

ZUR PHOTOKINETIK DER STYRYLDIAZINE

H. FEHN† und H.-H. PERKAMPUS

Institut für Physikalische Chemie, der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, Geb. 2643.02, D-4000 Düsseldorf, Deutschland

(Received in Germany 2 September 1977; Received in the UK for publication 15 January 1978)

Zusammenfassung—Die Photokinetik der *trans-cis*-Isomerisierung und der *cis*-Cyclisierung der 6 isomeren Styryldiazine wird untersucht. Die kinetische Analyse bestätigt die Annahme, dass die *trans-cis*-Isomerisierung unter Beteiligung eines Triplettzustandes abläuft, die Cyclisierung dagegen nur über Singulettzustände. Die quantitative Auswertung gestattet die Bestimmung der Quanten ausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung, die eine starke Abhängigkeit von der Stellung der beiden N-Atome erkennen lassen.

Abstract—The photokinetic of *trans-cis*-isomerization and *cis*-cyclization of 6 Styryldiazine isomers are investigated. The kinetical analysis confirm the assumption, that the *trans-cis*-isomerization runs under participation of a triplet state, but the cyclization only over a singlet state. The quantitative evaluation allows to determine the quantum yields of *trans-cis*-isomerization, which shows a strong dependence from the positions of both N-atoms.

EINLEITUNG

In Fortführung unserer Untersuchungen zur photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung und Cyclisierung der Dipyridyl-äthene¹⁻³ haben wir analoge Untersuchungen an den Benzyliden-amino-pyridinen und Pyridinal-anilinen⁴ sowie den Styryldiazinen⁵ durchgeführt. Die Cyclisierungsprodukte dieser Edukte führen zu 14 isomeren Diazaphenanthrenen, so dass unter Einschluss der Dipyridyl-äthene, deren photochemische Cyclisierung zu den 10 isomeren Phenanthrolinen führt, alle 24 isomeren Diaza-phenanthrene zugänglich geworden sind.

Während die Schiffchen Basen (hier die Benzyliden-aminopyridine u. Pyridinalaniline) nur in stark saurer Lösung cyclisierungsfähig sind,⁶ gelingt die Photocyclisierung der Styryl-1, 3- und Styryl-1,4-Diazine auch in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. n-Heptan. Die Styryl-1, 2-Diazine sind aufgrund ihrer langwelligen n- π^* -Anregungszustände ebenfalls nur in stark saurer Lösung cyclisierbar. Dagegen lassen sich die *trans-cis*-Photoisomerisierungen bei allen Styryldiazinen in organischen Lösungsmitteln verfolgen. In der vorliegenden Arbeit soll daher die Photokinetik der Styryldiazine in organischen Lösungsmitteln genauer beschrieben werden.

1. Allgemeine Bemerkungen zur Photokinetik

Abb. 1 gibt einen Überblick über die Photoreaktionen der 6 isomeren Styryldiazine in n-Heptan als Lösungsmittel. In dieser Abbildung sind die Konformeren der *trans*-Styryldiazine, die aufgrund der Stellung ihrer N-Atome nicht cyclisierungsfähig sind, nicht mit aufgeführt. Die Styryl-1, 2-diazine mit langwelligen n- π^* -Banden sind in n-Heptan ebenfalls nicht cyclisierungsfähig. Von den drei verbleibenden Styryldiazinen wurde das 5-Styryl-1, 3-diazin (d) bezüglich der Untersuchung der Kinetik der Photocyclisierungsreaktion ausgewählt, da diese Verbindung, im Vergleich zum 2-Styryl-1, 4- (f) und 4-Styryl-1, 3-diazin (e), bereits bei den präparativen photochemischen Untersuchungen erkennen liess, dass in normalen Messzeiten die Photocyclisierungsreaktion quantitativ zu verfolgen ist.

