

dium die Deprotonierung der Hauptreaktionsweg für Enol-Radikalkationen ist.

Eingegangen am 10. Mai 1994 [Z 6917]

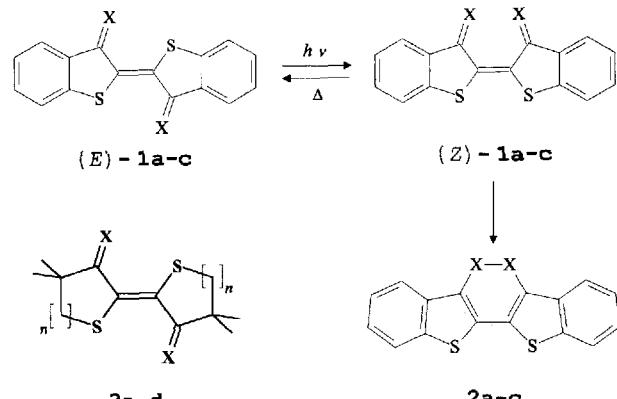
- [1] a) M. M. Green, G. J. Mayotte, L. Meites, D. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1464; b) J. Y. Becker, L. R. Byrd, L. L. Miller, Y. H. So, *ibid.* **1975**, *97*, 853; c) J. Y. Becker, L. L. Miller, T. M. Siegel, *ibid.* **1975**, *97*, 849; d) B. Danieli, G. Palmisano, *Chem. Ind. (London)* **1976**, 565.
- [2] Enol Cation Radicals in Solution, 6. For part 5 see: M. Röck, M. Schmittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1739.
- [3] J. A. Stubbe, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, *58*, 257.
- [4] G. Zubay, *Biochemistry*, Macmillan, New York, **1988**, S. 381.
- [5] a) M. Schmittel, A. Abufarag, O. Luche, M. Levis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1144; b) M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 183.
- [6] a) M. Schmittel, U. Baumann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 541; b) M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1611; c) M. Röck, M. Schmittel, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 325.
- [7] a) J. Gebicki, A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, T. Bally, W. Tang, *J. Mol. Struct.* **1992**, *273*, 249; b) A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, W. Tang, T. Bally, J. Gebicki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1353.
- [8] G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 1, 203.
- [9] A. M. de P. Nicolas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2165.
- [10] H. Hart, Z. Rappoport, S. E. Biali in *The Chemistry of Enols* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, New York, **1990**, S. 481.
- [11] Cyclovoltammetrie: Funktionsgenerator HP 3314A, Speicheroszilloskop HP 54510A, Potentiostat nach C. Amatore; siehe C. Amatore, C. Lefrou, F. Pflüger, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *270*, 43–59, Goldmikroelektroden mit Durchmessern von 5, 10 und 25 μm , Elektrolyt: 0.1 M Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat, Enol: 7 mM.
- [12] Bei Zugabe von mehr als 7.5 Äquivalenten deuterierter Trifluoressigsäure steigt der Reduktionsstrom nicht weiter an, was darauf hindeutet, daß E4 vollständig in $[\text{D}_3]\text{E}4$ umgewandelt wurde. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen belegen unabhängig den leichten H/D-Austausch des Hydroxyprotons von E4 in Gegenwart von CF_3COOD .
- [13] Für die Simulation mit dem Programm von D. Gossler wurde ein $E_{\text{a}}\text{C}_{\text{m}}$ -Mechanismus mit $k_{\text{het}} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ angenommen: D. K. Gossler, *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York, **1993**. Aus den simulierten Kurven wurde über das Spitzstromverhältnis (bestimmt nach der Methode von Bellamy: A. J. Bellamy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *151*, 263) eine Arbeitskurve ($i_{\text{pe}}/i_{\text{pa}}$ gegen k_t) erstellt, wobei dann die Auftragung von k_t gegen die Zeit t (: Vorschubzeit von $E_{1/2}$ bis E_b) die Geschwindigkeitskonstanten k_h bzw. k_d lieferte (R. S. Nicholson, I. Shaia, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706).
- [14] Die Bestimmung der a_{H} -Multiplizitäten durch den Vergleich der Spektren von simulierten und experimentellen ESR-Spektren liefert keine eindeutige Aussage, zumal aufgrund der zu erwartenden hohen Multiplizitäten (z.B. zwei oder vier fast äquivalente *ortho*-Methylgruppen in den Mesitylsubstituenten) die Flanken des ESR-Signals sehr flach auslaufen. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten Spektrum ist zu erreichen, wenn folgende Multiplizitäten eingesetzt werden ($\text{E}4^+$, a_{H} [mT]): 0.307 (3 H), 0.226 (6 H), 0.151 (3 H), 0.108 (6 H), 0.080 (2 H), 0.052 (1 H). Dies weist auf eine ungleichmäßige Verteilung der Spinpopulation in den zwei Mesitylgruppen sowie auf eine sehr geringe Spinpopulation in der OH- und der Anisylgruppe hin. Dieser Befund steht in Einklang mit der INDO-berechneten Spinverteilung, basierend auf AM1-optimierter Geometrie (vgl. Lit. [17]).
- [15] A. Berndt, *Carbon Radicals with Conjugated π -Systems in Landolt-Börnstein, Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, Springer, Berlin, **1977**, Kap. 4.
- [16] Die Detektion des ^2H -ENDOR-Signals ist wegen der kleinen a_{D} -Werte von ca. 0.007 mT nicht möglich.
- [17] Nach UHF-AM1-Rechnungen (M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909) ist das Energiedreieck von $\text{E}4^+$ sehr flach, was aufgrund der freien Drehbarkeit der MeO - und HO -Gruppen sowie den vielen Rotameren der Mesitylgruppen nicht überrascht. Unabhängig von diesen Konformationen findet man immer die im Text beschriebene Abweichung des Ethen-Fragments von der Planarität sowie die deutlich verlängerte $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ -Bindung. Die auf diesen Geometrien basierenden INDO-Rechnungen bestätigen einen hohen Anteil der Spindichte im Dimesitylmethyleteil: die a_{H} -Werte der *o*-Methylgruppen in einem Mesitylteil werden z.B. im Durchschnitt mit 0.32 mT vorausgesagt, im anderen mit 0.15 mT. Für die *p*-Mesitylgruppen ergeben sich die a_{H} -Werte zu 0.32 bzw. 0.17 mT. Die a_{H} -Werte im Anisyl-Rest und in der OH-Gruppe liegen nach INDO < 0.12 mT, wobei die a_{H} -Werte des OH-Protons je nach Konformation der frei drehbaren Hydroxygruppe zwischen ca. 0.04 und 0.12 mT liegt. In Anbetracht der Größe und der geringen Symmetrie von $\text{E}4^+$ ist die Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werte sehr befriedigend.
- [18] M. Schmittel, M. Röck, G. Gescheidt, unveröffentlicht.
- [19] Die Spindelokalisierung von ähnlichen α -Carbonylradikalen wird berichtet in:
- B. Kubiak, M. Lehning, W. P. Neumann, U. Pentling, A. K. Zarkadis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1443; weitere Beispiele: siehe Lit. [15].
- [20] G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 2145.
- [21] a) L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7321; b) M. C. R. Symons, B. W. Wren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 511; c) G. Behrens, E. Bothe, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *ibid.* **1980**, 883; d) G. Behrens, E. Bothe, J. Eibenberger, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 604.
- [22] S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10271.

