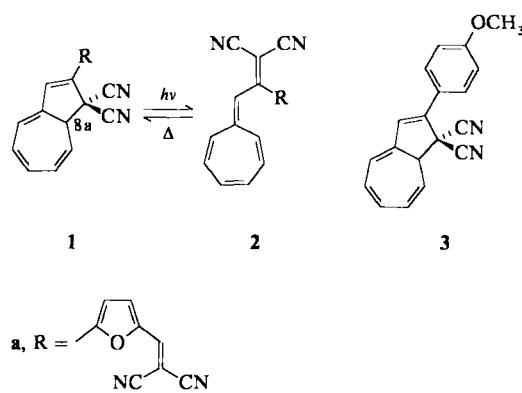


Lichtsensitive und elektronentransferaktive molekulare Bausteine: Synthese und Eigenschaften eines photochemisch schaltbaren, dicyanvinylsubstituierten Furans **

Von Jörg Daub*, Josef Salbeck, Thomas Knöchel,
Christian Fischer, Horst Kunkely und Knut M. Rapp

Photochrome Gruppen haben Antennenfunktion und ermöglichen photoinduzierte Reaktionen, bei denen sich die Molekülstruktur, die Elektronenstruktur und die physikalischen Eigenschaften reversibel ändern. Dies kann im besonderen bei polymergebundenen photochromen Verbindungen nachgewiesen werden^[1-3]. Mehrfachfunktionalisierte Verbindungen mit photochromen Eigenschaften sind daher auch photochemisch steuerbare Schalter und Sensoren, deren charakteristische Wirkungsweise von der eingebrachten Funktionalität bestimmt wird. Die Größe der Effekte hängt dabei von der gegenseitigen Beeinflussung der funktionellen Gruppen ab.

Wir konnten bereits deutliche Substituenteneinflüsse bei dem durch sichtbares Licht schaltbaren photochromen System Dihydroazulen **1** \rightleftharpoons Vinylheptafulven **2** nachweisen^[4]. Nun haben wir die Untersuchungen auf oligofunktionelle Verbindungen ausgedehnt, um den gegenseitigen Einfluß von photochemisch schaltbarem Grundsystem und kovalent oder nichtkovalent gebundenen funktionellen Gruppen^[5 a] oder Makromolekülen studieren zu können^[5 b, 6], und berichten hier über das lichtsensitive und elektronentransferaktive Reaktantenpaar **1a** \rightleftharpoons **2a**. In diesen Verbindungen ist der photochrome Dihydroazulen-Strukturteil mit dem Dicyanvinylrest als elektronentransferaktiver Gruppierung kovalent verknüpft, und zwar über den 2,5-Furandiyrest als Transmitter, der (wie außerdem durch die Elektronentransferchemie von **4** gezeigt wird) Substituenteneffekte wirksam vermittelt.



Bestrahlt man **1a** in Lösung bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht, ist anders als bei **3**^[4 a] die Photochromie nicht unmittelbar zu beobachten. Im Elektronenspektrum erscheint lediglich eine schwache Absorptionsbande bei 550 nm, die auf eine geringfügige Umwandlung von **1a** in **2a** hinweist. Führt man die Bestrahlung jedoch bei -50°C aus, färbt sich die ursprünglich orange Lösung blau. Wie das

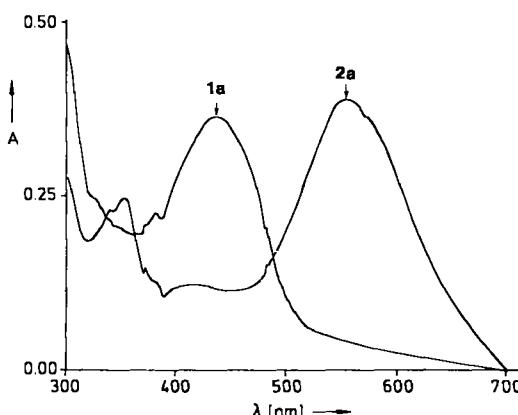


Abb. 1. Elektronenspektrum des photochromen Systems **1a** \rightleftharpoons **2a** bei -50°C in Ethanol. Bestrahlung: Ethanol-Film, Quecksilberlampe Osram HBO 100 W/2; Balzers Filter K 2 (420–480 nm); 30 s. Isosbestische Punkte treten bei 335, 362 und 468 nm auf. Ordinate: willkürliche Einheiten.