In Abb. 2 sind die Konzentrationsänderungen, die sich bei Bestrahlung des 5-Styryl-1, 3-diazins in n-Heptan ergeben, dargestellt. Man erkennt aus dieser Darstellung, dass die Bildung des Cyclisierungsproduktes (Diazaphenanthren) erst beobachtet werden kann, wenn das *cis*-Isomere in genügender Menge gebildet worden ist. Dieser Befund widerlegt somit die Annahme, dass das *cis*-Isomere und das Cyclisierungsprodukt einen gemeinsamen angeregten Zwischenzustand besitzen,⁷ da dann von Anfang an *cis*-Produkt und Diazaphenanthren nebeneinander auftreten müssten. Man kann daher in Analogie zur Photochemie des Stilbens nach Stegmeier⁸ annehmen, dass der Anregungszustand, der zur Cyclisierung führt, verschieden von dem sein muss, der zur *trans-cis*-Isomerisierung führt. Analoge Verhältnisse ergeben sich für das 2-Styryl-1, 4-diazin, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist. Im Vergleich zu Abb. 2 erkennt man jedoch, dass die Bildung des Cyclisierungsproduktes erst sehr spät einsetzt und ausserdem stets noch *trans*-Edukt vorliegt. Aus diesen Gründen wurde von einer quantitativen Verfolgung der Photokinetik bei dieser Verbindung abgesehen. Dies gilt auch für das bereits erwähnte 4-Styryl-1, 3-diazin.

Die Abbs. 2 und 3 lassen ausserdem erkennen, dass zu Beginn der Reaktion die Photoisomerisierung nicht durch die Photocyclisierung gestört wird, während umgekehrt die Photocyclisierung nicht mehr durch die *trans-cis*-Isomerisierung beeinflusst wird.

Eine Kontrolle, inwieweit die Reaktionen sich gegenseitig beeinflussen, kann man mittels der Extinktionsdifferenzen-(ED) bzw. der Extinktionsdifferenzen-Quotienten -(EDQ) - Diagramme nach Mauser⁹ durchführen. Wie von Mauser ausführlich begründet wurde, besteht bei einer einzelnen unabhängigen Teilreaktion ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen den zeitlichen Extinktionsdifferenzen bei verschiedenen Wellenzahlen, bezogen auf eine festgehaltene Wellenzahl. Bei zwei linear unabhängigen Teilreaktionen besteht dagegen ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen den Quotienten der zeitlichen Extinktionsdifferenzen.¹⁰ In Abb. 4 ist das ED-Diagramm für das nicht cyclisierungsfähige 2-Styryl-1, 3-diazin (c) wiedergegeben. In Abb. 5 ist das EDQ-Diagramm für das 5-Styryl-1, 3-diazin (d) dargestellt. Aus diesen Abbildungen

†Auszug aus der Dissertation, Universität Düsseldorf (1975).

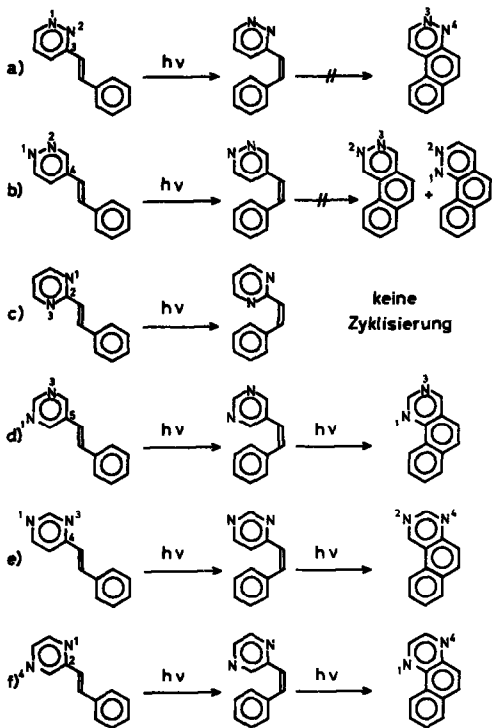


Abb. 1. Überblick über die Photoreaktionen der 6 isomeren Styryldiazine in n-Heptan.