3,3'-Bis(dicyanmethylen)-4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanyliden, eine Verbindung mit dem Grundchromophor von Thioindigo: E/Z- und Valenzisomerie, Thermo- und Photochromie**

Andreas Pawlik, Walter Grahn*, Axel Reisner, Peter G. Jones und Ludger Ernst

Professor Christian Reichardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gegenseitige Umwandlung der (E/Z)-Isomere von Thioindigo **1a** (X = Sauerstoff, Schema 1) ist in Lösung und auch in adsorbiertem Zustand eingehend untersucht worden^[1, 2]. Dabei haben die Anwendungsmöglichkeiten der Photochromie von **1a** – insbesondere in der optischen Datenspeicherung und Sonnenenergiekonversion – stimulierend gewirkt^[2]. Eine viel ausgeprägtere Photochromie als die (E/Z)-Isomere **1** sollte das Valenzisomerenpaar (*Z*)-**1/2** zeigen. *cis*-Thioindigo (*Z*)-**1a** kann aber nicht in das zugehörige heteroanaloge Cyclohexadien **2a** über-



Schema 1. Thioindigo-Farbstoffe **1** [**1a**: X = O; **1b** [3]: X = S; **1c** [4]: X = C(CN)₂], ihre Valenzisomere **2** [**2a**: X = O; **2b** [3]: X = S; **2c** [4]: X = C(CN)₂] und korrespondierende Thioindigo-Grundchromophor-Systeme **3** [**3a** [6]: X = O, n = 1; **3b**: X = S, n = 1; **3c** [8]: X = C(CN)₂, n = 1; **3d** [9]: X = O, n = 2].

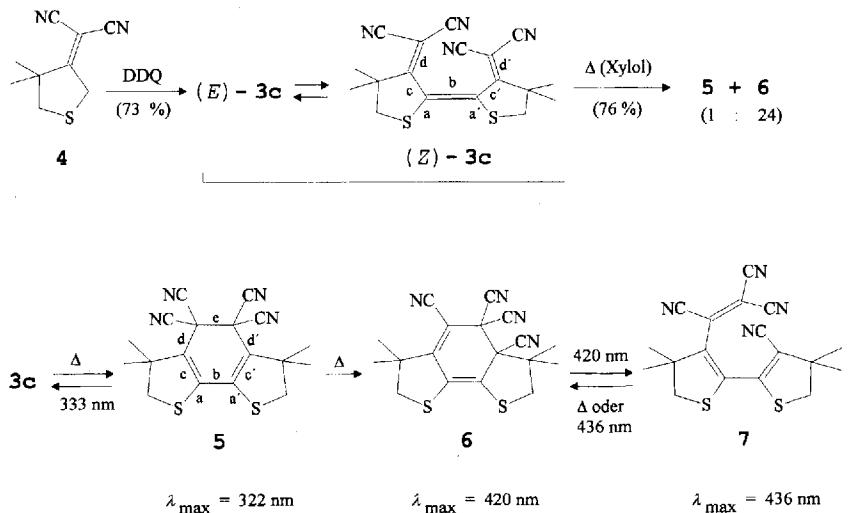
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, Dipl.-Chem. A. Pawlik, Dipl.-Chem. A. Reisner
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-3810 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig
Prof. Dr. L. Ernst
NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
Technische Universität Braunschweig

