

Decarboxylierungsprodukt und Diphenylether untereinander ähnlich und von denen der Phenylphenole verschieden sind. Sie ordnen daher dem Fragment aus Diphenylcarbonat die Struktur eines Diphenylether-Ions zu. Der Befund wird allerdings relativiert durch die Feststellung, daß die Spektren der isomeren Phenylphenole untereinander identisch seien.

Unsere LS-CA-Spektren für das Fragment aus Diphenylcarbonat, für Diphenylether sowie für zwei isomere Phenylphenole sind in Abbildung 1 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit den Befunden in ^[4] sind die Spektren des Decarboxylierungsproduktes (a) und des Diphenylethers (b) praktisch identisch und sprechen für gleiche Strukturen. Unterschiede in der inneren Energie der zerfallenden Ionen scheinen unter CA-Bedingungen wenigstens in diesem Fall den Erwartungen entsprechend keine wesentliche Rolle zu spielen. Die Spektren (c) und (d) der isomeren Phenylphenole sind auch hier von (a) und (b) verschieden, aber im Gegensatz zu den Befunden der DADI-Analyse^[4] untereinander keineswegs identisch. Die deutlichen Unterschiede sind durchaus geeignet, als Grundlage für eine Beurteilung von Strukturidentitäten zu dienen. Dieser Gegensatz zwischen den LS-CA- und DADI-CA-Resultaten zwingt zu dem Schluß, daß die Moleküle der isomeren Phenylphenole in der Zeit, die sie zur Erreichung des weiter entfernten Stoßraumes für die DADI-Messung brauchen, quantitativ zu einer gemeinsamen Struktur isomerisieren können.

Das Verfahren ist auch auf andere Arten der Analyse, z. B. gekoppelte Änderung von Sektorfeld und Magnetfeld, übertragbar und für eine weitere Verschiebung des Zeitfensters, etwa durch Kombination mit Felddesorption, geeignet.

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 615]

CAS-Registry-Nummern:

Diphenylcarbonat: 102-09-0 / Diphenylether: 101-84-8 /
o-Phenylphenol: 90-43-7 / p-Phenylphenol: 92-69-3.

- [1] K. Levens, H. Schwarz, Angew. Chem. 88, 589 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 509 (1976).
- [2] U. P. Schlunegger, Angew. Chem. 87, 731 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 679 (1975).
- [3] A. F. Wesion, K. R. Jennings, S. Evans, R. M. Elliott, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 20, 317 (1976).
- [4] F. W. McLafferty, K. Levens, Org. Mass Spectrom. 8, 335 (1974).

Photochromie von Rhodaminderivaten^[**]

Von Karl-Heinz Knauer und Rolf Gleiter^[*]

Die Anwendung photochromer Verbindungen z. B. als Lichtschalter oder in der Datentechnik hängt von der Reversibilität und Größe des photochromen Effekts ab^[1].

