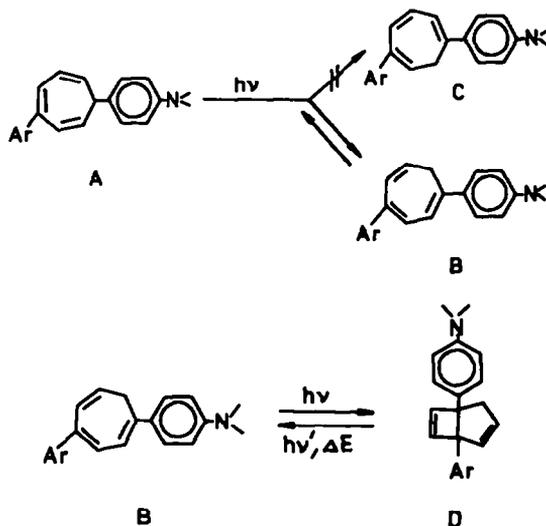
Abstract—The substituent effect of the dimethylamino group in diarylcycloheptatrienes, on the one hand, leads to a strict selection of the reaction way of the sigmatropic hydrogen shift. On the other hand, these substituents in 1,4-positions give rise to the reversible photo valence isomerization cycloheptatriene-bicycloheptadiene. The quantum yield of the sigmatropic H-shift depends strongly on the wavelength of the exciting light. It has been shown by sensitizing and quenching experiments that the intramolecular cyclisation does not proceed through triplet manifold or fluorescent minimum, but through an independent "funnel" in the singlet state. The ring opening is possible not only photoinduced, but also thermally with small activation energy.

Substituenten haben einen signifikanten Einfluss auf das Verhältnis der Quantenausbeuten für die sigmatrope Wasserstoffverschiebung und die Photovalenztautomerie als alternative photoinduzierte Reaktionen des Cycloheptatriens.¹⁻³ An Monoarylcycloheptatrienen wird in verdünnter Lösung vorwiegend die Wasserstoffwanderung beobachtet, deren Selektivität von der Donorfähigkeit des Substituenten bestimmt wird.⁴ In Diaryl-derivaten tritt daneben die Photocyclisierung auf.⁵ Die detaillierte Untersuchung von Photoreaktionen gestaltet sich dann besonders günstig, wenn diese einheitlich und reversibel verlaufen und die Reaktionsprodukte sich in ihrem elektronenspektroskopischen Verhalten so stark unterscheiden, dass sie genügend selektiv angeregt und die Photoreaktion sowie ihre Einflussgrößen mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden können.

Für die Untersuchung der Photovalenztautomerie erwiesen sich in diesem Sinne die 1-(4-Dimethylaminophenyl)-4-aryl-cycloheptatriene als geeignet, die im Unterschied zu Monoarylcycloheptatrienen bei S₁-Anregung ausschliesslich Cyclisierung erleiden.

Der Dimethylanilinrest als starker Donator übt einen streng selektierenden Einfluss auf die Wasserstoffverschiebung aus. Diese dirigierende Wirkung wird auch in den diarylsubstituierten Cycloheptatrienen A bestimmend für die Reaktionsrichtung, die entsprechend dem allgemeinen Modell pericyclischer Reaktionen (Konfigurations-Weschschwirkungs-Analyse) als 1,7-Verschiebung photoinduziert möglich ist.⁶ Von den zwei denkbaren Isomeren B und C wird ausschliesslich B gebildet. Diese Struktur folgt aus den NMR-Spektren der entsprechenden isolierten Verbindungen, die für die α -Protonen des Siebenringes (C6) ein Multipllett eines Pro-

tons statt des für Struktur C zu erwartenden Triplett sowie die Signale von zwei β -Protonen (C2 und C5) aufweisen (Tabelle 1).



Die Absorptionsspektren der Cycloheptatriene A, die sich entsprechend der unterbrochenen Konjugation in der C7-Position als Summe der Teilspektren von 3-Arylcycloheptatrien und Dimethylanilin darstellen lassen, weisen den bichromophoren Charakter der Substrate im Franck-Condon-Anregungszustand aus.