[**] Wir danken Herrn Prof. W. Lütke, Universität Göttingen, für wichtige Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. P. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduiertenstipendium.

führt werden. Die indigoiden Farbstoffe **1b** ($X = \text{Schwefel}$)^[3] und **1c** ($X = \text{Dicyanmethylen}$)^[4] lassen sich dagegen nicht fassen und liegen ausschließlich als 1,2-Dithiin **2b** bzw. Cyclohexadien **2c** vor.

Dies ist sicherlich zum Teil auf den Gewinn an π -Stabilisierungsenergie durch die entstandenen Benzothiophen-Einheiten zurückzuführen. Bei dem bislang unbekannten Dicyanmethylen-Analogon^[5] **3c** des 2,2'-Bithiolylidens **3a**^[6], einer Verbindung mit dem Grundchromophor von Thioindigo, ist eine solche Stabilisierung nicht möglich. Das wird durch quantenchemische Rechnungen (PM3^[7]) unterstrichen: Die Bildungsenthalpien von (*E*)-**3c** und (*Z*)-**3c** sind mit 202.1 bzw. 202.2 kcal mol⁻¹ fast gleich groß und nur wenig höher als die des Valenzisomers **5** (185.5 kcal mol⁻¹; siehe Schema 2).



Schema 2. Synthese und konsekutive Umlagerung von **3c**, Photochromie der Paare **5/3c** und **6/7**.

Wir haben nun **3c** erstmals hergestellt, spektroskopisch sowie röntgenographisch charakterisiert und untersucht, ob **3c** *E/Z*- und Valenzisomerisierung eingeht. Ausgangsmaterial für die Synthese von **3c** (Schema 2) war das zuvor noch nicht beschriebene 3-(Dicyanmethylen)-4,4-dimethylthiolan **4**^[8], das aus 4,4-Dimethylthiolan-3-on^[6] und Malonitril in 38 % Ausbeute zugänglich ist. Oxidation von **4** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*para*-benzochinon (DDQ) liefert **3c** als schwarz-grüne, metallisch glänzende Kristalle in 73 % Ausbeute.

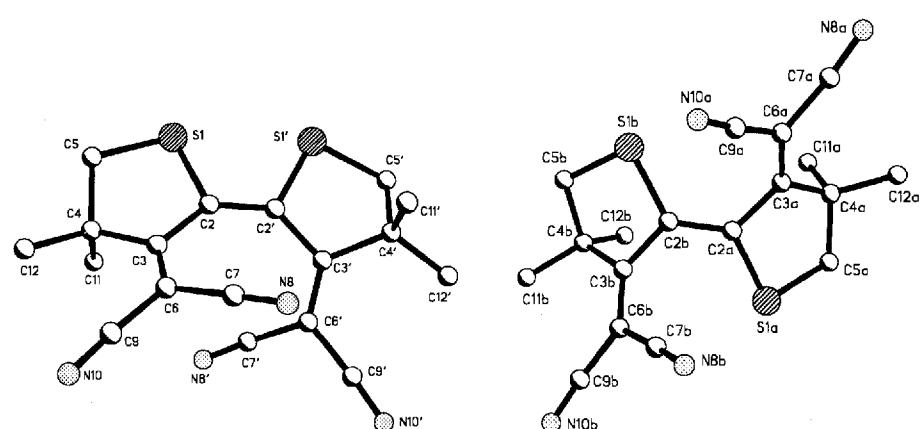


Abb. 1. Strukturen jeweils eines Enantiomers von (*E*)-**3c** (rechts) und (*Z*)-**3c** (links) im Kristall von **3c** [10].

Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse liegt **3c** als 1:1-Gemisch der racemischen (*E/Z*)-Isomere (*E*)-**3c** und (*Z*)-**3c** vor (Abb. 1)^[10]. Im Gegensatz zu (*E*)-**3a**^[11], das einen planaren Chromophor hat, ist auch das (*E*)-Isomer (*E*)-**3c** stark verdrillt, um die zwischen den *gem*-Dimethyl- und den Dicyanmethylengruppen auftretenden starken sterischen Wechselwirkungen zu verringern. Die Thiolanringe von **3c** sind wie bei **3a** erheblich gefaltet: Bei (*Z*)-**3c** mit nahezu idealer Umschlag-Konformation – die Atome C4 und C4' befinden sich außerhalb der Ebenen der restlichen Atome – im Gegensatz zu (*E*)-**3c**, bei dem dies für die Atome C3a und C3b gilt. Die zentrale Doppelbindung b (Schema 2) von (*Z*)-**3c** ist um 13° verdrillt, bei (*E*)-**3c** *syn*-pyramidalisiert (C2a und C2b sind um 16 bzw. 18 pm auf derselben Seite der besten Ebene durch S1a, S1b, C3a und C3b ausgelenkt). Die Bindungen d, d' sind nur geringfügig verdrillt. Ausdruck der Helicität des Chromophors sind die großen Diederwinkel um c, c' (mit b und d, d', 46.5 bzw. 55.4° für (*E*)-**3c** und 32.6 bzw. 28.2° für (*Z*)-**3c**)^[10].

Wie sind die Verhältnisse in Lösung? Nach dem ¹H-NMR-Spektrum liegen (*E*)-**3c** und (*Z*)-**3c** in Lösung im Gegensatz zum Kristall nicht in äquimolaren Mengen nebeneinander vor (Mengenverhältnis Hauptisomer/Nebenisomer ca. 4:1, Zuordnung nicht möglich). Beide weisen nichtäquivalente *gem*-Dimethyl- und Methylengruppen auf, sind also nicht planar. Durch zweidimensionale Austauschspektroskopie (EXSY)^[12] lassen sich sowohl die Umwandlung vom (*E*)- in das (*Z*)-Isomer (über den Übergangszustand mit orthogonalen Molekülhälften) als auch die Enantiomerisierungen der nichtplanaren *E*- und *Z*-Formen (über die planaren Übergangszustände) beobachten^[13].

Durch zweistündiges Erhitzen von **3c** in Xylol unter Rückfluß erhält man in 76 % Ausbeute ein Gemisch aus blaßgelben Kristallen von **5** (3 %) und gelben Kristallen von **6** (73 %). Der Rest ist zurückgewonnenes **3c**. Analog gewinnt man **5** und **6** in siedendem Toluol in nahezu gleicher Menge, allerdings werden nur 30 % von **3c** umgesetzt. **5** kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 333 nm in **3c** zurückverwandelt werden. Belichten von **6** bei der Wellenlänge 420 nm liefert das orangefarbene Valenzisomer **7**, das sowohl thermisch (20 h bei 150 °C in

1,1,2,2-Tetrachlor[D₂]ethan) zu 37 % als auch photochemisch (436 nm) zu ca. 17 %, wobei isosbestische Punkte bei 282, 300, 346 und 428 nm erscheinen, wieder in **6** überführt werden kann (siehe Schema 2)^[14].

Die angegebenen Strukturen von **5** und **6** wurden röntgenographisch gesichert (Abb. 2)^[10]. In Tabelle 1 sind die an den Isomerisierungen beteiligten Bindungen aufgeführt. Bemerkenswert ist die lange C-C-Einfachbindung e von **5**, durch die die sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Paaren geminaler Cyanogruppen vermindert werden^[15]. Wie erwartet liegt **6** (Chiralitätszentrum an C3) als Racemat vor^[10].

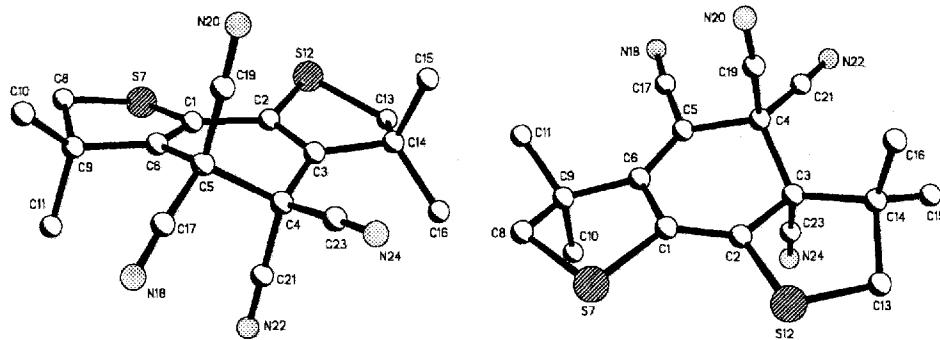


Abb. 2. Strukturen von 5 [10] (links) und 6 [10] (rechts) im Kristall.

Tabelle 1. Verbindungen 3a, (E)-3c, (Z)-3c, 5 und 6: Abstände der an den Isomerisierungen beteiligten Bindungen [pm] (a–e; siehe Schema 2).

