

Tabelle 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Phthalazin-Derivate **5a–e**, wenn nicht anders angegeben: in CDCl_3 , 100 MHz-NMR-Gerät.

- 5a:** ^1H -NMR: $\delta = 8.19$ (mc, 2 H; Aryl-H), 8.38 (mc, 2 H; Aryl-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 121.5$ (q, $^1J_{\text{CF}} = 277$ Hz; CF₃), 124.0 (m), 124.6 (dq, $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz, 134.7 (dd), 150.0 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz)
- 5b:** ^1H -NMR: $\delta = 2.75$ (s, 3 H; CH₃), 8.00 (d, 1 H, $^3J = 8.7$ Hz; Aryl-H), 8.15 (br s, 1 H; Aryl-H), 8.32 (br d, 1 H, $^3J = 8.7$ Hz; Aryl-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 22.7$ (q), 121.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 277$ Hz), 122.3 (m), 123.4 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 124.3 (dm), 124.4 (m), 136.7 (dm), 146.3 (m), 149.5 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz), 149.7 (q, $^2J_{\text{CF}} = 34$ Hz)
- 5c:** ^1H -NMR: $\delta = 4.08$ (s, 3 H; OCH₃), 7.55 (br s, 1 H; Aryl-H), 7.66 (dd, 1 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz; Aryl-H), 8.31 (dq, 1 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^5J_{\text{FH}} = 1.7$ Hz; Aryl-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 56.1$ (q), 102.6 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 119.4 (m), 122.4 (q, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 122.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 126.5 (m), 126.5 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 126.9 (m), 139.1 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 149.1 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 163.7 (m)
- 5d:** ^1H -NMR: $\delta = 3.24$ (s, 6 H; N(CH₃)₂), 7.11 (m, 1 H; Aryl-H), 7.50 (dd, 1 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz; Aryl-H), 8.13 (dq, 1 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^5J_{\text{FH}} = 1.7$ Hz; Aryl-H). – ^{13}C -NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 40.2$ (q), 99.5 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3.3$ Hz), 116.3 (m), 123.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 123.3 (q, $^1J_{\text{CF}} = 276$ Hz), 123.6 (dm), 126.2 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz), 127.1 (s), 148.4 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 148.8 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 154.3 (m)
- 5e:** ^1H -NMR (400 MHz): $\delta = 2.69$ (s, 3 H; SCH₃), 7.91 (mc, 1 H; Aryl-H), 7.93 (dd, 1 H, $^3J = 9.0$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz; Aryl-H), 8.22 (dm, 1 H, $^3J = 9.0$ Hz; Aryl-H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 14.5$ (q), 116.4 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 121.2 (m), 121.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 121.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 275$ Hz), 124.0 (dm, $^4J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 124.5 (m), 132.9 (dm), 148.2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 148.4 (q, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 150.2 (m)

Cycloadditionen bisher kaum genutzt wurde^[1,11]. Mit **1** entsteht aus **8** das Benzophthalazin **9**, aus **10** das Naphthophthalazin **11**. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen **5**, **9** und **11** sind in Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Befunden (^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren; siehe auch Tabelle 2).

Eingegangen am 29. September 1986,
veränderte Fassung am 7. Januar 1987 [Z 1940]

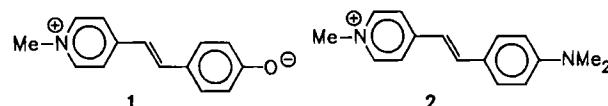
- [1] Übersichten: J. Sauer, *Angew. Chem.* **78** (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 211; H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, Thieme, Stuttgart 1972; T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 165; J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; neuere Arbeiten: A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **92** (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 389; J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* **94** (1982) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 469; K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* **117** (1984) 474; K. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1985**, 1681.
- [2] Zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion von Allencarboxaniliden siehe G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1473; L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1953.
- [3] Unter dem extrem hohen Druck von 10 kbar und bei 220–240 °C reagiert Benzol mit Hexachlorcyclopentadien zweimal als Dienophil: W. Jarre, D. Bieniek, F. Korte, *Angew. Chem.* **87** (1975) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 181.
- [4] G. Seitz, T. Kämpchen, W. Overheu, U. Martin, *Chem. Ztg.* **105** (1981) 342; K. Saito, Y. Omura, E. Maekawa, P. G. Gassman, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2573.
- [5] Prof. Dr. J. Sauer (Universität Regensburg), persönliche Mitteilung.
- [6] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80** (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 321.