Sowohl bei Einstrahlung in den S₁-Zustand, der hauptsächlich vom 3-Arylcycloheptatrien repräsentiert wird, als auch bei Anregung mit einer Wellenlänge von 254 nm, bei der überwiegend der Anilinteil absorbiert, beobachtet man in verdünnter Lösung in einer ein-

†V. Mitteilung.⁷

Tabelle 1. Charakteristika der 1-(4-Dimethylaminophenyl)-4-aryl-cycloheptatriene B und Absorptionsmaxima der Bicyclen D

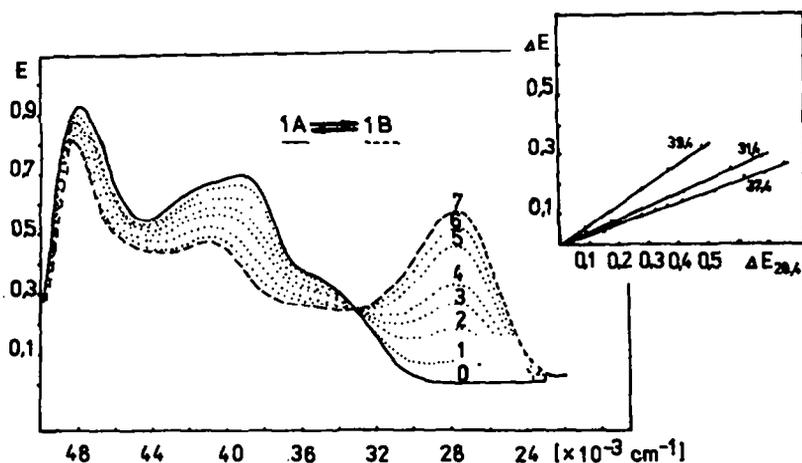
Ar	Fp (°C)	Ausb. (%)		λ_{max} (nm)	δ (ppm)	λ_{max} von D (nm)
		Lös.-mittel	Reakt.-zeit in min			
1B C_6H_5	121		65	363	2,75;5,5	260, 300 (Sh)
	MeOH		80	4,412		
2B p-Biphenyl	212		40	371	2,65;5,2	260, 300 (Sh)
	MeOH		45	4,519		
3B p- $CH_3-C_6H_4$	152		36	362	2,74;5,43	260, 300 (Sh)
	E		75	4,445		
4B p- $CH_3O-C_6H_4$	154		50	361	2,74;5,44	260, 300 (Sh)
	E		55	4,431		
5B p-Cl- C_6H_4	195		63	368	2,75;5,45	260, 300 (Sh)
	E		90	4,436		
6B p-Br- C_6H_4	195		60	368	2,75;5,4	260, 300 (Sh)
	E		90	4,430		
7B p- $CH_3O-C_6H_4-CH=CH$	201		75	386	2,74;5,35	-
	E		60	4,615		

E = Essigsäureäthylester

heitlichen Photoreaktion die Bildung von B.⁵ In Abb. 1 ist exemplarisch das Bestrahlungsspektrum der Photoreaktion $1A \rightleftharpoons 1B$ dargestellt. Abgesehen von substituentenbedingten Änderungen der spektralen Lage der Absorptionsmaxima ergibt sich für alle Verbindungen A das gleiche Bild. Die Analyse dieser Spektren mittels ED- und EE-Diagrammen ergibt, dass sich ein photo-stationäres Gleichgewicht zwischen A und B ausbildet. Dieses Gleichgewicht ist zugunsten der konjugierten Isomeren B (90%) verschoben.

Die Quantenausbeute der Photoreaktion $1A \rightarrow 1B$ beträgt in Athanol für $\lambda_{exc} = 254$ nm 0.20. Für die Cycloheptatriene 2A bis 7A (Tabelle 1) liegen die Werte der Quantenausbeute der H-Wanderung in der gleichen Größenordnung.