UV/VIS-Spektrum zeigt, nimmt die Absorption bei 440 nm ab, und eine neue Bande bei 548 nm, die eindeutig dem Vinylheptafulven **2a** zuzuordnen ist, gewinnt an Intensität (Abb. 1). Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß bei furansubstituierten Verbindungen von Typ **1** \rightleftharpoons **2**, insbesondere wenn zusätzlich $-M$ -Substituenten im Furanring vorhanden sind, die thermische Rückreaktion **2** \rightarrow **1** so schnell ist, daß die Photochromie bei Raumtemperatur nicht zum Zuge kommt.

1a zeigt im reduktiven Teil des Cyclovoltammogramms ein Signal ($E_{p, irr}$) bei -1185 mV [in Acetonitril, Tetrabutyl-

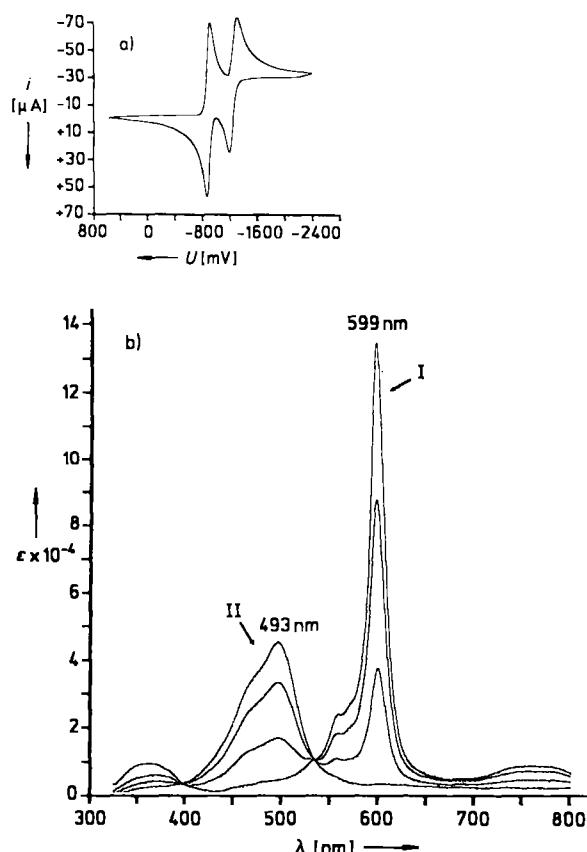
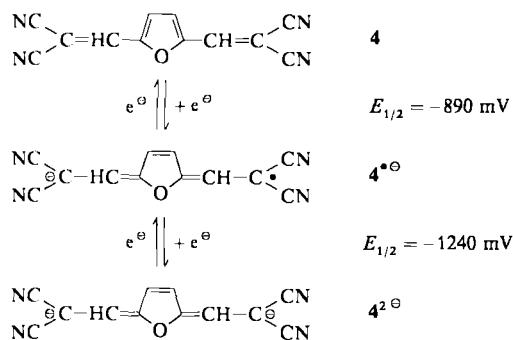


Abb. 2. a) Cyclovoltammogramm **4** in Acetonitril ($c = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$, 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, Potentialangaben vs Ferrocen (FOC); b) UV/VIS-Spektroelektrochemie von **4** in Acetonitril ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). Aufnahmeverbedingungen Kurve I: -1000 mV vs FOC; Kurve II: -1400 mV vs FOC. Isosbestische Punkte treten bei 391 und 530 nm auf.

[*] Prof. Dr. J. Daub, Dr. J. Salbeck, Dr. T. Knöchel,
Dipl.-Chem. C. Fischer, Dr. H. Kunkely
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Dr. K. M. Rapp
Südzucker A.G. Mannheim/Ochsenfurt, Zentrallaboratorium
D-6718 Grünstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Bundesminister für
Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft
gefördert.



ammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, vs Ferrocen (FOC)], das eindeutig auf die Irreversibilität der Bildung des Radikalaniions $1\text{a}^{\bullet\ominus}$ hinweist. Die Modellverbindung **4** mit zwei Dicyanvinylgruppen verhält sich anders: Durch Cyclovoltammetrie und UV/VIS-Spektroelektrochemie von **4** (gelb) ließ sich die reversible Bildung des Radikalaniions $4^{\bullet\ominus}$ (blau, $E_{1/2} = -890 \text{ mV}$ vs FOC) und auch des Dianions $4^{\bullet\bullet\ominus}$ (orange, $E_{1/2} = -1240 \text{ mV}$ vs FOC) zeigen (Abb. 2). Die intensivsten Absorptionsbanden sind für die Neutralverbindung **4** bei 392 nm mit einer Schulter bei 409 nm, für das Radikalaniion $4^{\bullet\ominus}$ bei 599 nm und für das Dianion $4^{\bullet\bullet\ominus}$ bei 493 nm mit einer Schulter bei 467 nm. Beim benzoiden Analogen von **4** (Benzol mit *p*-Bis(dicyanvinyl)gruppen) gehen sowohl das Radikalaniion als auch das Dianion schnelle chemische Folgereaktionen ein^[7, 8].