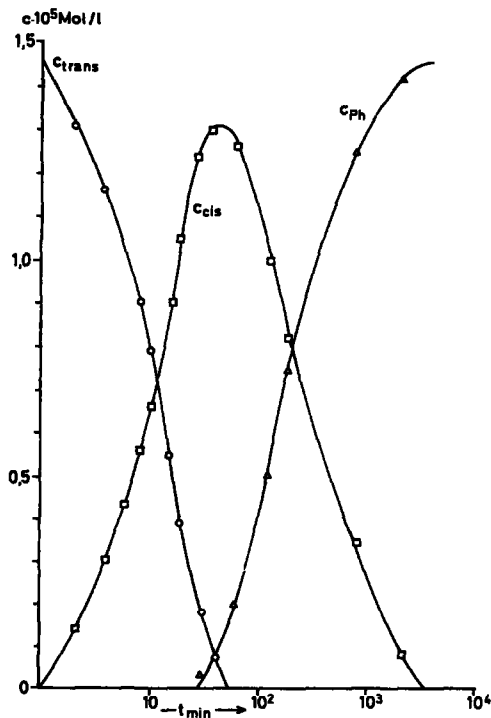


Abb. 2. Konzentrationsänderungen des 5-Styryl-1, 3-diazins in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit in n-Heptan bei Raumtemperatur.

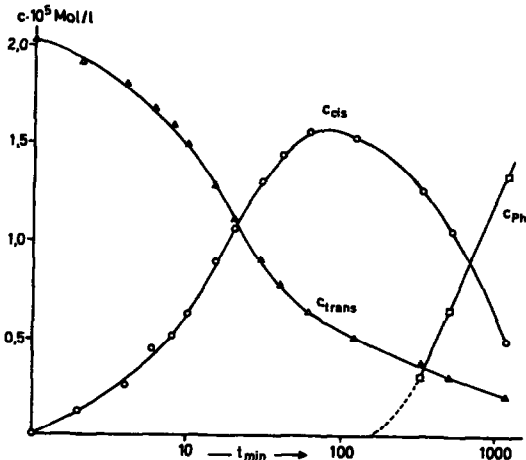


Abb. 3. Konzentrationsänderungen des 2-Styryl-1, 4-diazins in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit in n-Heptan bei Raumtemperatur.

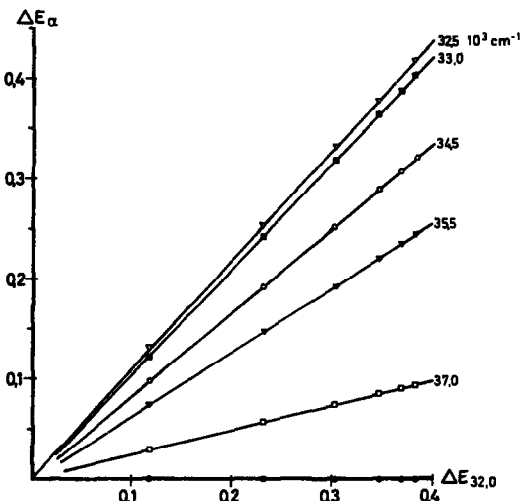


Abb. 4. ΔE -Diagramm für das 2-Styryl-1, 3-diazin in n-Heptan bei Raumtemperatur.

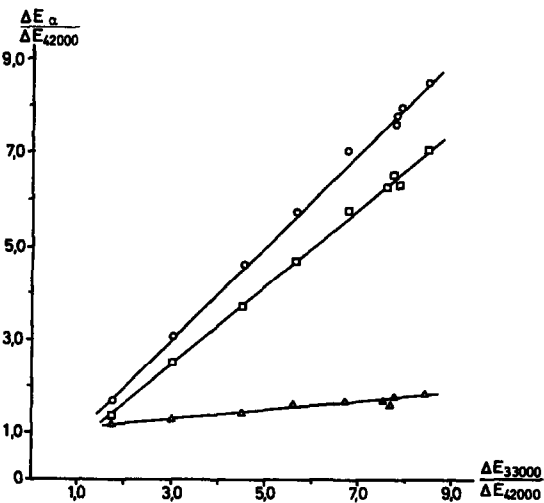


Abb. 5. Extinktionsdifferenzen - Quotienten - Diagramm für das 5-Styryl-1, 3-diazin in n-Heptan bei Raumtemperatur. Δ - α : 41000 cm^{-1} ; \square - α : 32000 cm^{-1} ; \circ - α : 34500 cm^{-1} .