Infolge der mit der Wasserstoffverschiebung $A \rightleftharpoons B$ verbundenen Umhybridisierung am C7-Kohlenstoffatom absorbieren die Isomeren B beträchtlich längerwellig als die Isomeren A. Wegen des nichtplanaren Baus des Siebenringes ist die Wechselwirkung der beiden Arylreste über das π -System des Cycloheptatriens hinweg nur schwach ausgeprägt, dennoch korreliert die Energie des längstwelligsten Absorptionsmaximums mit der Elektronenaffinität der Arylsubstituenten (Tabelle 1). Eine schwach negative Solvatochromie weist auf eine geringere Polarität des Franck-Condon-Zustandes gegenüber dem des Grundzustandes hin. Dagegen ist die Polarität im relaxierten Anregungszustand bedeutend grösser, wie die Abhängigkeit der Fluoreszenzenergie von der Polarität des Lösungsmittels zeigt.⁷

Abb. 1. Bestrahlungsspektren und entsprechendes ED-Diagramm der sigmatropen 1,7-H-Verschiebung $1A \rightleftharpoons 1B$ in Athanol ($\lambda_{exc} = 254$ nm; unterschiedliche Bestrahlungszeiten; 7 \geq 36 min).

Die selektive Photoanregung innerhalb der längstwelligsten Absorptionsbande der Isomeren B bewirkt die totale Unterdrückung der sigmatropen H-Wanderung zugunsten der intramolekularen Cyclisierung zu den Bicycloheptadienen D, trotzdem diese Photoreaktion eine um ca. eine Größenordnung kleinere Quantenausbeute als die H-Verschiebung hat. Diese beträgt für die Reaktion $1B \rightarrow 1D$ in Äthanol 0,021.

Die Struktur D ergibt sich aus der stellvertretend vorgenommenen Analyse des NMR-Spektrums von 1D (Exp. Teil). Das UV-Vis-Spektrum setzt sich aus den Teilspektren der Aryl- und Dimethylanilinsubstituenten zusammen. Die Übereinstimmung der UV-Spektren der übrigen in verdünnter Lösung gebildeten Bicyclen D mit dem von 1D lässt die Verallgemeinerung zu, dass mit Ausnahme von 7B bei allen unter vergleichbaren Bedingungen bestrahlten Isomeren B die entsprechenden Bicyclen gebildet werden. Dem exemplarisch in Abb. 2 dargestellten Bestrahlungsspektrum der Reaktion $1B \rightleftharpoons 1D$ gleichen die entsprechenden Spektren der Verbindungen 2B bis 6B.

Infolge der erneuten Umhybridisierung zweier Kohlenstoffatome absorbieren die 1,5-Diaryl(3,2,0)-bicyclo-3,6-heptadiene D so kurzwellig, dass die Photoreaktion bequem UV-spektroskopisch verfolgt und ein Umsatzgrad von 1 erreicht werden kann. Auch hierbei belegen isobestehende Punkte und lineare ED-Diagramme die Einheitlichkeit der Photoreaktion.

Mit einfachen MO-Verfahren ist versucht worden, die Wirkung von Substituenten auf diese Photovalenztautomerie durch Reaktionsindizes zu erklären.⁹ Andererseits zeigen Potentialflächenberechnungen für $2\pi + 2\pi$ -Photoreaktionen allgemein und auch speziell für den Butadien \rightarrow Cyclobuten-Ringschluss, dass diese Reaktion über doppelt angeregte Zustände verlaufen sollte.⁹⁻¹¹

Alle bisher erzielten experimentellen Befunde für einen Singulettweg der intramolekularen Cyclisierung von Cycloheptatrienen stützen sich auf den fehlenden Einfluss von Sauerstoff oder Triplettgeneratoren auf diese Photoreaktion.^{12,13}

Auch wir fanden, dass Triplettensensibilisatoren wie Xanthon, Anthrachinon in Äthanol oder N-Methylacridon in Cyclohexan keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, wenn mit Licht einer Wellenlänge angeregt wird, bei der Substrat und Sensibilisator absorbieren. Da die Triplettenergie von z.B. 3B (λ_{max} Phosphoreszenz 19200 cm^{-1}) unter der der

verwendeten Sensibilisatoren liegt, kann damit auch im Fall der Isomeren B der Triplettweg ausgeschlossen werden.