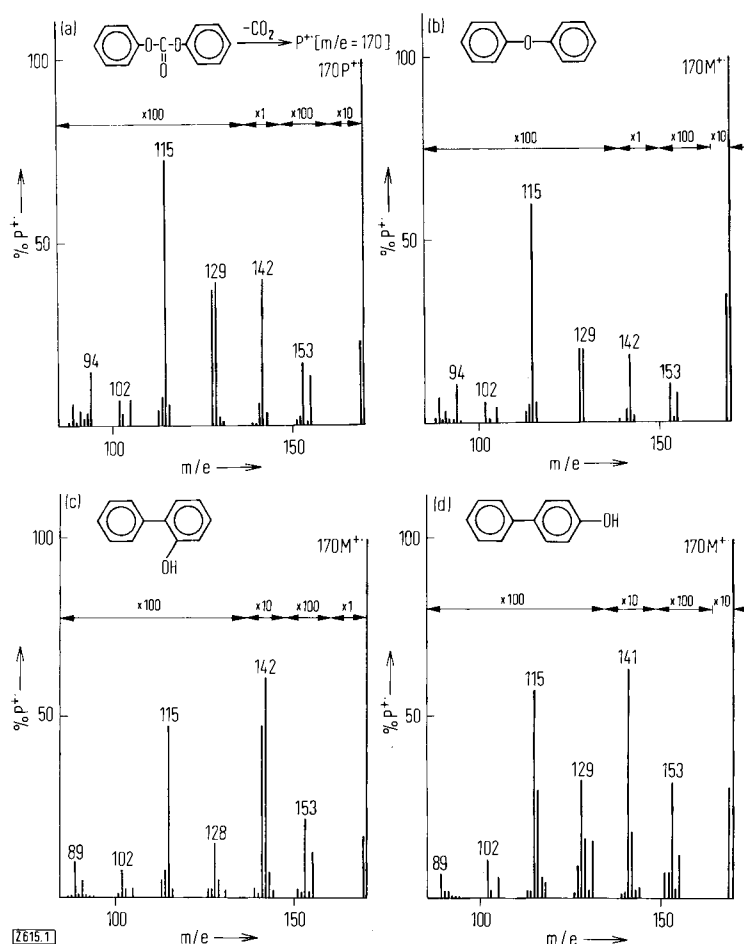


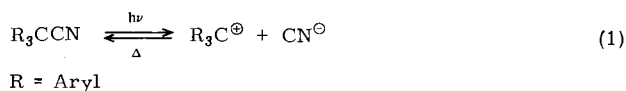
Abb. 1. Stoßaktivierungsspektren von $m/e = 170$ aus Diphenylcarbonat (a), Diphenylether (b), o-Phenylphenol (c) und p-Phenylphenol (d). Es handelt sich um reine CA-Spektren, unimolekulare Anteile wurden durch Subtraktion eliminiert.

nen. Offenbar liefert die Verschiebung des Zeitfensters für die Beobachtung stoßinduzierter Reaktionen nach kürzeren Zeiten hin zusätzliche Informationen über den zeitlichen Ablauf vorgelagerter Ionenprozesse.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. K.-H. Knauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

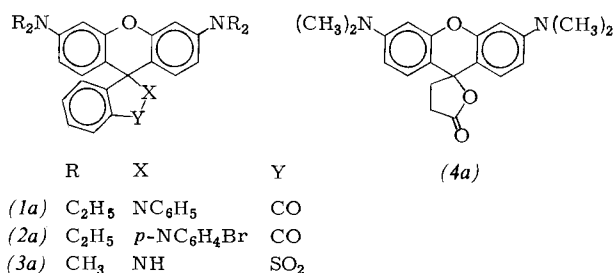
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Triarylmethylcyanide („Leukonitrile“) zeigen zwar einen großen photochromen Effekt^[2], die photoinduzierte Reaktion ist aber nicht streng reversibel, da das Cyanid-Ion durch Lösungsmittel ersetzt werden kann.



Dieser entscheidende Nachteil ist bei Triarylmethanderivaten, deren Leukoform als Spiroverbindung vorliegt, aus geometrischen Gründen ausgeschlossen.

Blitzlichtphotolyse der farblosen Lösungen solcher Rhodaminderivate (1a) bis (4a)^[3] [(1a) in CH₃CN: λ_{\max} = 314 (log ϵ = 4.11), 274 (4.52), 239 (4.74) nm] in protonischen und aprotischen Lösungsmitteln zwischen 10 und 60°C zeigt einen Transienten mit einem Maximum bei λ = 558 nm für (1a) sowie (2a), 545 nm für (3a) und 542 nm für (4a).



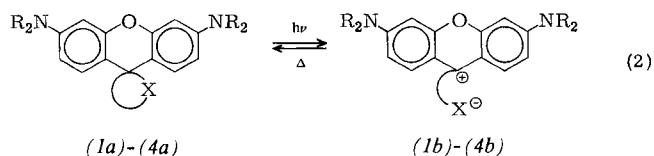
Das Absorptionsspektrum des Photoprodukts von (1a) ist mit dem des entsprechenden Zwitterions (1b), das man in saurer Lösung erhält, identisch.

Die Aktivierungsparameter (Tabelle 1) für die thermische Rückreaktion des Photoprodukts von (1a) sind denen des Malachitgrüns^[4] sehr ähnlich.