können wir entnehmen, dass im ersten Fall eine und im zweiten zwei linear unabhängige Reaktionen vorliegen. Aus den ED-Diagrammen aller Styryldiazine ist ausserdem zu ersehen, dass im Fall der Photocyclisierung Abweichungen von der Linearität erst bei grösseren Änderungen der Extinktionen, d.h. erst nach längeren Zeiten auftreten. Dies bedeutet, dass die *trans-cis*-Isomerisierung in ihrer Anfangszeit als unbeeinflusst von der Photocyclisierung angesehen werden kann.

2. Photoisomerisierung der Styryldiazine

Abb. 6 gibt das für die Photoisomerisierung zugrunde gelegte Termschema und damit auch das angenommene Reaktionsschema wieder. Das Koeffizientenschema dieser Photoreaktion ergibt sich zu:

	A	A'	T	B	B'	λ
λ_1	-1	+1	0	0	0	I_{abs}^A/V
λ_2	+1	-1	0	0	0	$k_2 \cdot c_A$
λ_3	0	-1	+1	0	0	$k_3 \cdot c_{A'}$
λ_4	+1	0	-1	0	0	$k_4 \cdot c_T$
λ_5	0	0	-1	+1	0	$k_5 \cdot c_T$
λ_6	0	0	0	-1	+1	I_{abs}^B/V
λ_7	0	0	0	+1	-1	$k_7 \cdot c_B$
λ_8	0	0	+1	0	-1	$k_8 \cdot c_{B'}$

(1)

Aus (1) lassen sich die Gleichungen für die Bildungsgeschwindigkeiten der beteiligten Stoffe entwickeln. Für die Quantenausbeute der Bildung des *cis*-Produkts zu Beginn der Reaktion, also ohne Berücksichtigung der Rückreaktion *cis-trans*, ergibt sich bei Anwendung der Bodenstein-Hypothese der Ausdruck:

$$\frac{dc_B/dt}{I_{abs}^B/V} = \varphi_B^A = \frac{k_5 + k_3}{(k_2 + k_3) \times (k_4 + k_5)} \quad (2)$$

Nach dieser Beziehung sollte also die Quantenausbeute zu Beginn der Reaktion von der Konzentration unabhängig sein.

Unter Berücksichtigung der Rückreaktion ergeben sich die folgenden Ausdrücke für die Quantenausbeuten:

(a) *trans* \rightarrow *cis*:

$$\frac{dc_A/dt}{I_{abs}^A/V} = \varphi_B^A = \frac{k_2}{k_2 + k_3} + \frac{k_3 + k_4}{(k_2 + k_3)(k_4 + k_5)} + \frac{k_4 \times k_8}{(k_7 + k_8)(k_4 + k_5)} \frac{I_{abs}^B}{I_{abs}^A} - 1. \quad (3)$$

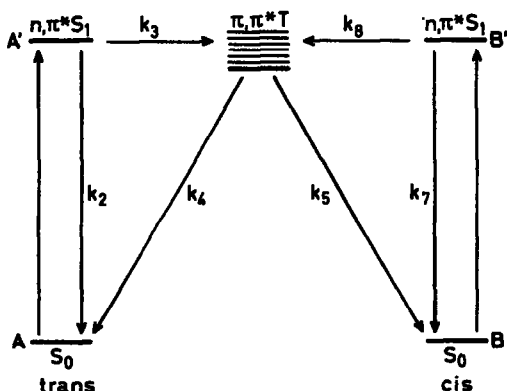


Abb. 6. Isomerisierungsmechanismus der *trans*-Styryldiazine.