Zur weiteren Charakterisierung des reaktiven Zustandes wurde versucht, die Photoreaktion durch einen äusseren Schweratomeffekt zu beeinflussen.

Aus der Löschung der Fluoreszenz von 3B mit Dibromäthan ergibt sich nach der Stern-Volmer-Auswertung eine Löschgeschwindigkeitskonstante k_q von $1.9 \times 10^9\text{ l mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (bei einer Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{exp} = 1.9\text{ ns}$) (Abb. 3). Da eine Triplettreaktion nicht in Frage kommt, sollte sich der gleiche Wert für k_q für die Löschung der Photoreaktion ergeben, wenn diese über den fluoreszierenden S_1 -Zustand abläuft.¹⁴

Die Ergebnisse der Schweratomexperimente mit 1B und 3B lassen jedoch erkennen, dass trotz Depopulation des fluoreszenzfähigen Zustandes keine Beeinflussung der Photoreaktion möglich ist (für 3B vgl. Abb. 3). Damit gehört diese pericyclische Photoreaktion zu den nicht löschbaren schnellen Reaktionen, in denen die angeregten Moleküle wahrscheinlich ohne thermische Aquilibration zu einem Minimum in S_1 in den Grundzustand des Bicyclus übergehen.¹⁵ Entsprechend den Voraussetzungen¹¹ besitzt auch nach unseren Untersuchungsergebnissen der Fluoreszenzzustand der Isomeren B CT-Charakter und existiert ferner unabhängig von der Photoreaktion. Es muss also angenommen werden, dass die Separation der angeregten Moleküle in die beiden Desaktivierungsalternativen sofort aus dem Franck-Condon-Zustand und nicht über das Minimum in S_1 erfolgt.

Die besondere Funktion der Dimethylaminogruppe als Elektronendonator ist bemerkenswert. In Abwesenheit dieser Gruppierung bzw. nach Blockierung des n-Elektronenpaares überwiegt die photoinduzierte Wasserstoffwanderung wieder völlig gegenüber der Cyclisierung, wie sich z.B. im 1,4-Diphenylcycloheptatrien¹⁶ und der N-quaternierten Verbindung 1B mit analogem Verhalten zeigt.

Die Quantenausbeute der sigmatropen H-Verschiebung der Verbindungen 1B bis 6B ist von der Anregungsenergie abhängig. Photoanregung in den S_2 -Zustand bewirkt sigmatrope H-Wanderung und Cyclisierung. Mit steigender Temperatur wird der Anteil Cyclisierungsprodukt geringer und man erhält z. B. bei 318 K in Äthanol ein photostationäres Gleichgewicht derselben Zusammensetzung, wie es bei der Photoreaktion $A \rightleftharpoons B$ erreicht wird. Wie auch schon in anderen Beispielen belegt, scheint die Abhängigkeit der Desaktivierungsprozesse

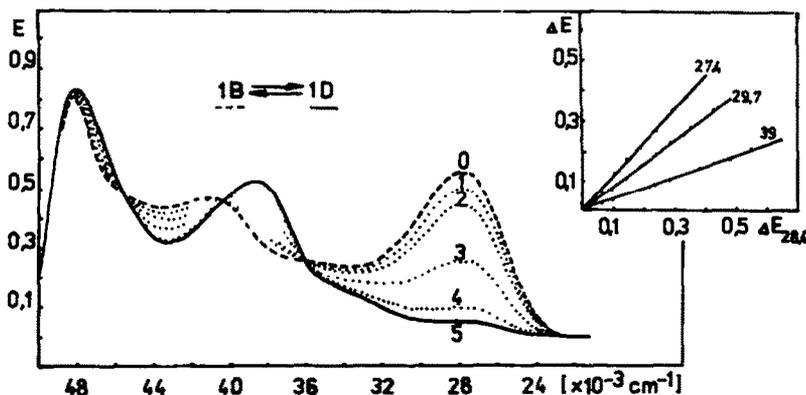


Abb. 2. Bestrahlungsspektrum und zugehöriges ED-Diagramm der reversiblen Photovalenztautomerie $1B \rightleftharpoons 1D$ in Äthanol ($\lambda_{max} = 365\text{ nm}$; verschiedene Bestrahlungszeiten, $5 \geq 50\text{ min}$ bzw. 254 nm , $0 \geq 50\text{ min}$).