- [7] Anwendung des Reaktionsprinzips: J. Sauer, G. Heinrichs, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4980; J. Sauer, A. Mielert, D. Lang, D. Peter, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1435.
- [8] Beispielsweise wurde bei der Umsetzung von **1** mit **2c** neben **5c** in geringer Ausbeute (<2%) auch **5a** isoliert. **5a** entsteht vermutlich durch [4+2]-Cycloaddition von **1** an die Positionen 1 und 2 von **2c** und anschließende Eliminierung von Stickstoff und Methanol. Neben **5a** lassen sich auch noch Spuren (<1%) von *E*-1,2-Bis[3,6-bis(trifluormethyl)pyridazin-4-yl]ethen gewinnen (vgl. dazu [4]).
- [9] Übersicht: I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976, Kap. 4, S. 86 ff bzw. *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979, Kap. 4, S. 133 ff, zit. Lit.
- [10] Dr. A. Heidenreich, Prof. Dr. A. Schweig (Universität Marburg), persönliche Mitteilung.
- [11] G. Seitz, R. Mohr, W. Overheu, R. Altmann, M. Nagel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 890.

Photoisomerisierung von Stilbazolium-Farbstoffen, Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften**

Von George L. Gaines, Jr.*

Organische Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften finden derzeit viel Interesse^[1,2]. Die größten Werte von β , der molekularen Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung, sind für die verwandten Stilbazolium-Chromophore **1** und **2** (und deren Derivate mit *n*-Alkylgruppen



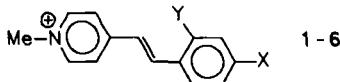
statt der Methylgruppe am Pyridinium-Stickstoffatom) mitgeteilt worden^[2,3]. Sowohl die nichtlineare Antwortfunktion als auch die Lage der Absorptionsbande (die für Transparenz und Effizienz maßgeblich ist) werden durch die Substituenten der Chromophore beeinflusst^[4]. Es sind mehrere Stilbazolium-Farbstoffe mit anderen Substituenten hergestellt worden; bei den meisten dieser Verbindungen ist die *trans*→*cis*-Photoisomerisierung leicht möglich^[5]. Protoniertes **1** (1H^\oplus) wird bei Bestrahlung ebenfalls weitgehend isomerisiert, während **1** photostabil zu sein scheint^[6]. In neutraler Lösung ist die Quantenausbeute der Photoisomerisierung von **2** ebenfalls sehr klein, und im photostationären Zustand liegt nur sehr wenig *cis*-Isomer vor^[7]. Im folgenden wird über einige substituierte Methylstilbazoliumiodide und deren Neigung zur Photoisomerisierung berichtet; durch diese Beobachtungen lässt sich die Photostabilität von **1** und **2** erklären.

Die *N*-Methylverbindungen **1–6** (Tabelle 1) wurden durch Kondensation von *N,N*-Dimethylpyridiniumiodid mit substituierten Benzaldehyden nach Phillips^[8] synthetisiert. Die protonierbaren Verbindungen **1**, **2** und **6** haben pH-abhängige Spektren (Abb. 1); aus den Spektren in wässrigen Pufferlösungen wurden die pK_a -Werte zu 8.54 (1H^\oplus), 3.53 (2H^\oplus) und 8.15 (6H^\oplus) bestimmt. Je stärker der Elektronendonatorcharakter des (der) Substituenten ist, desto stärker rotverschoben ist die längstwellige Absorp-