(b) *cis* \rightarrow *trans*:

$$\frac{dc_B/dt}{I_{abs}^B/V} = \varphi_B^B = \frac{k_7}{k_7 + k_8} + \frac{k_5 \times k_8}{(k_7 + k_8)(k_4 + k_5)} + \frac{k_5 \times k_3}{(k_2 + k_3)(k_4 + k_5)} \frac{I_{abs}^A}{I_{abs}^B} - 1. \quad (4)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) lassen sich die Abhängigkeiten der Quantenausbeuten von den absorbierten Intensitäten und damit von den Konzentrationen zu jedem Zeitpunkt der Reaktion ersehen.

Für Auswertung der Konzentrationsänderungen mittels spektral-photometrischer Messungen ergeben sich die Beziehungen:

(a) *trans* \rightarrow *cis*:

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A} = \varphi_B^A \epsilon_B \times I_0 \times \int_{t=0}^t \frac{c_B}{c_A} \times \frac{1-10^{-E}}{E} dt - \varphi_B^A \epsilon_A \times I_0 \times \int_{t=0}^t \frac{1-10^{-E}}{E} dt \quad (5)$$

(b) *cis* \rightarrow *trans*:

$$\int_{c_{B,0}}^{c_{B,t}} \frac{dc_B}{c_B} = \varphi_B^B \epsilon_A \times I_0 \times \int_{t=0}^t \frac{c_A}{c_B} \times \frac{1-10^{-E}}{E} dt - \varphi_B^B \epsilon_B \times I_0 \times \int_{t=0}^t \frac{1-10^{-E}}{E} dt. \quad (6)$$

Hierin bedeuten:

- φ_B^A Differentielle Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung,
- φ_B^B Differentielle Quantenausbeute der *cis-trans*-Isomerisierung,
- ϵ_A Extinktionskoeffizient der *trans*-Verbindung,
- ϵ_B Extinktionskoeffizient der *cis*-Verbindung (in $\text{lit} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$),
- I_0 Eingestrahle Lichtintensität in $\text{Einstein/s} \times \text{cm}^3$,
- E gemessene Extinktion zur Zeit t
- c_A, c_B Konzentrationen der *trans*- und *cis*-Isomeren zur Zeit t .

Für den Beginn der *trans-cis*-Isomerisierung kann c_B gegen c_A vernachlässigt werden, so dass sich aus (5) ergibt:

$$\int_{c_{A,0}}^{c_{A,t}} \frac{dc_A}{c_A} = -\varphi_B^A \epsilon_A \times I_0 \int_{t=0}^t \frac{1-10^{-E}}{E} dt. \quad (5a)$$

In dieser Beziehung sind alle Grössen, bis auf φ_B^A , durch die Messung zugänglich oder durch die Messbedingungen vorgegeben, so dass die Quantenausbeute φ_B^A der *trans-cis*-Isomerisierung für den Beginn der Reaktion bestimmt werden kann. In diesem Fall sollte ausserdem nach Gl. (2) die Quantenausbeute von der Konzentration unabhängig sein. Für die in *n*-Heptan nicht cyclisierungs-fähigen Styryl-diazine sind die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tabelle lässt erkennen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Unabhängigkeit von der Konzentration bestätigt wird.

Tabelle 1. Quantenausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung einiger Styryldiazine zu Beginn der Reaktion

	$c_0 \times 10^5 \text{ Mol/l}$	φ_B^A
4-Styryl-1,2-diazin	1.143	0.516
	1.350	0.500
	1.618	0.511
3-Styryl-1,2-diazin	1.343	0.045
	1.500	0.051
	1.623	0.045
2-Styryl-1,3-diazin	1.121	0.123
	1.321	0.125
	1.566	0.120

Eine analoge Auswertung für die übrigen Styryldiazine liefert die in Tabelle 2 zusammengestellte Quantenausbeute der *trans-cis*-Isomerisierung aller Styryldiazine für den Beginn der Reaktion.