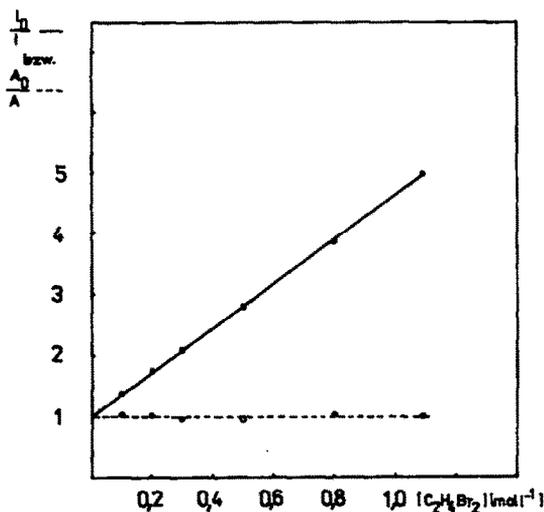


Abb. 3. Stern-Volmer-Auswertung der Fluoreszenzlöschung von 3B (I_0/I) bzw. der Photoreaktion in Gegenwart von $C_2H_4Br_2$ (A_0/A).

von der Anregungswellenlänge in Cycloheptatrienen die Regel zu sein.^{17,18}

Im styrylsubstituierten Cycloheptatrien 7A wird die sigmatrope Wasserstoffverschiebung wie in den anderen untersuchten Verbindungen beobachtet. Offenbar wird aber durch die exocyclische π -Bindung im entstehenden Isomeren 7B der elektronische Charakter des Systems so geändert, dass eine photochemische $2\pi + 2\pi$ -Reaktion verhindert wird. Dagegen bleibt der Charakter des fluoreszierenden Zustandes erhalten.⁷

Sowohl bei 298 K als auch zwischen 150 und 77 K wird keine signifikante Photoreaktion in verdünnter Lösung mehr registriert. Ein analoger Einfluss einer exocyclischen Doppelbindung ist im 1 - [β, β' - bis - (4 (dimethylaminophenyl) - vinyl) - cycloheptatrien, das ebenfalls keine Photoreaktion unter vergleichbaren Bedingungen mehr zeigt, sowie im 7 - [F(4 - Methoxyphenyl) - vinyl][F] - cycloheptatrien, das in (Z)-(E)-Isomerie ausweicht, festzustellen.¹⁹

An den 1,5 - Diaryl - bicyclo(3.2.0) - 3,6 - heptadienen 1D bis 6D konnte erstmals unmittelbar nachgewiesen werden, dass die Photovalenztautomerie dieser Stoffklasse reversibel ist.⁵ Durch Bestrahlung der verdünnten Lösungen dieser Isomeren mit $\lambda_{exc.} = 254$ bzw. 313 nm, also Anregung des Dimethylanilinteils im bichromophoren Bicyclus, erfolgt die Ringöffnung in einheitlicher Reaktion. Die Bestrahlungsspektren von Hin- und Rückreaktion decken sich (Abb. 2). Wegen der kleinen Quantenausbeuten der Konkurrenzreaktionen der Isomeren B bis diesen Anregungswellenlängen im Vergleich zur Cycloreversion erzielt man ein quasistationäres Gleichgewicht mit einem Umsatzgrad von ca. 0,9 gefolgt von allmählich einsetzender sigmatroper Wasserstoffverschiebung.

