

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**, 275, 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 [D]₄E4 umgewandelt wurde. ¹H-NMR-Untersuchungen belegen unabhängig den leichten H/D-Austausch des Hydroxyprotons von E4 in Gegenwart von CF₃COOD.
- [13] Für die Simulation mit dem Programm von D. Gosser wurde ein $E_a C_{ir}$ -Mechanismus mit $k_{\text{rel}} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ angenommen; D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York, **1993**. Aus den simulierten Kurven wurde über das Spitzenstromverhältnis (bestimmt nach der Methode von Bellamy: A. J. Bellamy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, 151, 263) eine Arbeitskurve ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ gegen kt) erstellt, wobei dann die Auftragung von kt gegen die Zeit t (r: Vorschubzeit von $E_{1/2}$ bis E_c) die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} bzw. k_D lieferte (R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706).
- [14] Die Bestimmung der a_H -Multiplizitäten durch den Vergleich der Spektrenhöhen 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 ($E4^+$, a_H [mT]): 0.307 (3H), 0.226 (6H), 0.151 (3H), 0.108 (6H), 0.080 (2H), 0.052 (1H). 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 Energieminimum von $E4^+$ 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 C(1)=C(2)-Bindung. Die auf diesen Geometrien basierenden INDO-Rechnungen bestätigen einen hohen Anteil der Spindichte im Dimesitylmethylteil: 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 $E4^+$ ist die Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werte sehr befriedigend.
- [18] M. Schmittel, M. Röck, G. Gescheidt, unveröffentlicht.
- [19] Die Spindelokalisation von ähnlichen α -Carbonylradikalen wird berichtet in:

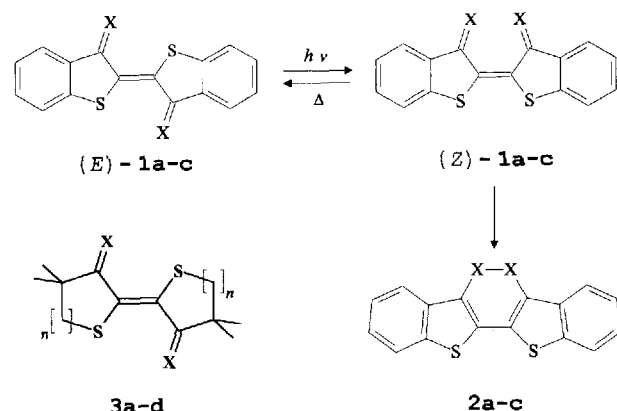
- B. Kubiak, M. Lehnig, W. P. Neumann, U. Pentling, A. K. Zarkadis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1443; weitere Beispiele: siehe Lit. [15].
- [20] G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2145.
- [21] a) L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1992**, 48, 7321; b) M. C. R. Symons, B. 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**, 114, 10271.

3,3'-Bis(dicyanmethylen)-4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanylidene, 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-



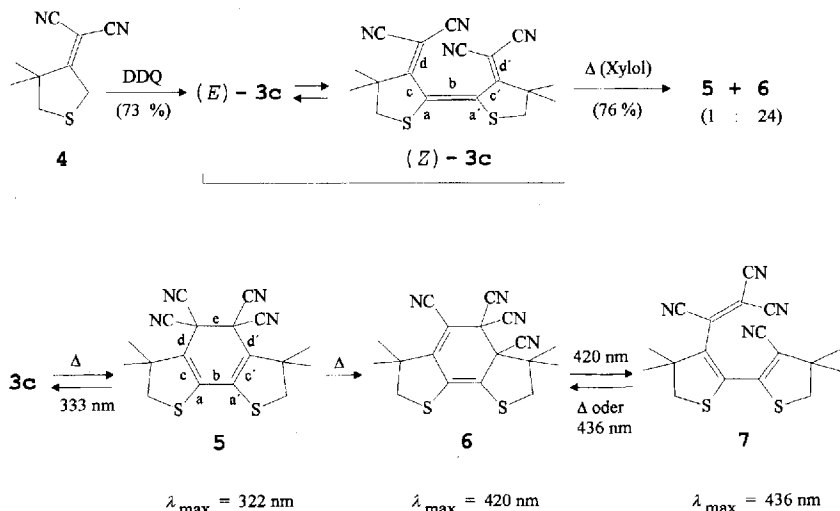
Schema 1. Thioindigo-Farbstoffe **1** [**1a**: X = O; **1b** [**3**]: X = S; **1c** [**4**]: X = C(CN)₂], ihre Valenzisomere **2** [**2a**: X = O; **2b** [**3**]: X = S; **2c** [**4**]: X = C(CN)₂] und korrespondierenden Thioindigo-Grundchromophor-Systeme **3** [**3a** [**6**]: X = O, n = 1; **3b**: 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-38106 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. Lüttke, 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 = Schwefel)^[3] und **1c** (X = 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'-Bithiolanylidens **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 konsequente 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.