Tabelle 1. Kinetische Daten für die thermische Rückreaktion (1b) → (1a).

| Lösungsmittel | $k_{25^\circ\text{C}}$ [s ⁻¹] | E^\ddagger [kcal·mol ⁻¹] | $\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹] | $\Delta S_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ [cal·mol ⁻¹ K ⁻¹] |
|---------------|---|--|--|---|
| Ethanol | 1.01 | 10.35 | 16.07 | -21.16 |
| Acetonitril | $2.33 \cdot 10^{-3}$ | 13.89 | 21.05 | -25.97 |

Aus diesen Befunden schließen wir auf folgenden Reaktionsablauf:



Die Halbwertszeiten für die thermische Rückreaktion sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Halbwertszeiten für die thermische Rückreaktion (2).

| Verbindung | Lösungsmittel | T [°C] | $\tau_{1/2}$ [s] |
|------------|---------------|--------|------------------|
| (1b) | Acetonitril | 25 | 297 |
| (1b) | Ethanol | 25 | 0.067 |
| (2b) | Acetonitril | 29 | 317 |
| (3b) | Acetonitril | 25 | 1.7 |
| (4b) | Ethanol | 25 | 5.6 |

Die relative Quantenausbeute von (1a) → (1b) ist unabhängig von der Sauerstoffkonzentration, aber abhängig vom

Lösungsmittel: $\Phi_{\text{rel}} = 1.0$ (Dioxan), 0.88 (*n*-Butyronitril), 0.47 (Acetonitril) und 0.06 (Ethanol). Eine ähnliche Solvensabhängigkeit wird für die Fluoreszenzquantenausbeute von (1a) gefunden. Die Phosphoreszenzquantenausbeute ist dagegen unabhängig vom Lösungsmittel.

Wir schließen daraus, daß die Photoreaktion (2) aus dem Singulettzustand (S₁) erfolgt. Im S₁-Zustand ist die C–X-Bindung wesentlich schwächer als im S₀- und T₁-Zustand^[5].

Eingegangen am 10. Dezember 1976 [Z 625]

- [1] R. C. Bertelson in G. H. Brown: Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] A. H. Sporer, Trans. Faraday Soc. 57, 983 (1961); M. L. Herz, J. Am. Chem. Soc. 97, 6777 (1975).
- [3] Farbwerke Hoechst AG, DRP 80153 (1893); S. Dutt, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 125, 2524 (1924).
- [4] M. L. Herz, D. Feldman, E. M. Healy, J. Org. Chem. 41, 221 (1976).
- [5] G. Porter in S. Claesson: Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics. Almqvist and Wiksell, Stockholm 1967.

Cyclodepsipeptid-Synthese durch Cyclooligomerisierung^[**]

Von Manfred Rothe und Wolfgang Kreiß^[*]

Gemeinsames Merkmal vieler biologisch aktiver Cyclodepsipeptide ist ihre periodische Struktur. Als Syntheseprinzip scheint hier die Cyclooligomerisierung des Grundbausteins^[1, 2] aussichtsreich, da die aufwendige Darstellung offenkettiger Vorstufen sich dann auf Untereinheiten beschränkt.

Wir untersuchten die lösungsmittelabhängige Bildung von Ringhomologen des Valinomycins. Zur Cyclooligomerisierung wendeten wir die Phosphitmethode^[3] an.

Als lineare Untereinheiten dienten die Valinomycin-Partialsequenzen H(Val-D-Hyv-D-Val-Lac)_nOH^[4], n = 1, 2, sowie die vollständige Sequenz mit n = 3. Die hohe Lipophilie dieser

Vorstufen gestattete neben dem üblichen Reaktionsmedium Diethylphosphit die Anwendung unpolarer Lösungsmittel. Für das Tetradepeptid (n = 1) war gelchromatographisch Cyclooligomerisierung bis zum Heptamer (m = 7, 84 Ringatome) nachzuweisen. Das Octadepeptid (n = 2) lieferte neben cyclischem Monomer Di- und Trimerisierungsprodukt (m = 4 bzw. 6, 48 bzw. 72 Ringglieder), während das Dodecadepeptid (n = 3) ausschließlich cyclisches Monomer (Valinomycin, m = 3) ergab. Ein deutlicher Einfluß der Lösungsmittelpolarität zeigte sich in den Mengenverhältnissen der erhaltenen Ringhomologen (Tabelle 1).

Beide Partialsequenzen (n = 1, 2) ergaben im unpolaren Reaktionsmedium Toluol größere Anteile der makrocyclischen Oligomere. Besonders auffällig ist die starke Abnahme des intramolekularen Ringschlusses beim Tetradepeptid in Toluol. Als Ursachen können Kettenversteifung der linearen Monomere infolge höherer Solvatisierung sowie zunehmende

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. W. Kreiß
Lehrstuhl Organische Chemie II der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Cyclische Peptide, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. – 22. Mitteilung: M. Rothe, D. Mülhhausen, Angew. Chem. 88, 338 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 307 (1976).