Während Cyclisierung und Ringöffnung als ($2\pi_s + 2\pi_a$)-pericyclische Photoreaktionen disrotatorisch begünstigt sind, ist für die thermische Cycloreversion, die erzwungenermassen ebenfalls disrotatorisch erfolgen muss, eine grosse Aktivierungsenergie zu erwarten. Dies wird durch experimentelle Befunde bestätigt.^{13,20} Nach dem schon erwähnten Modell pericyclischer Reaktionen wird jedoch durch unsymmetrische Substitution die Aktivierungsenergie sowohl für die konrotatorische als

auch für die disrotatorische Cycloreversion herabgesetzt. Danach ist es nicht überraschend, dass die Isomeren D schon bei Zimmertemperatur zum Cycloheptatrien geöffnet werden. Lage und Anzahl der isobestischen Punkte sowie Linearität und Anstieg der ED-Diagramme stimmen für die photochemisch und thermisch induzierte Cycloreversion überein.

Die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie beträgt beispielsweise für $4D \rightarrow 4B$ $10.13 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$. Die Halbwertszeiten der Bicyclen, die um 12 Stunden betragen, erschweren zwar die Isolierung dieser Isomeren, ermöglichen aber bei geeigneten Versuchsbedingungen ungestörte Untersuchung der entsprechenden Photoreaktion.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Specord- bzw. Perkin Elmer 556-Gerät gemessen. Als Lichtquelle bei den Bestrahlungsversuchen diente eine Quecksilberhochdrucklampe HBO 200 (VEB NARVA), gekoppelt mit einem Hochleistungsmonochromator Bausch & Lomb mit Spaltbreiten von maximal 2 mm (Halbwertsbreite max. 12 nm). Die Verfolgung der Photoreaktionen wurde an $2 \dots 5 \times 10^{-5}$ molaren äthanolischen Lösungen vorgenommen. Die Bestrahlungen können auch in Dioxan, Tetrahydrofuran, n-Hexan oder Diäthyläther durchgeführt werden, ohne dass sich am Ergebnis etwas ändert.

Für die Fluoreszenzuntersuchungen wurde ein MPF 2A benutzt. Die Messung der Fluoreszenzlebensdauer erfolgte nach der Methode der Einzelphotonenzählung und wurde an der MGU Moskau durchgeführt. Alle NMR-Spektren wurden mit einem Tesla BS 487 C-Gerät (80 MHz) aufgenommen.

Quantenausbeuten

Die Bestimmung der Quantenausbeute der Photoreaktion $1B \rightarrow 1D$ erfolgte mittels eines numerischen Tangentenverfahrens²¹ und nach einem modifiziertem Zimmermann-Verfahren.²² Beide Verfahren erbrachten übereinstimmende Ergebnisse. Die Quantenausbeute der Reaktion $1A \rightarrow 1B$ wurde nur nach dem numerischen Tangentenverfahren bestimmt. Zur Separation der Bestrahlungswellenlänge wurde jeweils ein Metallinterferenzfilter verwendet.

Der Anstieg A der nach dem modifizierten Zimmermann-Verfahren erhaltenen Geraden ergibt sich zu $A = 2.3026 \varphi_A^A [(e_A I_0) / (V x_D)]$ mit $\varphi_B^A =$ wahre differentielle Quantenausbeute der Photoreaktion, $e_B =$ Extinktionskoeffizient von B bei der Erregerlichtwellenlänge, $I_0 =$ Intensität des Erregerlichtes, $l =$ Küvettenlänge, $V =$ Volumen der Reaktionslösung, $x_D =$ Gleichgewichtszusammensetzung bezogen auf D. Die thermische Rückreaktion konnte unter den Messbedingungen (hohe Lichtintensität, niedrige Konzentration von 1D) vernachlässigt werden.

Der Anstieg A wurde auch als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwesenheit verschiedener Dibromäthankonzentrationen benutzt (Abb. 3). Das numerische Tangentenverfahren beinhaltet die Konstruktion einer Ausgleichsparabel 2. Ordnung ($E_m = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$) mit den gemessenen Extinktions-Zeit-Wertepaaren. Nach Kenntnis der Koeffizienten der Parabel kann man deren Anstieg zum Zeitpunkt $t = 0$ errechnen, wobei gilt:

$$a_1 = \frac{\varphi_A^A I_0 (e_A - e_B)(1 - 10^{-E_0})}{V}$$

mit $\varphi_A^A =$ wahre differentielle Quantenausbeute, $e_A - e_B =$ Differenz der Extinktionskoeffizienten von A bzw. B bei der gewählten Meslichtwellenlänge, $E_0 =$ Extinktion bei der Erregerlichtwellenlänge zum Zeitpunkt t .