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 verdreht, um die zwischen den *gem*-Dimethyl- und den Dicyanmethylen-gruppen 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° verdreht, 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 ausgeleitet). Die Bindungen d, d' sind nur geringfügig verdreht. 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 nicht-äquivalente *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 isobestische 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].

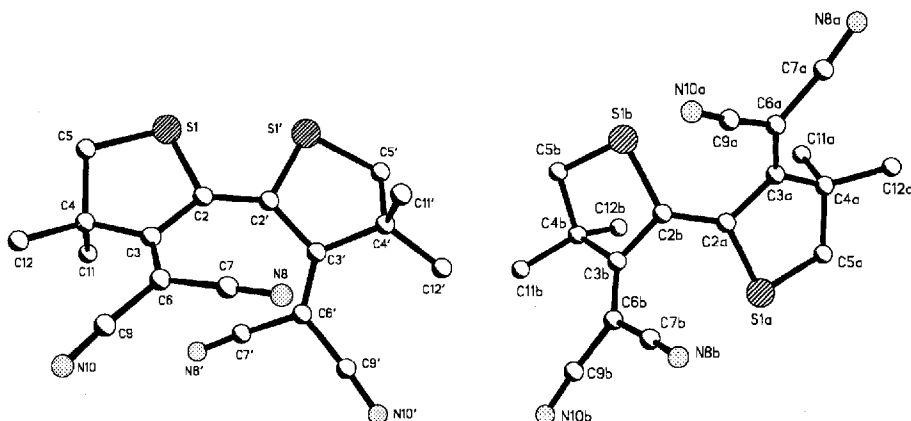
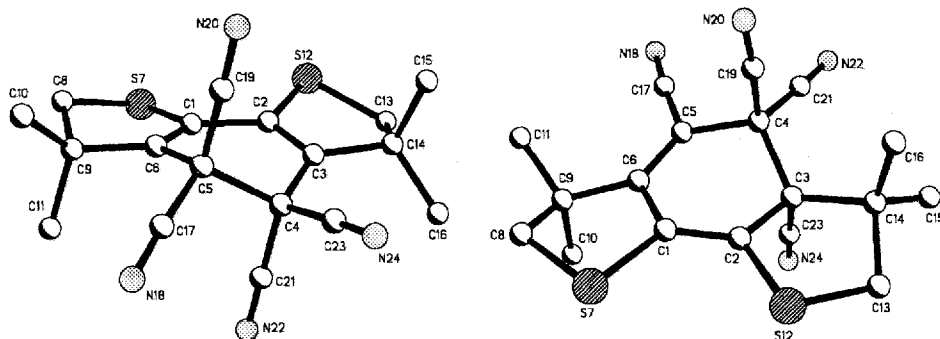
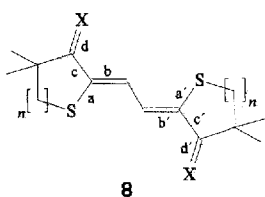


Abb. 1. Strukturen jeweils eines Enantiomers von (*E*)-**3c** (rechts) und (*Z*)-**3c** (links) im Kristall von **3c** [10].

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.	a	b	Bindung c	d	e
	a'		c'	d'	
(<i>E</i>)- 3a [11]	173.5(4)	137.2(7)	148.4(5)	121.6(5)	
(<i>E</i>)- 3c [10]	175.6(3)	135.6(4)	145.8(4)	135.5(4)	
	176.0(3)		147.2(4)	134.7(4)	
(<i>Z</i>)- 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** verlorengeht. Beim Valenzisomer **7** werden jeweils zwei ^1H -NMR-Singulett 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.

