

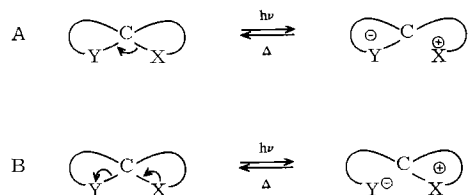
- [5] N. Rösch, V. H. Smith, M. H. Whangbo, Inorg. Chem. 15, 1768 (1976) und zit. Lit.
 [6] Bei -160°C ; Raumgruppe $P2_12_1$, $a=814.6(5)$, $b=856.0(5)$, $c=563.3(4)$ pm, $Z=4$.
 [7] Als Ergänzung der Elektronenbeugungsmessung wird die Verbindung zur Zeit durch Mikrowellenspektroskopie von W. Zeil und H. Krämer untersucht.
 [8] H. M. Frey, J. Am. Chem. Soc. 82, 3947 (1960).

1,8a-Dihydroindolizine als Komponenten neuer photochromer Systeme

Von G. Hauck und Heinz Dürr^[*]

Photochrome Systeme beanspruchen in neuester Zeit großes Interesse. Die lichtinduzierte Bildung farbiger Produkte kann in der silberfreien Photographie (u. a. „microimaging systems“), zur Erzeugung lichtfilternder getönten Gläser oder in der Daten-Display-Technik (z. B. in Computern)^[1] genutzt werden. Aktuell ist die Anwendung reversibel reagierender photochromer Substanzen als potentielle Solarenergiespeicher^[2].

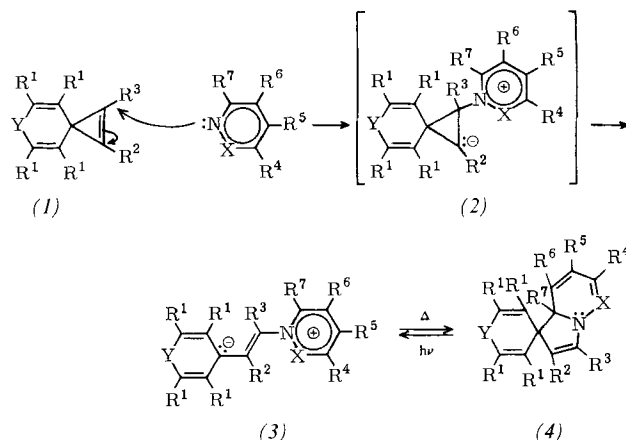
Wir beschreiben ein neuartiges photochromes System auf der Basis von 1,8a-Dihydroindolizinen (Schema 1, Typ A), dessen Photochromie auf der Heterolyse einer Bindung beruht^[1]. Der wesentliche Unterschied von A zu den photochromen Spiropyranen und auch Rhodamin-Derivaten^[3] (Typ B) ist aus Schema 1 ersichtlich.



Schema 1. Vergleich der photochromen Systeme vom Typ A (1,8a-Dihydroindolizine) und vom Typ B (Spiropyrane oder Rhodamin-Derivate). X = Elektronendonator, Y = Elektronenakzeptor.

Zur Synthese der photochromen 1,8a-Dihydroindolizine (4) setzten wir Cyclopropene (1)^[4] mit N-Heterocyclen in

etherischer Lösung bei Raumtemperatur um. Dabei entstanden in meist quantitativer Ausbeute farblose bis gelbe^[5] 1:1-Addukte, denen aufgrund ¹H-NMR-, IR-, UV- und massenspektroskopischer Daten die Struktur von 1,8a-Dihydroindolizinen (4) (Tabelle 1) zugeordnet wurde^[6], einer bisher wegen vermeintlicher Instabilität nur wenig beachteten Verbindungsklasse^[7]. Die Synthese von (4) führt über die Zwischenstufe (2) und die tiefgefärbte zwitterionische Zwischenstufe (3). Nur in wenigen Fällen (siehe Tabelle 1) konnte (3) isoliert werden, da es spontan zu (4) reagiert. Die Betaine (3) wurden durch Säurezugabe entfärbt, eine Reaktion, die mit Basen reversibel ist.