Tabelle 2. Quantenausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung der Styryldiazine

Verbindung	Quantenausbeute der Isomerisierung
4-Styryl-1,2-diazin	0.50
5-Styryl-1,3-diazin	0.30
4-Styryl-1,3-diazin	0.24
2-Styryl-1,4-diazin	0.15
2-Styryl-1,3-diazin	0.12
3-Styryl-1,2-diazin	0.05

3. Photocyclisierung

In Abb. 7 ist der angenommene Mechanismus für die Dehydrocyclisierung angegeben. Hierfür ergibt sich das folgende Koeffizientenschema:

	B	B'	C'	C	Ph	λ
λ_1	-1	+1	0	0	0	I_{abs}^B/V
λ_2	+1	-1	0	0	0	$k_2 \cdot c_B$
λ_3	0	-1	+1	0	0	$k_3 \cdot c_B$
λ_4	0	-1	0	+1	0	$k_4 \cdot c_B$
λ_5	0	0	-1	+1	0	$k_5 \cdot c_C$
λ_6	0	0	0	-1	+1	$k_6 \cdot c_C$

Die Bedeutung von B, B', C', C und Ph ist unmittelbar aus Abb. 7 zu entnehmen. Aus dem Koeffizientenschema (7) lassen sich wieder die Bildungsgeschwindigkeiten der beteiligten Stoffe gewinnen. Unter Berücksichtigung der Bodensteinhypothese erhält man einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit des Diazaphenanthrens (P).

$$\frac{dc_{Ph}}{dt} = \frac{k_4 + k_3}{k_2 + k_3 + k_4} \times \frac{I_{abs}^B}{V} \quad (8)$$

Daraus ergibt sich die Quantenausbeute der Dehydrocyclisierung zu:

$$\frac{dc_{Ph}}{dt} / I_{abs}^B / V = \varphi_C^B = \frac{k_3 + k_4}{k_2 + k_3 + k_4} \quad (9)$$

Dieser Ansatz führt zu dem Ergebnis, dass die Quantenausbeute für die Dehydrocyclisierungsreaktion unabhängig von der vom *cis*-Styryldiazin absorbierten Intensität und damit zu jedem Zeitpunkt der Reaktion unabhängig von der Konzentration des *cis*-Styryldiazins sein muss. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Sauerstoffkonzentration in der Messküvette sehr gross ist, und damit die Dunkelreaktion λ_6 nicht von der Sauerstoffkonzentration abhängt. Diese Annahme ist für die eingesetzten Konzentrationen von $\sim 10^{-5} \text{ mol/l}$ als Anfangskonzentrationen berechtigt.

Für die Auswertung der Konzentrationsänderungen mittels spektralphotometrischer Messungen ergibt sich die zu Gl. (5) und (6) analoge Beziehung:

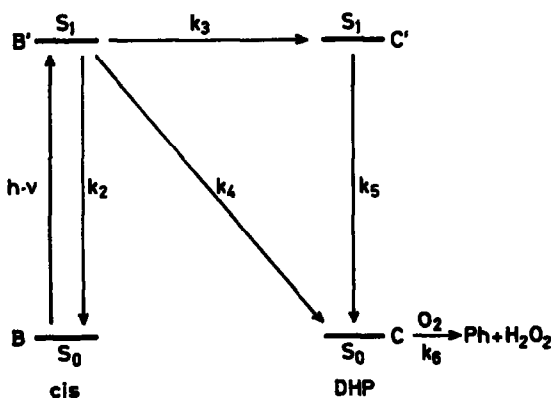
$$\int_{c_{B,0}}^{c_{B,t}} \frac{dc_B}{c_B} = \varphi_B^A \times \epsilon_A \times I_0 \int_{t=0}^t \frac{c_A}{c_B} \times \frac{1 - 10^E}{E} dt - (\varphi_A^B + \varphi_C^B) \epsilon_B \times I_0 \int_{t=0}^t \frac{1 - 10^E}{E} dt \quad (10)$$

Die Integrale über $\ln c_i$ ergeben sich unmittelbar aus den zeit-abhängigen Messwerten. Die Integrale auf der rechten Seite der Gl. (10) können graphisch bestimmt werden, wenn man den Ausdruck

$$\frac{1 - 10^E}{E} \text{ und } \frac{c_A}{c_B} \times \frac{1 - 10^E}{E} \text{ als Funktion der Zeit } t.$$

darstellt. Die Bestimmung von c_A , c_B und c_C erfolgt mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes bei verschiedenen Wellenzahlen unter Berücksichtigung der Beziehung $c_0 = c_A + c_B + c_C$ (c_0 = Einwaagekonzentration mol/l).

