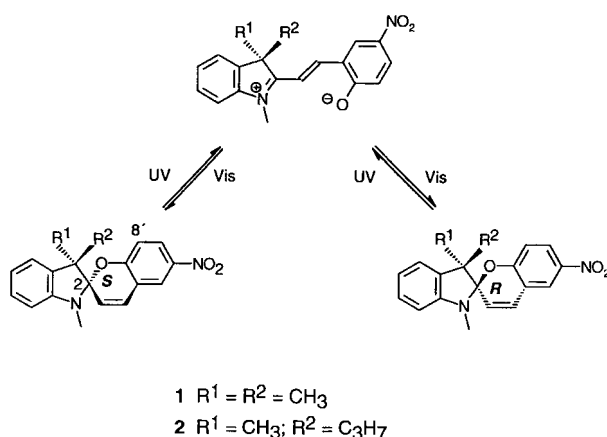


Ein Spiroindolinopyran mit schaltbarer optischer Aktivität**

Lutz Eggers und Volker Buß*

Spiropyrane sind photo- und thermochrome Verbindungen mit vielfältigen technischen Anwendungen. Die physikalische Basis für ihren Einsatz als optische Filter, Aufzeichnungsmaterialien oder in Flachbildschirmen ist das Gleichgewicht zwischen der farblosen „geschlossenen“ Spiro- und der farbigen „offenen“ Merocyaninform.^[1] Beide Formen lassen sich, abgesehen von der thermischen Gleichgewichtseinstellung, durch Belichten im UV- bzw. sichtbaren Bereich ineinander überführen (Schema 1).

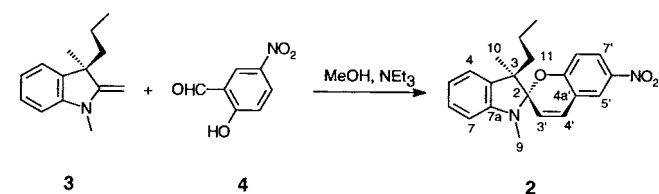


Schema 1.

Mit dem Spiro-Kohlenstoffatom C2 als stereogenem Zentrum sind alle Spiropyrane chiral. In Abwesenheit einer weiteren chiralen Quelle ist jedoch das Verhältnis der beiden Enantiomere im Gleichgewicht immer 1:1. Eine Trennung der Enantiomere ist nur im Dunkeln und bei tiefen Temperaturen, die eine Gleichgewichtseinstellung über das achirale Merocyanin verhindern, denkbar – bei erhöhten Temperaturen wird jede so erzeugte optische Aktivität rasch wieder verschwinden. Dieses Experiment wurde kürzlich von Miyashita^[2] beschrieben, der optisch aktive Derivate von **1** durch Einführen eines chiralen Substituenten an C8' synthetisierte. Die resultierenden Diastereomere wurden durch fraktionierende Kristallisation getrennt und wiesen eine optische Anreicherung von maximal 84:16 auf. In Lösung epimerisiert die Verbindung, und die optische Aktivität, die von dem Spiroatom herrührt, geht vollständig verloren.

Ursache für den Fehlschlag, die optische Aktivität zu bewahren, kann nur die Entfernung zwischen den beiden stereogenen Zentren sein, die für eine hinreichende chirale Erkennung zu groß ist. Ein besseres Resultat könnte man erwarten, wenn man das C3-Atom (die α -Position) zum stereogenen Zentrum macht. Gruda et al.^[3,4] haben Verbindungen dieser Art studiert und fanden, daß das Diastereomerenverhältnis der beiden Enantiomerenpaare in Abhängigkeit von den Substituenten und dem Lösungsmittel zwischen 2.5:1 und 1.3:1 liegt. Da jedoch wäh-

rend des gesamten Syntheseverlaufs keinerlei Enantiomeren- oder Diastereomerenentrennung angestrebt wurde, wurde auch die Frage nach der optischen Aktivität, die diese Verbindungen möglicherweise haben, nicht gestellt. Wir berichten hier über die Synthese von **2**, dem ersten Spiropyran mit permanenter optischer Aktivität.



Schema 2.