[*] Dr. G. L. Gaines, Jr.
General Electric Corporate Research and Development
Schenectady, NY 12301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch einen Subkontrakt mit der University of California-Davis, Department of Electrical and Computer Engineering, gefördert, die ihrerseits den Kontrakt F29601-84-C-0084 mit dem Air Weapons Laboratory, Kirkland AFB, geschlossen hat. Ich danke Frau P. L. Karas für technische Mitarbeit und einem der Gutachter für nützliche Kommentare.

Tabelle 1. Absorptions- und Emissionsmaxima sowie Photoisomerisierung von Stilbazolium-Chromophoren.



Verb.	X	Y	λ_{max}	λ_{max}	λ_{fl}	ΔA
			[nm] (log ϵ) H ₂ O	[nm] EtOH	[nm] H ₂ O	[%]
1	O ⁺	H	442 (4.49)	512	581 [c]	0
1H ⁺	OH	H	372 (4.50)	395	515 [c]	49 [d]
2	NMe ₂	H	448 (4.43)	478	610	0
2H ⁺	NHMe ₂	H	328 (4.47)	—	408	43
3	Me	H	353 (4.52)	358	450	63
4	OMe	H	370 (4.56)	382	492	61
5	OMe	OMe	390 (4.55)	408	517	60
6	OMe	O ⁺	462 (4.59)	528	603	4
6H ⁺	OMe	OH	390 (4.62)	416	516	52

[a] Emissionswellenlänge, unkorrigiert. [b] Intensitätsabnahme der langwellige Bande nach Bestrahlung bis zum Erreichen des photostationären Zustands. [c] Siehe [12]. [d] Siehe [6].

tionsbande (Tabelle 1), und desto größer ist auch die Solvenzempfindlichkeit dieser Bande. Alle Verbindungen emittieren in Wasser oder Ethanol bei Raumtemperatur leicht nachweisbare Fluoreszenz (Tabelle 1). Wie bei 1^[6] steigert die Protonierung bei 2 und 6 die Fluoreszenzausbeute beträchtlich. Qualitativ ergab sich, daß die Fluoreszenzintensität der Lösungen von 3–5 sowie 2H⁺ und 6H⁺ eher mit der von 1H⁺ als mit der von 1 vergleichbar ist.

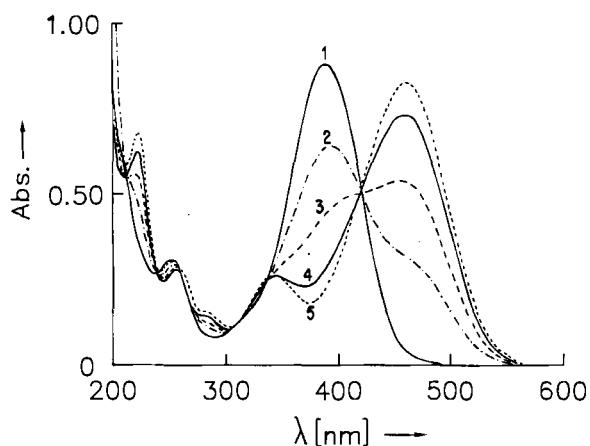


Abb. 1. Absorptionsspektren von 6 ($2.1 \cdot 10^{-5}$ M) in wässrigen Pufferlösungen. 1: pH = 6.0; 2: pH = 7.9; 3: pH = 8.4; 4: pH = 9.1; 5: pH = 10.2.