Wie für das Beispiel 5-Styryl-1, 3-diazin aus Abb. 2 hervorgeht und die Auswertung nach Gl. 10 bestätigt, ist die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung nach etwa 60 Min. beendet, da dann kein *trans*-Edukt mehr vorhanden ist. Das durch die *cis-trans*-Isomerisierung zurückgebildete *trans*-Edukt wird sofort wieder in *cis*-Produkt umgewandelt, da offensichtlich die *trans-cis*-Isomerisierung wesentlich schneller vor sich geht als die *cis-trans*-Isomerisierung. Der Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen *trans*-Edukt und *cis*-Produkt steht entgegen, dass dieses Gleichgewicht durch die Bildung des Dihydrophenanthrens ständig gestört wird. Eine Rückreaktion vom Dihydrophenanthren zum *cis*-Styryldiazin konnte unter den experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden. Wenn also kein *trans*-Edukt

Abb. 7. Cyclisierungsmechanismus der *cis*-Styryldiazine.

mehr vorhanden ist, erhalten wir statt Gleichung 10:

$$\int_{c_B(t_1)}^{c_B(t_2)} \frac{dc_B}{c_B} = -(\varphi_A^B + \varphi_C^B) \times \epsilon_B \times I_0 \int_{t_1}^{t_2} \frac{1 - 10^{-E}}{E} dt. \quad (11)$$

Es muss also nur der Ausdruck $\int_{t_1}^{t_2} \frac{1 - 10^{-E}}{E} dt$

für alle Messpunkte, die zeitlich dem Verschwinden des *trans*-Edukts folgen, bestimmt werden.

Wenn der Ansatz, der im Koeffizientenschema (7) wiedergegeben ist, gültig bleiben soll, so darf nach Gl. 9 die Quantenausbeute φ_C^B keine Funktion der Zeit mehr sein. Für jedes gewählte Zeitintervall muss also die Quantenausbeute φ_C^B konstant sein. Tabelle 3 zeigt die Bestimmung des Ausdrucks $I_0 \times \epsilon_B \times (\varphi_A^B + \varphi_C^B)$. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist dieser Ausdruck auch für grosse Zeitintervalle konstant.

Tabelle 3. Auswertung der Cyclisierung des 5 - Styryl - 1,3 - diazines $I_0 = 1.165 \times 10^{-6}$ [E/sec l]; $\epsilon_B = 2719$ [$1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$]

Zeitintervall min.	$\Delta \ln c_B$	$\int_{t_1}^{t_2} \frac{1 - 10^{-E}}{E}$	$I_0 \times \epsilon_B (\varphi_A^B + \varphi_C^B)$
60-120	-0.229	125.5	0.0018
60-180	-0.427	253.52	0.0017
60-1020	-1.304	748.56	0.0017
120-180	-0.208	128.02	0.0016
120-1020	-1.075	623.07	0.0017
180-1020	-0.867	495.05	0.0017

Die Tatsache, dass dieser Ausdruck konstant ist, weist darauf hin, dass $\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi_B^A = 0$ ist. Unter der Annahme, dass φ_A^B vernachlässigt werden kann, ergibt sich die Quantenausbeute der Cyclisierung zu $\varphi_C^B = 0.56$.