Wie die Beispiele (3g, f) \rightarrow (4g, f) zeigen, erfolgt die Cyclisierung regiospezifisch. Die alternative Möglichkeit zum Ringschluß kann aber erzwungen werden, wenn durch Benzoanellierung eine Position blockiert ist. Dies konnte durch Synthese des an C-8a methylierten Benzoderivats (4i) bewiesen werden. Die thermische Rückreaktion (3) \rightarrow (4) ist erster Ordnung, wobei die Geschwindigkeitskonstante k von der Polarität des Lösungsmittels (vgl. Tabelle 1) sowie von mesomeren und induktiven Effekten der Substituenten abhängt.

Besonders nachhaltig macht sich die Destabilisierung der positiven Ladung durch anellierte Benzolringe in (3) be-

Tabelle 1. Daten der Betaine (3) und der 1,8a-Dihydroindolizine (4), $R^3 = R^3 = \text{CO}_2\text{CH}_3$. Von den Betainen konnten (3f) und (3k) isoliert werden.

Y	R ¹	X	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Fp [°C]	(4) Ausb. [%]	λ_{max} [nm] (ϵ)	(3) λ_{max} [nm] (CHCl ₃)	k (20 °C) [s ⁻¹] (CHCl ₃)
[a]											
a	—	CH=CH	CH	H	H	H	135	63	384 (10500)	586	4.88×10^{-3}
b	—	CH=CH	CD	D	D	D	138	73	383	586	3.4×10^{-3}
c	—	CH=CH	CH	H	OCH ₃	H	145–147	73	376 (7730)	552	11.0×10^{-3}
d	H, H	CH=CH	CH	H	CH=CH	CH=CH	162	52	385 (13380)	572	1.2×10^{-5}
e	—	CH=CH	CH	H	CH=CH	CH=CH	162	78	378 (14390)	600	40 [b]
f	—	CH=CH	CCH ₃	H	H	H	130	31	383 (11100)	570	2.21×10^{-3}
g	—	CH=CH	N	H	H	H	146	74	389 (9480)	505	14×10^{-3}
h	—	CH=CH	C CH=CH	CH=CH	H	H	192	84	360 (15400)	724	2.7 [b]
i	—	CH=CH	C CH=CH	CH=CH	H	CH ₃	236	40	363 (12250)	726	0.1 [b]
j [d]	—	CH=CH	CH	H	H	H	184	12	376 (10600)	694	832 [b]
k	—	Ph	CH	H	H	H	194	89	392 (11300)	629	27.7 [b, c]
l	C=O	CH=CH	CH	H	H	H	183	61	388 (8260)		

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] Blitzphotolytisch bestimmt von Dr. Hermann, Mülheim/Ruhr. [c] Cyclisierung in zwei Teilschritten; der angegebene Wert bezieht sich auf den schnellen Schritt, der weder nach der 1. noch nach der 2. Ordnung verläuft. [d] $R^3 = \text{H}$.

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. G. Hauck
 Institut für Organische Chemie der Universität
 D-6600 Saarbrücken

merkbar. Aber auch mangelnde Stabilisierung des Carbanions durch Wegfall eines Elektronenacceptorsubstituenten führt zu einer drastischen Verminderung der Geschwindig-

keitskonstante k . Die langwelligen Absorptionsmaxima von (3) zeigen auffallend starke Hypsochromie (Tabelle 1), ein Hinweis dafür, daß ein intramolekularer Ladungsübergang – wie er bei den vinylogenen Pyridinium-cyclopentadieniden beobachtet wird^[8] – die Farbe der Betaine (3) hervorruft. Die Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierung (3a) → (4a) betragen in Benzol: $\Delta G^\ddagger = 6.3$ kcal/mol, $E_A = 15.9$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -32$ cal K⁻¹ mol⁻¹ (UV-spektroskopisch bestimmt).