Spiroindolinopyrane werden üblicherweise durch Kondensation eines 2-Methylenindols (Fischer-Base) mit einem *ortho*-Hydroxybenzaldehyd dargestellt.^[1] Ein möglicher Syntheseweg zu **2** ist die Reaktion der chiralen Fischer-Base **3** mit 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd **4** (Schema 2). Die Synthese von **3** wurde kürzlich von uns beschrieben.^[5] Die Umsetzung mit **4** in siedendem Methanol ergibt **2** als teeriges, rötliches Öl. Während achirale Spiroindolinopyrane leicht kristallisieren, schlugen alle Versuche fehl, **2** zu kristallisieren – möglicherweise ein erster Hinweis auf seine chirale Natur. Aus diesem Grund wurde die Verbindung **2** durch Kieselgel-Chromatographie gereinigt.

Die Existenz von zwei Diastereomeren wurde NMR-spektroskopisch bestätigt. Bis auf einige im ¹H-NMR-Spektrum nicht genügend aufgelöste Signale erschienen alle Signale, die getrennt erkennbar sind, paarweise, und zwar mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1.6. Dieses Verhältnis, das ein Maß für die chirale Diskriminierung durch C3 darstellt, stimmt mit den Ergebnissen von Gruda et al. überein.^[4] Eine detaillierte ¹H-NMR-Analyse der Stammverbindung **1**, des 1,3,3-Trimethylspiropyran, war die Grundlage für die Zuordnung beider Diastereomere von **2**.^[6] Durch die Interpretation von CH-COSY- und COLOC-Spektren (COSY = Correlation Spectroscopy, COLOC = Correlated Spectroscopy for Long Range Coupling) war schließlich eine komplette Zuordnung aller ¹³C-Signale (und aller aufgelösten Protonensignale) möglich. Bei 303 K wurden NOE-Differenzspektren (NOE = Nuclear Overhauser Effect) der Methylenprotonen der Propylgruppe beider Diastereomere durchgeführt: Bestrahlt man die Methylenprotonen H11* bei $\delta = 1.51$ (der Stern bezeichnet das im Überschuß vorkommende Diastereomer), beobachtet man einen NOE bei $\delta = 6.03$ (als Dublett), dem Signal des H3'-Protons der Doppelbindung. Kein NOE im Bereich von $\delta = 6$ wird detektiert, wenn man das H11-Methylenproton bei $\delta = 1.85$ anregt. Diese Ergebnisse untermauern eindeutig, daß sich bei 303 K in Lösung im Hauptisomer das Sauerstoffatom an der weniger gehinderten Seite des Spiropyran (der Methylseite) befindet; diese Schlußfolgerung wurde schon von Gruda et al.^[4] auf der Basis unveröffentlichter NOE-Experimente angestellt. Ein dynamisches NMR-Experiment ergab keine Änderung des Diastereomerenverhältnisses bis hinab zu 193 K.

Durch die NMR-Spektroskopie kann zwar die relative Orientierung zwischen der Indolinylnyl- und der Pyranylhälfte des Moleküls bestimmt werden; es läßt sich so aber nicht beweisen, daß die Konfiguration an C3 unverändert ist. Zeigt **2** jedoch permanente optische Aktivität, so ist dafür die Integrität des stereogenen Zentrums C3 eine zwingende Voraussetzung. Dies ist in der Tat der Fall, wie eine Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften von **2** ergab. Die UV/Vis-Spektren von **2** nach Bestrahlen mit UV- (254 nm) und mit sichtbarem Licht (> 530 nm)

[*] Prof. Dr. V. Buß, Dr. L. Eggers
 Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität
 Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg
 Telefax: Int. + 203/379-2772
 E-mail: theobuss@uni-duisburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn M. Zähres für die Messung der NMR-Spektren.

zeigt Abbildung 1. Die Spektren spiegeln die Photochromie von **2** wider und sind nahezu identisch mit denen der Stammverbindung **1**.

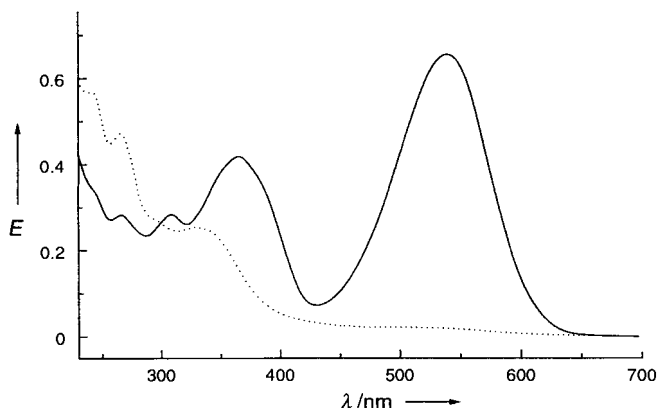


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von **2** [$c = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 1 \text{ cm}$] in Ethanol/Methanol 4:1 bei 24 °C: (—) nach Belichten mit UV-Licht, (·····) nach Belichten mit sichtbarem Licht.