Für die photoelektrochemischen Untersuchungen wurde eigens eine Zelle konstruiert^[9], welche die Bestrahlung einer Lösung von **1a** in Acetonitril mit gleichzeitiger Detektion des Stromflusses erlaubt. In Abbildung 3 ist das Ergebnis in einer Strom/Zeit-Kurve dargestellt. Die Probe wird dabei

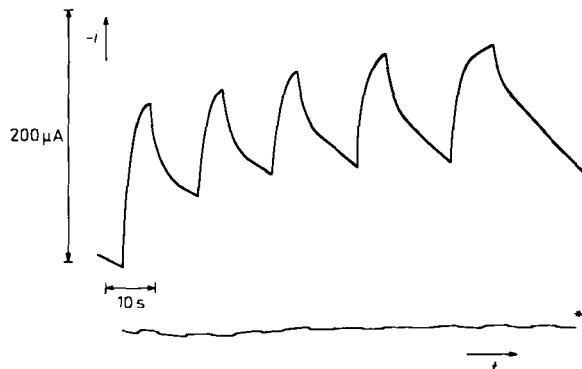


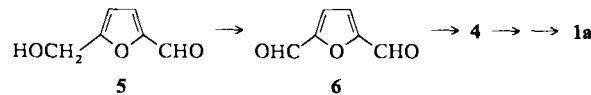
Abb. 3. Obere Kurve: Photochemischer Schalteffekt bei der Bestrahlung von **1a** in Acetonitril ($c = 10^{-3} \text{ M}$) bei einem Potential von -1050 mV vs FOC. Untere Kurve: Kein Schalteffekt bei einem Potential von -800 mV vs FOC.

Lichtpulsen (5 s Dauer) einer Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe (XBO) ausgesetzt. Bei einem Stationärpotential von -1050 mV (vs FOC), bei dem **1a** noch beständig ist, **2a** jedoch (wie der Vergleich mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ für $4/4^{\bullet\ominus}$ zeigt) zum Radikalaniion $2\text{a}^{\bullet\ominus}$ reduziert wird, werden dann in Abhängigkeit von der Pulsfolge Stromsignale gemessen. Die elektrochemischen Signale verlieren nach langerer Versuchsdauer an Intensität, ein Zeichen dafür, daß unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen das Radikalaniion $2\text{a}^{\bullet\ominus}$ Folgereaktionen eingeht. Offensichtlich verringert die Heptafulven-Teilstruktur in $2\text{a}^{\bullet\ominus}$ die chemische Stabilität.

Die erhaltenen Befunde lassen sich durch die Elektronentransfereigenschaften der Verbindungen **1a** und **2a** folgendermaßen interpretieren: Das durch die lichtinduzierte Ringöffnung von **1a** entstehende Bis(dicyanvinyl)furan-

Derivat **2a** wird leichter reduziert als **1a**; somit ist bei entsprechender Einstellung des elektrochemischen Potentials ein kathodischer Strom zu detektieren^[10].

Für die Synthese der Verbindung **1a** werden einerseits Reagentien aus nachwachsenden Rohstoffen und andererseits aus petrochemischen Rohstoffen eingesetzt: Der elektro-



tronentransferaktive Strukturteil in **1a** und **2a** wird ausgehend von D-Fructose über 5-(Hydroxymethyl)furfural **5**^[11] als Zwischenverbindung hergestellt. Oxidation von **5** führt zum Dialdehyd **6** (Bariummanganat, 1,2-Dichlorethan)^[12]. Die Knoevenagel-Kondensation von **6** zu **4** wird als Feststoffreaktion durchgeführt (Verreiben von **6** mit Malononitril und Aluminiumoxid-neutral im Mörser, Ausbeute 70%)^[13, 14]. Aus **4** wird durch [8 + 2]-Cycloaddition mit 8-Methoxyheptafulven^[15] und anschließende Methanolabspaltung mit P_2O_5 das photochrome Dihydroazulen **1a** in guten Ausbeuten erhalten^[4b, 16].