Schema 3. Die nächsthöheren Homologen von **3**, die vinylogischen Systeme **8** [8a] [6]: X = O, n = 1; **8c** [8]: X = C(CN)₂, n = 1; **8d** [9]: X = O; n = 2].

Für die Charakterisierung des Chromophors von **3c** ist die vinyloge Verbindung **8c** wichtig und wurde daher – durch Kondensation des Thiolans **4** mit *N,N'*-(1,2-Ethandiyliiden)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 vinyloge Farbstoff **8c** zeichnet sich durch typische Indigoeigenschaften aus: geringe Löslichkeit in organischen Solventen 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-

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 Indigoiden 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** [9] 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 verringernenden Verdrillung des Chromophors und nicht etwa eine untypische Indigoeigenschaft.

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}) Ethanol	λ_{max} [nm] (ϵ_{max}) PPP	Verb. [6]	λ_{max} [nm] (ϵ_{max}) Ethanol	Verb. [9]	λ_{max} [nm] (ϵ_{max}) Methanol
(<i>E</i>)- 3c	516 (6900)	447 (6500)	(<i>E</i>)- 3a	453 (12300)	(<i>E</i>)- 3d	409 (4900)
(<i>Z</i>)- 3c			(<i>Z</i>)- 3a	407 (12300)	(<i>Z</i>)- 3d	363 (5900)
8c			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 Butadienstruktur 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** electrocyclic in das Cyclohexadien **5** umgewandelt. Durch eine electrocyclische 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** vermindert. 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)bernsteinsäureanhydride (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 CH₂Cl₂ mit 1 mL wasserfreiem Pyridin gibt man innerhalb von 10 min bei 0 °C portionsweise 4.77 g (21.0 mmol) DDQ und rührt noch 1 h. Dann erwärmt man auf Raumtemperatur, fügt 5 mL wasserfreies Pyridin hinzu und rührt noch 3 h. Nach Zugabe von 250 mL CH₂Cl₂ wird dreimal je 150 mL 10proz. wäßriger NaOH extrahiert. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Entfernen der organischen Solventien verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch (200 g Kieselgel „60“, 63–200 µm, Fa. Merck, Darmstadt; CH₂Cl₂) gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/CHCl₃ = 3:1 gewinnt man 2.56 g (73 %) **3c** [25].

3c: Schmp. 184–186 °C; ¹H-NMR (–60 °C): Hauptisomer: δ = 3.23, 2.96 (je 1 d, *J* = 11.3 Hz, CH₂), 1.68, 1.39 (je 1 s, CH₃); Nebenisomer: δ = 3.25, 2.93 (je 1 d, *J* = 11.1 Hz, CH₂), 1.68, 1.29 (je 1 s, CH₃); IR: ν̄ = 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; ¹H-NMR: δ = 3.97 (s, 2H; 2-H), 2.90 (s, 2H; 5-H), 1.56 (s, 6H; CH₃); ¹³C-NMR: δ = 190.5 (C3), 112.0 (CN), 11.56 (CN), 82.2 [C(CN)₂], 50.0 (C4), 47.8 (C2), 40.8 (C5), 25.7 (CH₃); IR: ν̄ = 2233 cm^{–1} (CN); UV/VIS: λ_{max} (ε) = 308 nm (500), 240 (12800) [Acetonitril]; EI-MS: *m/z* (%): 178 (100) [*M*⁺].

5: Blaßgelbe Stäbchen, Schmp. 154–155 °C; ¹H-NMR: δ = 3.31 (s, 4H; CH₂), 1.56 (s, 12H; CH₃); ¹³C-NMR: δ = 138.5 (s), 119.8 (s), 109.3 (s), 50.3 (s), 48.3 (t), 43.2 (s), 24.3 (q); IR: ν̄ = 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) [*M*⁺ – CH₃].