Verb.	Bindung				
	a	b	c	d	e
	a'		c'	d'	
(E)-3a [11]	173.5(4)	137.2(7)	148.4(5)	121.6(5)	
(E)-3c [10]	175.6(3)	135.6(4)	145.8(4)	135.5(4)	
	176.0(3)		147.2(4)	134.7(4)	
(Z)-3c [10]	176.5(3)	137.1(4)	146.0(4)	135.9(4)	
	175.5(3)		146.2(4)	135.0(4)	
5 [10]	174.3(2)	145.5(2)	133.4(3)	151.9(2)	159.5(2)
	174.9(2)		133.5(3)	152.5(2)	
6 [10]	175.2(5)	132.3(7)	145.3(7)	134.6(7)	155.3(7)
	172.7(5)		152.0(7)	156.0(7)	

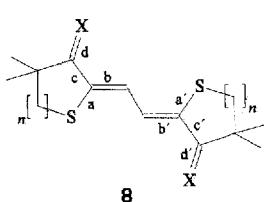
Die NMR-Spektren von 5 zeigen hohe Symmetrie, die bei der Umwandlung in 6 verloren geht. Beim Valenzisomer 7 werden jeweils zwei ^1H -NMR-Singulets für die beiden *gem*-Dimethyl- und Methylengruppen beobachtet. Alle ^{13}C -Kerne mit Ausnahme der von den *gem*-Dimethylgruppen jeweils eines Ringes weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Außerdem fehlt das für 6 charakteristische Signal des nitrilsubstituierten Atoms C3. Mit diesen Befunden steht die vorgeschlagene, unsymmetrische, ringgeöffnete Struktur von 7 in Einklang.

Für die Charakterisierung des Chromophors von 3c ist die vinylogie Verbindung 8c wichtig und wurde daher – durch Kondensation des Thiolans 4 mit *N,N'*-(1,2-Ethandiyilden)bis(cyclohexylamin)^[16] – erstmals hergestellt^[8] (Schema 3).

Im Gegensatz zu 3c liegt 8c im Kristall ausschließlich in der gezeigten Z,Z-Form vor (Schema 3), die der E-Konfiguration von 3c entspricht. Der Farbstoff 8c ist inversionssymmetrisch mit planarer zentraler Butadieneinheit. Die Bindungen d und d' sind mit 13° geringfügig verdrillt. Im Vergleich zu (E)-3c sind die die Torsion des Chromophors verursachenden Diederwinkel um c und c' bei 8c mit 22° weniger als halb so groß^[10].

Der vinylogie Farbstoff 8c zeichnet sich durch typische Indigoegenschaften aus: geringe Löslichkeit in organischen Solventien und hohe thermische Stabilität (Schmp. 268–272 °C).

Der Vergleich zwischen den gemessenen längstwelligen UV/VIS-Banden von (E)-3a und 8a mit denen der entsprechenden neuen Farbstoffe 3c bzw. 8c zeigt, daß auch bei den Indigoiden der Austausch des Carbonylsauerstoffatoms gegen Dicyanme-



Schema 3. Die nächsthöheren Homologen von 3, die vinylogen Systeme 8 [8a] (X = O, n = 1; 8c [8] (X = C(CN)2, n = 1; 8d [9] (X = O; n = 2).

thylen starke Bathochromie bewirkt^[17] (Tabelle 2). Beim Übergang von 3c zum nächsthöheren Homologen 8c beobachtet man drastische Batho- und Hyperchromie, während beim Wechsel von (E)-3a zu 8a die für Indigoide typische geringe Hypsochromie eintritt^[18]. Wie kann man diesen Unterschied in der Lichtabsorption erklären?

Im Gegensatz zu (E)-3a und 8a haben (E)-3c, (Z)-3c und 8c keinen planaren Chromophor. Die nach der PM3-Methode^[7]

berechneten Diederwinkel um die Thiolanbindungen c, c' von 53 [(E)-3c] bzw. 39° [(Z)-3c] stimmen gut mit den röntgenographisch ermittelten überein. Ähnliche Torsionen werden im Indigochromophor hervorgerufen, wenn die Thiolanringe von 3a wie in 3d^[19] zu den entsprechenden Sechsringen erweitert werden (Tabelle 2). Das Resultat ist Hypsochromie, in Einklang mit den Ergebnissen von HMO-Rechnungen^[19]. Die beobachtete Bathochromie beim Übergang von 3d nach 8d ist wie auch bei dem von 3c nach (E)-8c eine Folge der sich verringrenden Verdrillung des Chromophors und nicht etwa eine untypische Indigoegenschaft.

Tabelle 2. Gemessene UV/VIS-Daten von 3a/c/d und 8a/c/d sowie nach der PPP-Methode [20] berechnete Werte von 3c/8c.

Verb. [8]	λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max})	λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max})	Verb. [6]	λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max})	Verb. [9]	λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max})
	Ethanol	PPP		Ethanol		Methanol
(E)-3c (Z)-3c	516 (6900)	447 (6500)	(E)-3a	453 (12300)	(E)-3d	409 (4900)
	473 (8900)	(Z)-3a	407 (12300)	(Z)-3d	363 (5900)	
8c	564 (18100)	550 (27500)	8a	451 (26200)	8d	426 (15500) [a]

[a] Ethanol als Solvens.