Die Circular dichroismus (CD)-Spektren, die unter den oben angegebenen Bedingungen aufgenommen wurden, zeigt Abbildung 2. Bei Raumtemperatur ist die Spiroform durch eine negative Absorptionsbande um 250 nm und eine Schulter bei 260 nm

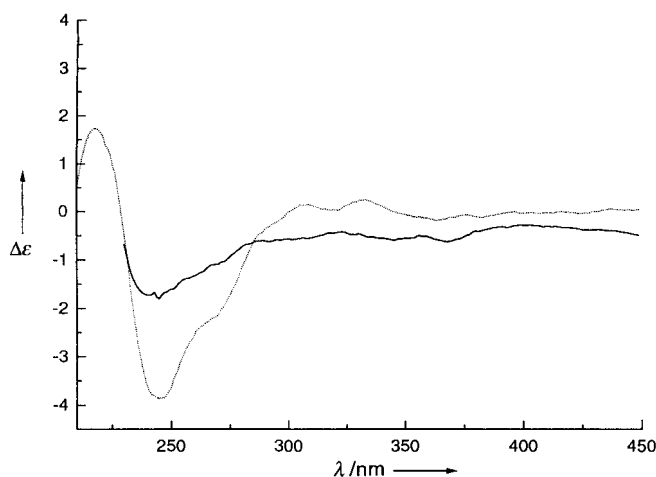


Abb. 2. CD-Spektren von **2** [$c = 7.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 0.1 \text{ cm}$] in Ethanol/Methanol 4:1 bei 24 °C: (—) nach Belichten mit UV-Licht, (·····) nach Belichten mit sichtbarem Licht.

charakterisiert. Nach Bestrahlen mit UV-Licht reduziert sich die Intensität dieser Absorptionsbande um etwa die Hälfte, da sich das Gleichgewicht auf die Merocyaninseite verlagert. Die Abwesenheit einer CD-Bande oberhalb von 400 nm, dem Bereich der intensiven UV-Absorption des Merocyanins, ist nicht überraschend: In der offenen Form, mit seinem praktisch planaren Chromophor,^[1] induziert das verbleibende stereogene Zentrum C3 keinen beobachtbaren CD-Effekt der Cyanin-Bande von **2**, wie wir bei vergleichbaren Systemen gezeigt haben.^[7] Die asymmetrische Induktion von C3 wird jedoch offensichtlich, wenn nach dem Bestrahlen mit sichtbarem Licht der Ring erneut geschlossen und das stereogene Zentrum an C2 zurückgebildet wird: Unter diesen Bedingungen entsteht erneut exakt das CD-Spektrum der Spiroform.

Die CD-spektroskopisch belegte Reversibilität des photochromen Gleichgewichts zeigt, daß die (R)-Konfiguration des

chiralen Zentrums C3^[8] stabil ist. Mit dieser Information und dem Ergebnis des NOE-Experiments ist die absolute Konfiguration des im Gleichgewicht überwiegend vorliegenden Diastereomers als (2*S*,3*R*) und diejenige des zweiten Diastereomers als (2*R*,3*R*) bestimmt.

Ein überraschendes Verhalten zeigt die Verbindung, wenn man sie bei verschiedenen Temperaturen belichtet (Abb. 3).

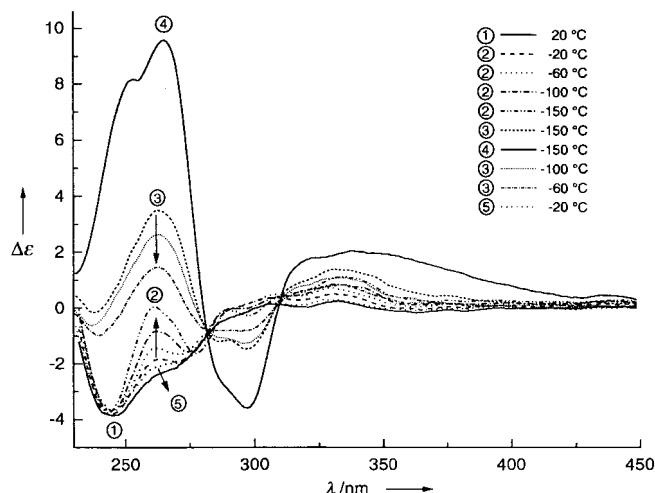


Abb. 3. Temperaturabhängige CD-Spektren von **2** [$c = 7.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $d = 0.1 \text{ cm}$] in Ethanol/Methanol 4:1; Belichtungsbedingungen siehe Text.