Zur Untersuchung der Photosensibilisierung wurden Lösungen von 3B in Cyclohexan bzw. Äthanol mit Konzentrationen zwischen 0.3 und $5 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ bei Anwesenheit von entsprechenden Sensibilisatoren (C_N -Methacrylon in Cyclohexan: $3 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$, $C_{Anthracen}$ in Äthanol: $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$, $C_{Xanthon}$ in Äthanol: 10^{-3} mol^{-1}) mit Licht der Wellenlänge 390 bzw. 350 nm bestrahlt.

Bei diesen Wellenlängen wird der Hauptteil des einfallenden Lichtes vom Sensibilisator aufgenommen. Die Geschwindigkeit der beobachteten Photoreaktion wurde UV-spektroskopisch mittels der Tangentenmethode ermittelt und nach Korrektur des inneren Filtereffektes durch den Sensibilisator mit der Geschwindigkeit der unter gleichen Bedingungen untersuchten Substratlösung ohne Sensibilisator verglichen. Daraus ergibt sich, dass durch das vom Sensibilisator aufgenommene Licht kein Beitrag zur Photoreaktion geliefert wird.

Die Versuche mit Xanthon und Anthrachinon werden auch mit $\lambda_{\text{max.}} = 254$ bzw. 313 nm durchgeführt. Dabei konnte nach einstündiger Bestrahlung keine Extinktionsabnahme bei 365 nm registriert werden. Die Messung der Aktivierungsenergie wurde am frisch durch Bestrahlung hergestellten Lösungen von 4D in Äthanol durchgeführt. Die thermische Entstehung von 4B wurde am Aufbau der Extinktion bei 365 nm bei verschiedenen Temperaturen in abgeschmolzenen Küvetten verfolgt. Die Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgte nach.²³

Darstellung der Verbindungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1 - (4 - Dimethylaminophenyl) - 4 - aryl - cycloheptatriene (1B bis 7B). 2×10^{-3} -molare Lösungen (800 ml) der Cycloheptatriene 1A bis 7A²⁴ in Dioxan werden in einem offenen Gefäß unter Rühren mit zwei Quecksilberniederdrucklampen HNU 6 (VEB NARVA) die in Tabelle 1 angegebene Zeit bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert umkristallisiert. Im Fall 1B erfolgt die Reinigung des anfallenden Öls durch Säulenchromatographie mit Benzol an Al_2O_3 .

1 - (4 - Dimethylaminophenyl) - 5 - phenyl - bicyclo(3.2.0) - 3,6-heptadien (1D). 50 mg 1B werden in 250 ml Äther unter Stickstoffspülung mit einem Quecksilbermitteldruckbrenner und Kühlung mit Eis/Kochsalz 20 Min. bestrahlt. Als Filterlösung wurde dabei CuSO_4 (250 g/l) benutzt. Der Verlauf der Bestrahlung wurde nach entsprechender Verdünnung UV-spektroskopisch verfolgt und abgebrochen, als die Absorptionsbande von 1B vollständig abgebaut war. Bei 0° wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt und der entstandene farblose Feststoff ohne weitere Reinigung mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und sofort bei -15° NMR-spektroskopisch vermessen. NMR (δ):²⁵ 2.74, 8H (CH_2 und CH); 5.93, 2H (Cyclopenten); 6.18 und 6.29, 2H (Cyclobuten). Lässt man die Probe im NMR-Röhrchen erwärmen, erscheinen nach und nach wieder die Signale von 1B.

In einem anderen Ansatz erhielten wir durch Zugabe von einigen Tropfen 40% iger HBF_4 ein thermisch stabiles Hydrofluorborat von 1D, Fp. 260°. NMR (δ): 2.8, 2H (CH_2); 3.06, 6H (CH_3); 6.0, 2H (Cyclopenten); 6.6 und 6.75 (dd), 2H ($J = 3$ Hz), (Cyclobuten).