6: Gelbe Kristalle, Schmp. 198–201 °C; ¹H-NMR: δ = 3.45 und 3.09 (je ein d, ²*J* = 11.5 Hz, je 1H; CH₂), 3.24 und 3.13 (je ein d, ²*J* = 11.2 Hz, je 1H; CH₂), 1.77 (s, 3H; CH₃), 1.67 (s, 3H; CH₃), 1.65 (s, 3H; CH₃), 1.52 (s, 3H; CH₃); ¹³C-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 (CH₂), 46.8 (CH₂), 39.9 (s), 25.9 (CH₃), 25.0 (CH₂), 24.8 (CH₃), 23.1 (CH₃); IR: ν̄ = 2205 cm^{–1} (CN); UV/VIS: λ_{max} (ε) = 420 nm (10500), 292 (7400), 240 (7700) [Cyclohexan]; 426 (9900), 294 (7600), 242 (8200) [Acetonitril]; EI-MS: *m/z* (%): 352 (64) [*M*⁺], 337 (100) [*M*⁺ – CH₃].

7: Orangefarbenes, hochviskoses Öl; Belichtung von **6** mit einer Hg-Hochdrucklampe in CDCl₃-Lösung (photostationäres Gleichgewicht: **6**/**7** = 1:1) und anschließende Dickschichtchromatographie (Kieselgel „60 PF“, Fa. Merck, 1.5 mm Schichtdicke; Toluol) liefert 36 % **7**; ¹H-NMR: δ = 3.271 (s, 2H; CH₂), 3.267 (s, 2H; CH₂), 1.52 (s, 6H; CH₃), 1.40 (s, 6H; CH₃); ¹³C-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 (CH₂), 46.2 (CH₂), 25.3 (CH₃), 24.3 (CH₃); IR: ν̄ = 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) [*M*⁺ – CH₃].

8c: Kupferfarbene Kristalle, Schmp. 268–272 °C (Zers.); ¹H-NMR: δ = 7.90 (s, 2H; CH), 3.05 (s, 4H; CH₂), 1.61 (s, 12H; CH₃); IR: ν̄ = 2222, 2210 cm^{–1} (CN); UV/VIS: λ_{max} (ε) = 568 nm, 552 (sh), 336 [Cyclohexan, gesättigt]; 580 (20500), 340 (11000) [Chloroform]; 560 (21300), 334 (10700) [Acetonitril]; 564 (18100), 336 (10000) [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**: C₁₈H₁₆N₄S₂, triklin, *P*₁, *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)°, *V* = 1.7559(10) nm³, *Z* = 4, *T* = –130 °C. Ein rotes Prisma (0.7 × 0.35 × 0.15 mm) wurde in Inertöl (Typ RS3000, Fa. Riedel de Haën) montiert. Auf einem Stoe-STADI-4-Diffraktometer wurden 6534 Intensitäten (MoK_α-Strahlung, 2θ_{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 *P*2₁/*n*, *a* = 858.3(2), *b* = 2038.2(5), *c* = 1029.7(2) pm, β = 99.41(3)°, *V* = 1.7771(7) nm³, *Z* = 4. Blaßgelbes 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, *P*2₁/*n*, *a* = 1002.4(2), *b* = 1546.2(3), *c* = 1110.1(3) pm, β = 91.84(3)°, *V* = 1.7197(7) nm³, *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, *P*2₁/*c*, *a* = 874.2(2), *b* = 956.6(2), *c* = 1176.1(2) pm, β = 107.98(2)°, *V* = 0.9355(3) nm³, *Z* = 2, *T* = –130 °C. Blaue Tafel (0.85 × 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 Δ*G*^{*}-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. Knie-riem, Universität Göttingen. Die Parameter von R. Zahradnik und R. Gleiter (Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung) wurden benutzt; alle CN- und C(sp²)-C(sp³)-Bindungen wurden extern mit β = –3.25 bzw. –2.318 eV parametrisiert, die Verdrehung der Moleküle wurde mit β = β₀ (cos τ)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. 1* **1978**, 1050–1058, zit. Lit.
- [22] a) *Photochromism – Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurien), Elsevier, Amsterdam, **1990**; vgl. auch b) H. Noerenberg, H. Kratzin, P. Boldt, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1284–1293.
- [23] a) J. Wbitalt in Lit. [22a], Kap. 9; b) I. Willner, S. Rubin, J. Wonner, F. Effenberg, 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, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS; **3c** in CD₂Cl₂, δ (CHDCl₂) = 5.31), ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, δ = 77.05), EI-MS(70 eV)] und die korrekten Elementaranalysen.