Um Aufschluß darüber zu erhalten, welches der beiden Diastereomere (E)-3c und (Z)-3c in Lösung überwiegt, haben wir die UV/VIS-Absorptionsmaxima mit der PPP-Methode^[20] berechnet (Tabelle 2). Für das E/Z-Gemisch 3c in Lösung stimmen die gemessenen und berechneten Lagen der Farbbanden dann befriedigend überein, wenn das (Z)-Isomer (Z)-3c überwiegt. Dieses ist weniger verdrillt und sollte daher auch bei längeren Wellen absorbieren als das zugehörige (E)-Isomer (E)-3c.

Bemerkenswert ist die große Photochromie von 176 nm der Valenzisomere 3c/5 in Cyclohexan als Solvens. Das längstwellige UV/VIS-Maximum von 5 ($\lambda = 324$ nm) ist im Vergleich zu dem des entsprechenden Thioindigo-Valenzisomers 2c um 62 nm erwartungsgemäß hypsochrom verschoben^[4]. Bedingt durch die Donor/Acceptor-Substitution der Butadienteilstruktur in Derivat 6 wird dessen längstwelliges Lichtabsorptionsmaximum im Vergleich zu 5 um 98 nm bathochrom verschoben; bei Ringöffnung von 6 zu 7 tritt durch Erhöhung der Acceptorstärke eine weitere Bathochromie von 16 nm auf.

Die Bildung der Valenzisomere 5, 6 und 7 von 3c kann als Folge pericyclischer Reaktionen gedeutet werden. Zunächst wird (Z)-3c elektrocyclisch in das Cyclohexadien 5 umgewandelt. Durch eine elektrocyclische Ringöffnung kann 5 wieder in das Edukt (Z)-3c überführt werden. Die hohe sterische Bela-

stung von **5** wird dann durch die [1,5]-sigmatrope Verschiebung einer Nitrilgruppe unter Bildung von **6** verhindert. Solche Wanderungen von CN-Gruppen an Cyclohexadienen sind gut untersucht^[21]. Durch photochemische Ringöffnung von **6** entsteht das Valenzisomer **7**, das sich thermisch oder photochemisch wieder mit **6** ins Gleichgewicht setzt. Die Valenzisomerenpaare **5**(Z)-**3c** und **6**/**7** repräsentieren neue Strukturtypen des photochromen Systems, das auf der elektrocyclischen 1,3,5-Hexatrien-/1,3-Cyclohexadien-Umwandlung beruht^[22]. Wichtige Substanzklassen dieses Systems sind Bis(methylen)bernsteinäureanhydride (Fulgide)^[23] und Bis(hetero)arylethylene^[24], die intensiv untersucht und im Hinblick auf eine praktische Anwendung in der optischen Informationstechnologie optimiert wurden und werden.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 3.57 g (20.0 mmol) **4** [8] in 250 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 mit 1 mL wasserfreiem Pyridin gibt man innerhalb von 10 min bei 0 °C portionsweise 4.77 g (21.0 mmol) DDQ und röhrt noch 1 h. Dann erwärmt man auf Raumtemperatur, fügt 5 mL wasserfreies Pyridin hinzu und röhrt noch 3 h. Nach Zugabe von 250 mL CH_2Cl_2 wird dreimal mit je 150 mL 10proz. wäßriger NaOH extrahiert. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der nach dem Entfernen der organischen Solventien verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch (200 g Kieselgel „60“, 63–200 µm, Fa. Merck, Darmstadt; CH_2Cl_2) gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/ CHCl_3 , 3 : 1 gewinnt man 2.56 g (73%) **3c** [25].

3c: Schmp. 184–186 °C; $^1\text{H-NMR}$ (–60 °C): Hauptisomer: δ = 3.23, 2.96 (je 1 d, J = 11.3 Hz, CH_2), 1.68, 1.39 (je 1 s, CH_3); Nebenisomer: δ = 3.25, 2.93 (je 1 d, J = 11.1 Hz, CH_2), 1.68, 1.29 (je 1 s, CH_3); IR: $\tilde{\nu}$ = 2225 cm^{-1} (CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 498 nm (7300), 342 (17000) [Cyclohexan]; 514 (6700), 346 (14900) [Chloroform]; 512 (6200), 342 (12600) [Acetonitril]; 516 (6900), 346 (14700) [Ethanol]; 508 (6800), 342 (14300) [Essigsäure]; 534, 350 [KBr]; EI-MS: m/z (%): 352 (100) [M^+].

4: Farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 23–24 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.97 (s, 2 H; 2-H), 2.90 (s, 2 H; 5-H), 1.56 (s, 6 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 190.5 (C3), 112.0 (CN), 110.6 (CN), 82.2 [CN(CN)], 50.0 (C4), 47.8 (C2), 40.8 (C5), 25.7 (CH_3); IR: $\tilde{\nu}$ = 2233 cm^{-1} (CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 308 nm (500), 240 (12800) [Acetonitril]; EI-MS: m/z (%): 178 (100) [M^+].