Auch die durch Hydrierung von (4) zugänglichen 1,2,3,8a-Tetrahydroindolizine sind – wenn auch in geringerem Maße als (4) – photochrom^[9].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4c): Zu einer Suspension von 1.47 g (4.80 mmol) Spiro[cyclopropen-1,9'-fluoren]-2,3-dicarbonsäuredimethylester in 40 ml wasserfreiem Diethylether werden unter Rühren bei Raumtemperatur und Lichtausschluß 0.52 g (4.80 mmol) 4-Methoxypyridin gegeben. Nach 24 h wird ein Teil des Solvens abgezogen, wobei sich unter Abkühlung der Lösung hellgelbe Kristalle abzuscheiden beginnen, die abgesaugt und mit vorgekühltem Ether nachgewaschen werden; Ausbeute 1.74 g. IR: 1740 und 1700 (C=O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.10$ (s, 3H, OCH₃), 3.27, 4.00 (s, je 3H, CO₂CH₃), 3.35 (mc, 8-H), 5.08 (dd, $J_{6,5} = 8$ Hz, 6-H), 5.63 (s, 8a-H), 6.49 (d, $J_{5,6} = 8$ Hz, 5-H), 7.3–7.9 (8 arom. H); MS: $m/e = 415$ (M^+), 356 ($M^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

Eingegangen am 27. August 1979 [Z 342]

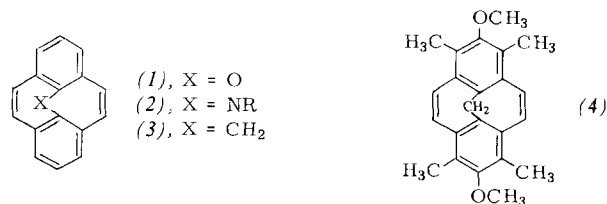
- [1] G. H. Brown in: Photochromism, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] T. Laird, Chem. Ind. (London) 1978, 186.
- [3] K.-H. Knauer, R. Gleiter, Angew. Chem. 89, 116 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 113 (1977).
- [4] H. Dürr, B. Ruge, Angew. Chem. 84, 215 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 225 (1972); L. Schrader, Chem. Ber. 104, 941 (1971); G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667; H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 3097 (1967).
- [5] Bei Verkürzung des Chromophors durch Benzoanellierung entstehen farblose 1,8a-Dihydroindolizine; vgl. λ_{max} von (4h) und (4j).
- [6] M. L. Deem, Synthesis 1972, 675.
- [7] E. Pohjola, Tetrahedron Lett. 1972, 2585; N. S. Basketter, A. O. Plunkett, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 594; E. Winterfeldt, Chem. Ber. 98, 3537 (1965).
- [8] E. M. Kosower, B. G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc. 81, 856 (1959).
- [9] H. Dürr, K.-D. Zils, G. Hauck, noch unveröffentlicht.

8,16-Methano[2.2]metacyclophan-1,9-dien; ein Valenzisomer von 10b,10c-Methano-*cis*-10b,10c-dihydropyren^[**]

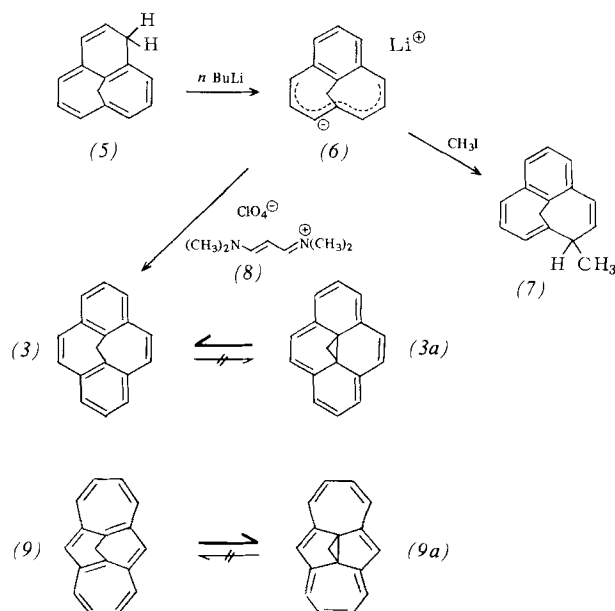
Von Kazuhiro Nakasuji, Masanori Katada und Ichiro Murata^[*]