Wird die geschlossene Form (Spektrum ①) im Dunkeln auf -150°C abgekühlt (Spektrenserie ②), so wird die Schulter bei 260 nm schrittweise positiver, während sich die Intensität der negativen Bande bei 245 nm nicht ändert. Diese Veränderungen spiegeln keine Änderung des Diastereomerenverhältnisses wider, das ja ausweislich des dynamischen NMR-Experimentes zumindest bis hinab zu -80°C konstant bleibt. Mit einer Gleichgewichtsänderung ebenfalls nicht in Einklang zu bringen ist die konstante Intensität der CD-Bande bei 245 nm. Die beobachteten Veränderungen im Bereich um 260 nm ordnen wir deshalb einem unabhängigen dynamischen Prozeß zu, z.B. dem Einfrieren der Nitrogruppenrotation oder der Inversion der N-Methylgruppe.

Wird diese Lösung bei -150°C mit UV-Licht bestrahlt, so verschwindet die negative CD-Bande bei 254 nm, und eine breite positive Absorption mit einem Maximum bei 260 nm erscheint stattdessen (Spektrum ③). Die Intensität dieser Bande ist sowohl von der Temperatur als auch von der Belichtungsdauer abhängig. Die maximale positive Absorption, $\Delta\epsilon_{\text{max}}(250 \text{ nm}) = 8$, wird erreicht, wenn man die Probe bei -150°C kontinuierlich mit UV-Licht bestrahlt (Spektrum ④). Bei höheren Temperaturen ist die maximal erreichbare Absorption geringer ($\Delta\epsilon_{\text{max}} = 7$ und 2 bei -100 bzw. -50°C). In diesen Fällen muß die Probe nach der UV-Belichtung noch mit sichtbarem Licht bestrahlt werden, um die Merocyaninform, die unter diesen Bedingungen gebildet wurde, in die geschlossene Spiroform zu überführen. Bei sehr tiefen Temperaturen ist dies nicht notwendig, da die Spiroform dann stabiler ist als die Merocyaninform, deren Konzentration sehr klein wird. Unabhängig von der letztlich erreichten Intensität und Form des Spektrums bildet sich das ursprüngliche Spektrum beim Aufwärmen im Dunkeln wieder zurück (Spektren ⑤ und ①).

Die Existenz zweier isosbestischer Punkte beweist, daß die Änderungen der Spektren von ② nach ③ oder ④ durch das Gleichgewicht zwischen zwei Spezies verursacht wird. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um die beiden diastereo-

meren Spiropyrane, die über das photochemisch erzeugte offene Merocyanin äquilibrieren. Theoretische Betrachtungen stützen diese Schlußfolgerung: Nach den Ergebnissen von CNDO/S-Rechnungen hat das (2*S*,3*R*)-Isomer zwei angeregte Zustände bei 285 und 253 nm mit Rotationsstärken von -15 bzw. -29×10^{-40} cgs Einheiten. Die entsprechenden Werte des (2*R*,3*R*)-Isomers betragen 7 und 33×10^{-40} cgs Einheiten, d. h. die chiroptischen Eigenschaften sind, wie erwartet, pseudoenantiomer. Die positive Amplitude der 250-nm-Bande ist dann ein Maß für den Diastereomerenüberschuß von (2*R*,3*R*)- über (2*S*,3*R*)-2. In den Spektren ① und ②, mit ihrem experimentell bestimmten 23%igen *de* von (2*S*,3*R*)- über (2*R*,3*R*)-2, ist diese Bande negativ.