Werden die Lösungen der Stilbazolium-Farbstoffe mit der Wellenlänge ihrer längstwelligen Absorptionsbande bestrahlt, so isomerisieren die meisten Farbstoffe. Dabei nimmt die Intensität dieser Bande stark ab; gleichzeitig nimmt die Intensität der UV-Bande zu^[5,6]. Die Spektren von 1 und 2 ändern sich aber nicht^[6,7]. Beispielsweise hatten 12 h Bestrahlung (Pyrex-Gefäß, 10 cm Abstand von einer 100 W-Mitteldruck-Hg-Lampe) einer neutralen Lösung von 2 in Wasser oder Ethanol keine Auswirkung auf das Spektrum. Dagegen zeigen 2H⁺-Lösungen nach Bestrahlung völlig analoge Änderungen des Spektrums wie Lösungen von 1H⁺ (Abb. 2); der photostationäre Zustand wird unter diesen Bedingungen in weniger als 15 min erreicht. Lösungen von 3–5 und 6H⁺ verhalten sich bei Bestrahlung ebenfalls wie Lösungen von 1H⁺. Alle diese Absorptionsänderungen sind von einer beträchtlichen Abnahme der Fluoreszenzemission begleitet, wie es bei Photoisome-

risierungen der Fall ist. Alkalische Lösungen von 6 sind viel weniger photolabil als saure Lösungen; das Spektrum ändert sich nur geringfügig (ca. 4–7% Abnahme der Absorption bei 461 nm nach 15–75 min Bestrahlung).

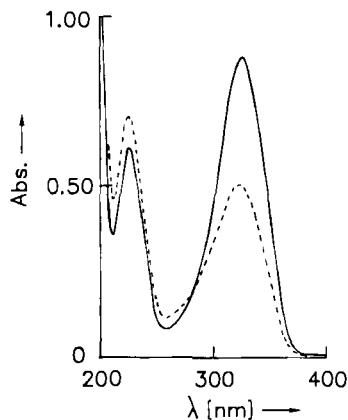
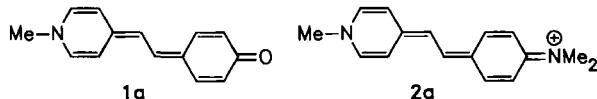


Abb. 2. Änderungen des Absorptionsspektrums von 2H⁺ ($3.0 \cdot 10^{-5}$ M in 0.1 M HCl) bei Bestrahlung bis zum Erreichen des photostationären Zustands (— vor, --- nach Bestrahlung).

Alle Änderungen, die die Bestrahlung im Spektrum hervorruft, sind mit einer *trans*→*cis*-Photoisomerisierung in Einklang. Die Anteile der Isomere im photostationären Zustand wurden nicht bestimmt. Daß die ΔA -Werte von 3–5 größer als diejenigen von 1H⁺, 2H⁺ und 6H⁺ sind, könnte mit einer möglichen Deprotonierung im angeregten Zustand erklärt werden, die in den letztgenannten drei Fällen mit der Isomerisierung konkurriert^[9].



Für die Beschreibung von 1 ist neben der benzoiden Grenzstruktur auch noch eine chinoide Grenzstruktur (1a) nötig. 1a wird in unpolaren Lösungsmitteln stabilisiert; dies gibt sich durch eine weitere Rotverschiebung der längstwelligen Absorptionsbande zu erkennen^[10]. Berechnungen^[10b] legen nahe, daß die chinoide Form in allen Lösungsmitteln beträchtlich zum ersten angeregten Zustand beiträgt. Eine solche Interpretation ist auch mit dem Befund zu vereinbaren, daß das Dipolmoment des angeregten Zustands kleiner als das des Grundzustands ist^[11]. In der chinoiden Form ist zwar die Energiebarriere für die Rotation um die zentrale Bindung klein, doch ist die *cis*-oide Form ca. 11 kcal/mol weniger stabil als die *trans*-oide Form^[10c].