1 - [β,β - Bis - (4 - dimethylaminophenyl) - vinyl] - cycloheptatrien. 1.25 g des entsprechenden 7-Isomeren²⁵ in 800 ml Äthanol werden mit zwei Quecksilberniederdruckbrennern unter spektroskopischer Verfolgung des Reaktionsverlaufs 90 Min. bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt an Al_2O_3 mit Benzol als Laufmittel chromato-

graphiert. Aus Methanol kristallisieren gelbe Nadeln (0.25 g, 20%), Fp. 100°. UV: λ_{max} (Äthanol) 380 nm; NMR (δ): 2.1 (d) 2H, 5.0 (m) 1H, 6.1 (m) 2H.

Die Synthese des 7 - (4 - Methoxyphenyl) - vinyl - cycloheptatriens erfolgte nach Lit.²⁵

1 - (4 - Trimethylammoniumphenyl) - 4 - phenyl - cycloheptatrien-hydrogensulfat. 0.5 g 1A werden in 2.5 ml Acetonitril mit 1 g Dimethylsulfat in 5 ml Acetonitril versetzt. Die Lösung wird 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Anschliessend wird ein graublauer Niederschlag abfiltriert, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Aus. 0.25 g (44%), farblose Nadeln, Fp. 230°.

LITERATUR

- ¹L. B. Jones und V. K. Jones, *Fortsch. Chem. Forsch.* 13, 307 (1969).
- ²A. P. ter Borg, E. Razenberg und H. Kloosterziel, *Chem. Commun.* 1210 (1967).
- ³A. R. Brember, A. A. Gorman, R. L. Leyland und J. B. Sheridan, *Tetrahedron Letters* 2511 (1970).
- ⁴W. Abraham, E. Henke und D. Kreysig, *Ibid.* 345 (1978).
- ⁵W. Abraham, K. Buck und D. Kreysig, *Ibid.* 4109 (1978).
- ⁶N. D. Epitotis, *Angew. Chem.* 86, 825 (1974).
- ⁷W. Abraham, Ch. Csongár und D. Kreysig, *Z. Phys. Chem.* (Leipzig), im Druck.
- ⁸T. Tezuka und O. Kikuchi, *Tetrahedron Letters* 1125 (1976).
- ⁹W. Th. A. M. van der Lugt und L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6042 (1969).
- ¹⁰D. Grimbert, G. Segal und A. Devaquet, *Ibid.* 97, 6629 (1975).
- ¹¹W. Gerhartz, R. D. Poshusta und J. Michl, *Ibid.* 98, 6427 (1976).
- ¹²A. R. Brember, A. A. Gorman und J. B. Sheridan, *Tetrahedron Letters* 475 (1973).
- ¹³G. W. Borden, O. L. Chapman, R. Swindell und T. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2979 (1967).
- ¹⁴J. B. Birks, *Photochem. and Photobiol.* 24, 287 (1976).
- ¹⁵J. Michl, *Topics Curr. Chem.* 46, 1 (1974).
- ¹⁶T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, *Tetrahedron Letters* 3581 (1967).
- ¹⁷W. Abraham, K. Buck, Ch. Csongár und D. Kreysig, *J. prakt. Chem.* 321, 117 (1979).
- ¹⁸V. C. Freestone und A. A. Gorman, *Tetrahedron Letters* 3389 (1977).
- ¹⁹W. Abraham und J. Juraschek, unveröffentlicht.
- ²⁰T. Toda, M. Nitta und T. Mukai, *Tetrahedron Letters* 4401 (1969).
- ²¹H. Otto, Persönliche Mitteilung.
- ²²J. Blanc, *J. phys. Chem.* 74, 4037 (1970).
- ²³E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.* 473, 2371 (1960).
- ²⁴W. Abraham, K. Buck, S. Neubert und D. Kreysig, *Z. Chem.* 19, 97 (1979).
- ²⁵Ch. Jutz und F. Voithenleitner, *Chem. Ber.* 97, 1118 (1967).