Optisch aktive Spiropyrane könnten als chiroptische Schalter technische Anwendung finden.^[9] Die Merocyaninform, die in einer Polymermatrix stabilisiert werden kann,^[11] hat andere chiroptische Eigenschaften als die Spiroform. Die Information bezüglich des Zustandes der Verbindung („offen“ oder „geschlossen“) läßt sich durch nicht-destruktive Verfahren ermitteln, z. B. durch Messung der optischen Rotation oder der Elliptizität. Dank ihrer Chiralität könnten optisch aktive Spiropyrane auch als photochemisch schaltbare chirale Dotierungsmittel in Flüssigkristallen nützlich sein.^[10]

Ein anderer Schaltmechanismus könnte die temperaturabhängige Inversion der Diastereomerenzusammensetzung nutzen^[11] („Diastereomeren-Schalter“). Wird das bei Raumtemperatur vorliegende Diastereomerenungleichgewicht bei Temperaturen unterhalb von -40°C eingefroren, kann durch Bestrahlen mit UV-Licht die Diastereomerenzusammensetzung geändert und dadurch Information gespeichert werden. Zum Lesen läßt sich jede chiroptische Eigenschaft, z. B. die optische Rotation außerhalb der Absorptionsbande der beiden Diastereomere, nutzen. Die Information ist photochemisch stabil gespeichert, d. h. sie kann nicht durch Belichten mit sichtbarem Licht, sehr wohl aber durch einfaches Erwärmen gelöscht werden. Im vorliegenden Beispiel ist dieses Verfahren noch auf Temperaturen unter -40°C beschränkt, durch geeignete Strukturvariation sollte sich dieses Diastereomerenungleichgewicht in technisch interessante Temperaturbereiche verschieben lassen.

Experimentelles

2: 290 mg (1.7 mmol) 4 werden in 6 mL wasserfreiem Methanol und 0.7 mL Triethylamin unter Stickstoff gelöst. Eine Lösung von 3 [5] (370 mg, 1.7 mmol) in 6 mL wasserfreiem Methanol wird in einer Portion zu der Benzaldehydlösung 4 gegeben, und es wird 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60; Essigsäureethylester/Ethanol 6:1) ($R_f = 0.45$). Ausbeute: 260 mg (44%). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.72$ (t, 3 H; H-13), 0.79 (t, 3 H; H-13*), 1.20–1.22 (m, 2 H; H-12*), 1.23 (s, 3 H; H-10), 1.26 (s, 3 H; H-10*), 1.48–1.53 (m, 4 H; H-12, H-11*), 1.83–1.87 (m, 2 H; H-11), 2.66 (s, 3 H; H-9), 2.75 (s, 3 H; H-9*), 6.03–6.07 (t, $^3J = 3.1$ Hz, 2 H; H-3', H-3''), 6.57 (dd, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H; H-7), 6.61 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H; H-7*), 6.80–6.84 (m, 3 H; H-5, H-5*, H-8*), 6.87 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 0.5$ Hz, 1 H; H-8'), 7.07–7.08 (ddd, 1 H; H-6*), 7.13–7.21 (m, 5 H; H-4, H-4*, H-4', H-4'', H-6), 8.03 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-7*), 8.06 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-7), 8.12 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-5*), 8.15 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-5'). * = 2*S*,3*R*-Spiropyran. $^{13}\text{C-NMR}$ (*S,R*-Form, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.2$ (C-13), 17.5 (C-10), 17.7 (C-12), 28.6 (C-9), 39.3 (C-11), 56.3 (C-3), 107.4 (C-7), 107.7 (C-2), 115.6 (C-8'), 119.4 (C-5), 119.6 (C-4a'), 122.1 (C-3), 123.0 (C-5'), 123.4 (C-6), 125.9 (C-7), 128.1 (C-4), 128.8 (C-4'), 134.2 (C-3a), 141.4 (C-6'), 149.0 (C-7a), 160.3 (C-8a'); (*R,R*-Form, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.8$ (C-13), 17.9 (C-12), 22.9 (C-10), 27.7 (C-9), 37.1 (C-11), 54.2 (C-3), 105.5 (C-2), 107.3 (C-7), 115.6 (C-8'), 119.3 (C-4a'), 119.9 (C-5), 122.0 (C-6), 122.7 (C-3), 123.1 (C-5'), 125.9 (C-7), 127.5 (C-4'), 128.0 (C-4), 137.1 (C-3a), 141.4 (C-6'), 147.7 (C-7a), 159.6 (C-8a'). MS (EI, 70 eV): m/z (%): 350 (24) [M^+], 308 (44), 200 (42), 158 (100). Die CD-Spektren wurden mit einem AVIV-CD-Spektrometer 62A DS aufgenommen, das mit einem thermostatisierbaren Tieftemperatur-einsatz versehen war. Die Proben von 2 wurden mit 4 W und einem 254-nm-Filter oder mit 150 W und einem > 530 -nm-Filter bestrahlt.