Eingegangen am 14. Juni,
ergänzte Fassung am 4. August 1989 [Z 3395]

- [1] Neuere Übersicht über photochrome Verbindungen: H. Dürr, *Angew. Chem. 101* (1989) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 413.
- [2] F. Ciardelli, C. Carlini, R. Solaro, A. Altomare, O. Pieroni, J. L. Houben, A. Fissi, *Pure Appl. Chem. 56* (1984) 329.
- [3] J. Cabrera, F. Shvartsman, O. Veinberg, V. A. Krongauz, *Science (Washington, D.C.) 226* (1984) 341.
- [4] a) J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem. 96* (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 960; b) J. Daub, S. Gierisch, U. Clement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *Chem. Ber. 119* (1986) 2631; c) S. Gierisch, J. Daub, *ibid. 122* (1989) 69; d) S. Gierisch, W. Bauer, T. Burgemeister, J. Daub, *ibid.*, im Druck.
- [5] a) Ausschnitte aus J. Daub, J. Achatz, S. Gierisch, T. Knöchel, J. Salbeck, *Seventh International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Evanston, IL (USA) 1988, Abstr. S. 60; b) J. Daub, *Naurod-Treffen „Optische und elektronische Phänomene in organischen Festkörpern“*, Wiesbaden-Naurod, Mai 1989.
- [6] Einige vergleichbare Untersuchungen: J. Anzai, A. Ueno, T. Osa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984*, 688; H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe, Y. Kawabata, *J. Am. Chem. Soc. 111* (1989) 3080.
- [7] J. Daub, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 36* (1988) 896.
- [8] R. O. Loufty, C. K. Hsiao, B. S. Ong, B. Keoshkerian, *Can. J. Chem. 62* (1984) 1877.
- [9] J. Salbeck, C. Fischer, unveröffentlicht.
- [10] Am Beispiel von **3**, CN statt OCH_3 , wurde cyclovoltammetrisch das durch Belichtung hergestellte Heptafulven detektiert: Vor der Bestrahlung wird ein Signal mit einem Peakpotential -1540 mV vs FOC erhalten, das der Bildung des kurzlebigen Radikalaniions von **3**, CN statt OCH_3 , zuzuordnen ist. Bei Bestrahlung entsteht ein neues Signal mit Peakpotential -1235 mV vs FOC. Dieses Signal entspricht der irreversiblen Bildung des Radikalaniions aus dem durch photochemische Ringöffnung entstandenen Heptafulven. C. Fischer, unveröffentlicht. Aus messtechnischen Gründen waren vergleichbare Versuche mit **1a** bisher nicht durchführbar.
- [11] Vgl. H. Schiweck, K. Rapp, M. Vogel, *Chem. Ind. (London) 1988*, 228.
- [12] a) H. Firouzabadi, E. Ghaderi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 839; b) A. F. Oleinik, K. Yu. Novitskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 6* (1970) 2643; T. El Hajj, A. Masroua, J.-C. Martin, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr. 1987*, 855.
- [13] Vgl. F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4927.
- [14] Vgl. K. Yu. Novitskii, V. P. Volkov, Yu. K. Yur'ev, *Zh. Obshch. Khim. 31* (1961) 538; *Chem. Abstr. 55* (1961) 23485h.
- [15] Synthese von Dihydroazulen: J. Daub, S. Gierisch, T. Knöchel, E. Salbeck, G. Maas, *Z. Naturforsch. B 41* (1986) 1151.
- [16] Weitere spektroskopische und analytische Daten: 1: $\text{Fp} = 172-173^\circ\text{C}$; MS (70 eV): $m/z = 322 (M^+, 100\%), 295 (M - \text{HCN}, 31\%)$; IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2220$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.8$ (m, 1H; 8a-H), 5.8 (dd, $J = 10.6, 3.8 \text{ Hz}$, 1H; 8-H), 7.5 (s, 1H; $\text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2$); korrekte Elementaranalyse liegt vor. - 4: $\text{Fp} = 195-197^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2220$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.7$ (s, 2H), 8.5 (br, s, 2H); korrekte Elementaranalyse liegt vor. Für die auf anderem Weg hergestellte Verbindung **4** wird $\text{Fp} = 207-208^\circ\text{C}$ angegeben [14].