trans-10b,10c-Dihydropyrene und ihre Photoisomerisierung zu den valenzisomeren Metacyclophanen sind viel beachtet worden^[2]. Im System *cis*-10b,10c-Dihydropyrene/Metacyclophane waren dagegen nur die überbrückten und/oder hochsubstituierten Derivate (1)^[3a], (2)^[3b] und (4)^[3c] bekannt. Wir berichten über die Synthese des methano-über-

brückten [2.2]Metacyclophan-1,9-diens (3), eines Valenzisomers von 10b,10c-Methano-*cis*-10b,10c-dihydropyren (3a).



10,11-Homophenalen (5) reagiert leicht mit *n*-Butyllithium/Methyliodid über das Anion (6) zum methylierten Kohlenwasserstoff (7)^[1]. Demnach konnte erwartet werden, daß sich an (5) in Analogie zur Bildung von Pyren aus Phenalen nach Jutz^[4] ein sechsgliedriger Ring anellieren läßt. Dies war in der Tat der Fall. Durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten *n*-Butyllithium zu einer Lösung von (5) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid entstand eine tiefgrüne Lösung des Anions (6), die bei –55 °C mit Dimethyl(3-dimethylaminopropenyliden)ammoniumperchlorat (8)^[5] umgesetzt wurde (0.5 h). Das erhaltene Fulven wurde nicht isoliert, sondern nach Austausch des Solvens gegen Chinolin durch 12 h Erhitzen auf 170 °C zu (3) cyclisiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Al₂O₃, Hexan) wurden 35% (3) als farblose Nadeln vom Fp = 140 °C (geschlossene Kapillare) erhalten^[6]. Die Strukturzuordnung wird durch das ¹H-NMR-Spektrum gestützt [$\delta = 2.53$ (2H), 7.29 (4H), 6.83 (A-Teil eines AB₂-Systems), 7.30 (B-Teil, $J_{AB} = 8.7$ Hz)]. Das UV-Spektrum ist den Spektren von (1)^[3a] und (2)^[3b] sehr ähnlich [λ_{max} (Cyclohexan) = 223 ($\epsilon = 28\,800$), 236 (27 400), 246 (28 200), 305 nm (14 700)]. Im Massenspektrum [$m/e = 216$ (M^+ , 100%), 215 ($M^+ - \text{H}$, 75%)] ist (sehr schwach) auch die Abspaltung der Methanobrücke zu erkennen [$m/e = 202$ ($M^+ - \text{CH}_2$, 3%)]. Aus allen diesen Spektraldaten geht hervor, daß von den Valenzisomeren (3) und (3a) bei Raumtemperatur nur das Metacyclophan (3) existiert.



Im Gegensatz zu (3) liegt der von Vogel synthetisierte isomere Kohlenwasserstoff nur als Cyclopropandiylden[14]anulen (9a) mit 14 π -Perimeter und nicht als Cyclophan (9) vor^[7].

Beim Erhitzen im Quarzrohr (500 °C/4 Torr/0.5 h) wandelt sich (3) quantitativ in 1-Methylpyren (10) um, farblose

[*] Dr. K. Nakasuji, M. Katada, Prof. Dr. I. Murata [⁺]
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Chemie des Phenalenium-Systems, 28. Mitteilung. – 27. Mitteilung: [1].