Stichworte: Chiralität · Circulardichroismus · Molekulare Schalter · Spiropyrane

- [1] R. Gugliemetti in *Photochromism. Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam 1990, Kap. 8 und 23.
- [2] A. Miyashita (Otsuka Kagaku Kabushiki Kaisha) JP 78977/93, 1993; EP 0 640 605 A1 [*Chem. Abstr.* 1995, 122, 160490a].
- [3] I. Gruda, R. M. Leblanc, *Can. J. Chem.* 1976, 54, 576–580.
- [4] I. Gruda, R. M. Leblanc, J. Sochanski, *Can. J. Chem.* 1978, 56, 1296–1301.
- [5] L. Eggers, V. Buß, *Liebigs Ann.* 1996, 979–983.
- [6] S.-R. Keum, K.-B. Lee, P. M. Kazmeier, R. A. Manderville, E. Buncel, *Magn. Reson. Chem.* 1992, 30, 1128–1131.
- [7] L. Eggers, K. Kolster, V. Buß, *Chirality*, im Druck.
- [8] L. Eggers, V. Buß, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1996, 108, 973–975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 870–872.
- [9] E. W. Meijer, B. L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 235, 169–180.
- [10] G. Solladie, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* 1984, 96, 338–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 348–359.
- [11] Die wellenlängen- und lösungsmittelabhängige Diastereomerenumwandlung eines dissymmetrischen Alkens wurde kürzlich beschrieben: W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* 1995, 107, 346–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 348–351.

Selbstorganisation von Nanokristalliten zu einer Überstruktur mit Halbleitereigenschaften**

Lucy Cusack, Rosalba Rizza, Alexander Gorelov und Donald Fitzmaurice*

Professor David A. Brown zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Selbstorganisation von Nanokristalliten und Molekülen in Lösung unter Bildung komplexer Nanostrukturen ist ein wichtiges Ziel der Materialwissenschaften.^[1] So ist die Aggregation von nanometerdimensionierten Funktionseinheiten in Lösung zu „programmieren“. Ein wichtiges Zwischenziel ist die Selbstorganisation von Nanokristalliten unter Bildung regelmäßiger Anordnungen oder Überstrukturen in Lösung.^[2–4] Tatsache ist, daß die Möglichkeiten zur Selbstorganisation von Molekülen in Lösung bereits auf einem weit aus höheren Entwicklungsstand sind.^[5] Wir beschreiben hier die durch Erkennung gesteuerte Selbstorganisation von TiO_2 -Nanokristalliten in Lösung unter Bildung einer Überstruktur, wobei eine Methode verwendet wird, die ein hohes Anwendungspotential aufweist.

Die Selbstorganisation von Komplexen aus einem Nanokristallit und einem Molekül ist bekannt.^[6, 7] In diesen Komplexen, die auch als Heterosupramoleküle bezeichnet werden, bleiben die intrinsischen Eigenschaften des Nanokristallits und des Moleküls erhalten. Darüber hinaus hat das Heterosupramolekül eine ihm eigene Funktion. Beim Heterosupramolekül TiO_2 -(I+II) (Schema 1) ist es z. B. der lichtinduzierte Elektronentransfer.^[7] Um TiO_2 -(I+II) zu erhalten, wird eine kolloidale Dispersion von TiO_2 -Nanokristalliten in Gegenwart des Stabilisators I hergestellt (TiO_2 -I).^[8, 9] Bei Zugabe von II wird dieses von TiO_2 -I erkannt und unter Bildung von TiO_2 -(I+II) gebunden.^[7]

[*] Dr. D. Fitzmaurice, L. Cusack, R. Rizza, A. Gorelov
Department of Chemistry, University of Dublin
Belfield, IRL-Dublin 4 (Irland)
Telefax: Int. + 1/706-2127
E-mail: dfitz@macollamh.ucd.ie

[**] Diese Arbeit wurde durch das Joule-III-Programm der Kommission der Europäischen Union (Projekt JOR3-CT93-0107) sowie von Forbairt (Projekt SC/95/203) unterstützt.