5: Blaugelbe Stäbchen, Schmp. 154–155 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.31 (s, 4 H; CH_2), 1.56 (s, 12 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 138.5 (s), 119.8 (s), 109.3 (s), 50.3 (s), 48.3 (t), 43.2 (s), 24.3 (q); IR: $\tilde{\nu}$ = 2242 cm^{-1} w(CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 352 nm (1400, sh), 332 (3900, sh), 322 (4900), 316 (4600, sh), 276 (2000), 234 (9400) [Cyclohexan]; 356 (1500, sh), 324 (4800), 276 (2600), 232 (9700) [Acetonitril]; EI-MS: m/z (%): 352 (74) [M^+], 337 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

6: Gelbe Kristalle, Schmp. 198–201 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.45 und 3.09 (je ein d, 2J = 11.5 Hz, je 1 H; CH_2), 3.24 und 3.13 (je ein d, 2J = 11.2 Hz, je 1 H; CH_2), 1.77 (s, 3 H; CH_3), 1.67 (s, 3 H; CH_3), 1.65 (s, 3 H; CH_3), 1.52 (s, 3 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 165.1 (s), 134.4 (s), 130.4 (s), 112.8 (CN), 112.3 (CN), 110.8 (CN), 109.4 (CN), 93.2 (s), 59.7 (s), 52.8 (s), 48.9 (s), 47.4 (CH_2), 46.8 (CH_2), 39.9 (s), 25.9 (CH_3), 25.0 (CH_3), 24.8 (CH_3), 23.1 (CH_3); IR: $\tilde{\nu}$ = 2205 cm^{-1} (CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 420 nm (10 500), 292 (7400), 240 (7700) [Cyclohexan]; 462 (9900), 294 (7600), 242 (8200) [Acetonitril]; EI-MS: m/z (%): 352 (64) [M^+], 337 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

7: Orangefarbenes, hochviskoses Öl; Belichtung von **6** mit einer Hg-Hochdrucklampe in CDCl_3 -Lösung (photostationäres Gleichgewicht: 6/7 = 1 : 1) und anschließende Dickschichtchromatographie (Kieselgel „60 PF⁺“, Fa. Merck, 1.5 mm Schichtdicke; Toluol) liefert 36% 7; $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.271 (s, 2 H; CH_2), 3.267 (s, 2 H; CH_2), 1.52 (s, 6 H; CH_3), 1.40 (s, 6 H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 150.3 (s), 148.8 (s), 136.4 (s), 132.6 (s), 116.5 (s), 114.1 (s), 112.0 (s), 110.765 (s), 110.762 (s), 95.2 (s), 54.2 (s), 51.3 (s), 48.2 (CH_2), 46.2 (CH_2), 25.3 (CH_3), 24.3 (CH_3); IR: $\tilde{\nu}$ = 2231, 2205 cm^{-1} (CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 460 nm (6700, sh), 436 (8000), 312 (6000), 260 (8200) [Cyclohexan]; 454 (6600), 312 (5900), 258 (7700) [Acetonitril]; EI-MS: m/z (%): 352 (48) [M^+], 337 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

8: Kupferfarbene Kristalle, Schmp. 268–272 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.90 (s, 2 H; CH), 3.05 (s, 4 H; CH_2), 1.61 (s, 12 H; CH_3); IR: $\tilde{\nu}$ = 2222, 2210 cm^{-1} (CN); UV/VIS: λ_{\max} (ϵ) = 568 nm, 552 (sh), 336 [Cyclohexan, gesättigt]; 580 (20 500), 340 (11 000) [Chloroform]; 560 (21 300), 334 (10 700) [Acetonitril]; 564 (18 100), 336 (10 000) [Ethanol]; 650, 578, 344 [KBr]; EI-MS: m/z (%): 378 (100) [M^+].

Eingegangen am 2. Mai 1994 [Z 6892]

[1] a) D. A. Rogers, J. D. Margerum, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2464–2468; b) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**, S. 193, zit. Lit.

[2] M. A. Mostoslavskii in *Organic Photochromes* (Hrsg.: A. V. El'tsov), Consultants Bureau, New York, **1990**, Kap. 2.