Für 2 kann ebenfalls eine chinoide Resonanzform (2a) geschrieben werden. Da sowohl 2 als auch 2a eine Ladung aufweisen, dürfte sich die Solvenspolarität auf den Grundzustand weniger stark als bei 1/1a auswirken; dies ist mit der Beobachtung in Einklang, daß die Solvatochromie von 2 geringer als die von 1 ist. Chinoide Resonanzstrukturen für 3–5 und die protonierten Verbindungen 1H⁺, 2H⁺ und 6H⁺ werden mit Sicherheit weniger zur Strukturbeschreibung der entsprechenden Verbindungen beitragen als 1a und 2a für 1/1a bzw. 2/2a; bei 6 ist das *o*-Chinon wahrscheinlich energiereicher als das entsprechende *p*-Chinon. Demnach scheint es, als ob die Zugänglichkeit von 1a und 2a im angeregten Zustand zusammen mit der Instabilität des jeweiligen *cis*-oiden Konformers die Photostabilität von 1 und 2 bewirkt.

Eingegangen am 21. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 5. Januar 1987 [Z 1960]

- [1] a) D. J. Williams: *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. No. 233, Washington, DC, USA 1983; b) D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690.
- [2] a) A. Dulcic, C. Flytzanis, *Opt. Commun.* 25 (1978) 402; b) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, C. M. Montgomery, *Electron. Lett.* 21 (1985) 169; c) I. R. Girling, P. V. Kolinsky, N. A. Cade, J. D. Earls, I. R. Peterson, *Opt. Commun.* 55 (1985) 289.
- [3] a) G. R. Meredith in [1a], S. 27; b) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross, I. R. Peterson, *Thin Solid Films* 132 (1986) 101.
- [4] R. J. Twieg, K. Jain in [1a], S. 57.
- [5] H. Görner, A. Foytik, J. Wroblewski, L. J. Currell, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 525.
- [6] U. Steiner, M. H. Abdel-Kader, P. Fischer, H. E. A. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3190.
- [7] H. Görner, H. Gruen, *J. Photochem.* 28 (1985) 329.
- [8] A. P. Phillips, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 302.
- [9] N. Ikeda, N. Mataga, U. Steiner, M. H. Abdel-Kader, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 66.
- [10] a) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350; b) A. Botrel, A. leBeuze, P. Jacques, H. Strub, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 80 (1984) 1235; c) P. Tavan, K. Schulter, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 191.
- [11] a) C. Varma, E. Groenen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 296; b) F. J. Kamps, *Thesis*, Stanford University 1974.
- [12] J. E. Kuder, D. Wychick, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 69.

rolysen wurden in thermischen Reaktoren^[1] durchgeführt, die möglichst nahe am Ionisierungsbereich eines UV-Photoelektronenspektrometers oder möglichst nahe am Kondensationsbereich eines Tieftemperaturkryostaten installiert waren. Zur Optimierung der Reaktionen bezüglich der Produkte **2a** und **2b** dienten Photoelektronen- oder IR-Spektren (in Argon-Matrix). Werden die optimalen Temperaturen unterschritten, so geben sich in den Spektren zunehmende Mengen der Edukte zu erkennen, werden sie überschritten, dann gewinnt die Weiterzersetzung von **2a** und **2b** an Bedeutung, was leicht an der zunehmenden Intensität der Acetylenbanden in den Spektren verfolgt werden kann. Bei den optimalen Temperaturen verbleiben in den Gasgemischen noch ca. 10% Edukt. Im Fall der Photoelektronenspektren wurden die Produktspektren deshalb durch Subtraktion der Edukspektren (aufgenommen unter gleichen Bedingungen) bereinigt.