- [3] a) W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 401–408; b) W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 808–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 739–741.
- [4] a) R. Gompper, V. Figala, R. Kellner, A. Lederle, S. Lensky, W. Lipp, Vortrag auf dem 11. Int. Farbensymposium in Montreux/Schweiz vom 23.–25.9. **1991**; b) R. Kellner, Dissertation, Universität München, **1991**.
- [5] Zum sauerstoffanalogen Charakter der Dicyanmethylengruppe siehe: K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 311–346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 261–270.
- [6] H. Hermann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1708–1714, 1715–1728.
- [7] T. Clark, Universität Erlangen-Nürnberg, VAMPC MO-Package, PC-Version 4.45 von B. Wiedel, **1992**.
- [8] A. Pawlik, geplante Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1994**.
- [9] a) U. Luhmann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3246–3261; b) R. Hasenkamp, U. Luhmann, W. Lüttke, *ibid.* **1980**, 113, 1708–1722.
- [10] Kristalldaten für **3c**: $C_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$, triklin, $P\bar{I}$, a = 1154.3(4), b = 1167.7(4), c = 1387.8(4) pm, α = 80.85(2), β = 82.90(2), γ = 72.53(2) $^\circ$, V = 1.7559(10) nm^3 , Z = 4, T = –130 °C. Ein rotes Prisma (0.7 × 0.35 × 0.15 mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haén) montiert. Auf einem Sto-STADI-4-Diffraktometer wurden 6534 Intensitäten ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $2\theta_{\max}$ = 50°) gemessen, davon 6250 unabhängig (R_{int} = 0.017), 6225 für alle Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt) bis $wR(F^2)$ = 0.126, $R(F)$ = 0.053 für 442 Parameter. Kristalldaten für **5**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a = 858.3(2), b = 2038.2(5), c = 1029.7(2) pm, β = 99.41(3) $^\circ$, V = 1.7771(7) nm^3 , Z = 4. Blaugelbes Prisma (0.8 × 0.45 × 0.25 mm), 3641 Intensitäten, 3139 unabhängig (R_{int} = 0.020), 3126 verwendet, $wR(F^2)$ = 0.092, $R(F)$ = 0.036, 221 Parameter (sonst wie bei **3c**). Kristalldaten für **6**: monoklin, $P2_1/n$, a = 1002.4(2), b = 1546.2(3), c = 1101.1(3) pm, β = 91.84(3) $^\circ$, V = 1.7197(7) nm^3 , Z = 4, T = –100 °C. Gelbes Prisma (0.8 × 0.7 × 0.3 mm), 3407 Intensitäten, 3004 unabhängig (R_{int} = 0.060), 2975 verwendet, $wR(F^2)$ = 0.262, $R(F)$ = 0.074, 221 Parameter (sonst wie bei **3c**). Kristalldaten für **8c**: monoklin, $P2_1/c$, a = 874.2(2), b = 956.6(2), c = 1176.1(2) pm, β = 107.98(2) $^\circ$, V = 0.9355(3) nm^3 , Z = 2, T = –130 °C. Blaue Tafel (0.8 × 0.75 × 0.4 mm), 2661 Intensitäten, 1646 unabhängig (R_{int} = 0.014), 1643 verwendet, $wR(F^2)$ = 0.077, $R(F)$ = 0.029, 120 Parameter (sonst wie bei **3c**). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400957 (**3c**), CSD-400958 (**5**), CSD-400959 (**6**), CSD-400960 (**8c**) angefordert werden.
- [11] H. L. Ammon, H. Hermann, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4581–4586.
- [12] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546–4553.
- [13] Aus den eindimensionalen NMR-Spektren lassen sich die ΔG^* -Werte für die Umwandlungen zu 15–16 kcal mol^{–1} abschätzen.
- [14] Die Belichtung in Cyclohexanlösung erfolgte in einem Fluoreszenz-Spektrophotometer MPF 44 der Fa. Perkin Elmer, beginnend mit einer Spaltbreite von 2 nm und Steigerung auf maximal 20 nm.
- [15] Nach Kellner [4b] ist die Bindung e von **2c** 161 pm lang.
- [16] L. Horner, E. Jürgens, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2184–2189.
- [17] A. R. Katritzky, W.-Q. Fan, D.-S. Liang, Q.-L. Li, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, 26, 1541–1545.
- [18] a) M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron Suppl.* **1963**, 2, 315–335; b) *Tetrahedron* **1966**, 22, 3355–3365.
- [19] H. Hermann, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 492–512.
- [20] PPP-Programm PCSCF3D von U. Wild, Zürich, Version 4/1993 von B. Kniereim, Universität Göttingen. Die Parameter von R. Zahradník und R. Gleiter (Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung) wurden benutzt; alle CN- und C(sp²)-C(sp)-Bindungen wurden extern mit β = –3.25 bzw. –2.318 eV parametrisiert, die Verdrehung der Moleküle wurde mit β = $\beta_0(\cos \tau)^2$ berücksichtigt. Die röntgenographisch ermittelten Geometrien wurden den PPP-Rechnungen zugrundegelegt.
- [21] D. J. Field, D. W. Jones, G. Kneen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1978**, 1050–1058, zit. Lit.
- [22] a) *Photochromism – Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Lauvent), Elsevier, Amsterdam, **1990**; vgl. auch b) H. Noorenberg, H. Kratzin, P. Boldt, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1284–1293.
- [23] a) J. Whittal in Lit. [22a], Kap. 9; b) I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberger, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3150–3151.
- [24] W. H. Laarhoven in [22a], Kap. 7; b) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1439–1442.
- [25] Für die Strukturen der neuen Verbindungen **3c**, **4**, **5**, **6**, **7** und **8c** sprechen die spektroskopischen Daten [IR (KBr: **3c**, **5**, **6**, **8c**; Film: **4**, **7**), UV/VIS, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS; **3c** in CDCl_3 , δ (CHDCl_2) = 5.31), $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , δ = 77.05), EI-MS(70 eV)] und die korrekten Elementaranalysen.