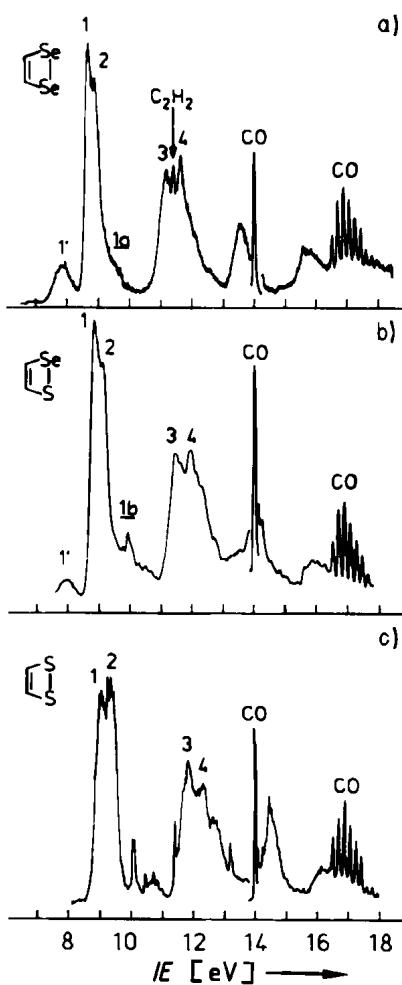
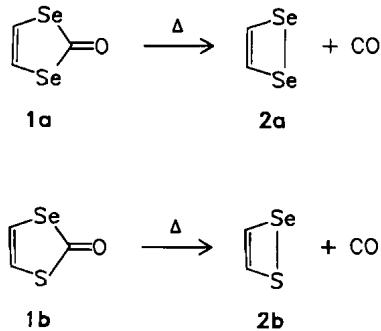


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum (IE/eV) von a) 1,2-Diselenet **2a**: (1) 8.71, (2) 8.82, (3) 11.18, (4) 11.64, (1') 7.96 (vermutlich Se_2 [11]); b) 1,2-Thiaselenet **2b**: (1) 8.87, (2) 9.13, (3) 11.46, (4) 11.97, (1') 8.04 (vermutlich Se_2 [11]); c) 1,2-Dithiet [1]: (1) 9.05, $^2B_1(\pi)$; (2) 9.36, $^2A_2(\pi)$; (3) 11.83, $^2B_2(\sigma)$; (4) 12.31, $^2A_1(\sigma)$.

1,2-Diselenet und 1,2-Thiaselenet**

Von Frank Diehl und Armin Schweig*

Unsere Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der valenzisomeren 1,2-Dithiete und Dithione sind recht abgerundet^[1]; dagegen ist von den Selen-Analoga, außer einem Darstellungsweg für 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-diselenet^[2], nichts bekannt geworden. Gemischte Schwefel-Selen-Analoga waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über die ersten Synthesen von 1,2-Diselenet **2a** sowie 1,2-Thiaselenet **2b**. Die Verbindungen entstehen durch Gasphasenpyrolyse von 1,3-Diselenol-2-on **1a** bzw. 1,3-Thiaselenol-2-on **1b**. Diese Pyrolysereaktion ist für die Darstellung weiterer substituierter 1,2-Diselenete und 1,2-Thiaselenete geeignet. Dies wird erstmals die Möglichkeit bieten, die bisher unbekannten chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Systeme (z. B. Valenzisomerie, 6π -Aromatizität, Photochemie und elektrische Leitfähigkeit) systematisch zu untersuchen.



Die Edukte^[3,4] wurden nach Literaturvorschriften^[5,6] (**1b**) bzw. modifizierten Vorschriften (**1a**) erhalten. Die Py-

[*] Prof. Dr. A. Schweig, F. Diehl
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 110. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 109. Mitteilung: A. Heidenreich, N. Münnel, A. Schweig, *Z. Naturforsch. A* 41 (1986) 1415

Die so erhaltenen Photoelektronenspektren sind in Abbildung 1 zusammen mit dem bekannten Photoelektronenspektrum von 1,2-Dithiet dargestellt^[1]. Es zeigt sich, daß die Spektren der beiden neuen Verbindungen **2a** und **2b** dem Spektrum des 1,2-Dithiets sehr ähnlich sind. Nach den bisherigen Erfahrungen trifft dies weitgehend für analoge Schwefel- und Selen-Heterocyclen zu^[8] (wegen der geringen Elektronegativitätsunterschiede der beiden Ele-