4. Diskussion

4.1 *Isomerisierung*. Wenn der in Abb. 6 vorgeschlagene Mechanismus der *trans-cis*-Isomerisierung richtig ist, muss nach den Gleichungen (3) und (4) ein linearer Zusammenhang zwischen den Quantenausbeuten φ_B^A bzw. φ_A^B und dem Quotienten I_{abs}^B/I_{abs}^A bzw. seinem Kehrwert bestehen. Berechnet man den Quotienten mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes, so erhält man:

$$\frac{I_{abs}^A}{I_{abs}^B} = \frac{\epsilon_A \times c_A}{\epsilon_B \times c_B} \text{ bzw. } \frac{I_{abs}^B}{I_{abs}^A} = \frac{\epsilon_B \times c_B}{\epsilon_A \times c_A} = \text{const.} \times \frac{c_B}{c_A}. \quad (12)$$

Danach sollte also während der gesamten Versuchsdauer gelten, dass die Quantenausbeuten in einem linearen Verhältnis zu den Quotienten der Konzentrationen der beteiligten Stoffe stehen. Da die graphische Auswertung der Integrale in den Gleichungen (5) und (6) es jedoch nur gestattet, die Quantenausbeute bzw. die Ausdrücke $\varphi_A^B \times \epsilon_B \times I_0$ oder $\varphi_B^A \times \epsilon_A \times I_0$ zu bestimmen, muss über die Konzentrationsquotienten (12) zwischen den einzelnen Messpunkten integriert werden. Um zu überprüfen, ob der geforderte lineare Zusammenhang besteht, ist für das 4-Styryl-1, 2-diazin als Beispiel in Abb. 8 $\varphi_B^A \times \epsilon_A \times I_0$ in dem Zeitintervall $(t_2 - t_1)$ gegen $(c_A/c_B)_{t_2} - (c_A/c_B)_{t_1}$ aufgetragen. Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, wird der geforderte Zusammenhang bestätigt. Dies bedeutet, dass das angenommene kinetische Modell den Verlauf der Photoisomerisierung beschreibt. Die analoge Auswertung für die anderen Styryldiazine bestätigt ebenfalls diesen Ansatz.

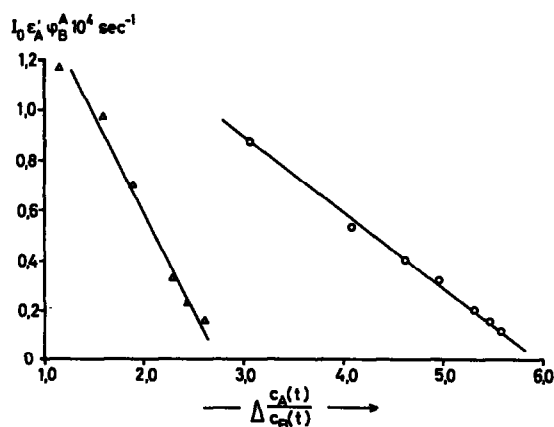


Abb. 8. Zusammenhang zwischen $I_0 \times \epsilon_A \varphi_B^A$ und den Differenzen der Konzentrationsquotienten. O, Zeitintervall 2-30 min; Δ, Zeitintervall 4-30 min.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, dass sich die Quantenausbeuten zu Beginn der Reaktion ausserordentlich stark unterscheiden. Bei den *trans*-1, 2-Dipyrildyläthenen konnte die Abstufung der Quantenausbeuten für die *trans-cis*-Isomerisierung sehr gut mit dem unterschiedlichen N-N-Abstand korreliert werden.³ Da bei den hier untersuchten Styryldiazinen der N-N-Abstand aber konstant bleibt, scheidet diese Erklärung hier aus. Man muss vielmehr annehmen, dass auch Wechselwirkungen zwischen den n-Elektronen der N-Atome und den π -Elektronen der zentralen Doppelbindung eine Rolle spielen. Quantenchemische Rechnungen haben gezeigt, dass stets die Konformeren der *cis*-Styryldiazine am stabilsten sind, bei denen die N-Atome den grössten Abstand von der Äthylendoppelbindung haben,^{11,12} und die somit auch am wahrscheinlichsten, d.h. mit der grössten Quantenausbeute, gebildet werden können.

4.2 Vergleich der Cyclisierungsgeschwindigkeiten. Von den 6 isomeren Styryldiazinen sind nur drei in neutralen organischen Lösungsmitteln cyclisierbar:

- 5-Styryl-1,3-diazin \rightarrow 1,3-Diazaphenanthren
- 2-Styryl-1,4-diazin \rightarrow 1,4-Diazaphenanthren
- 4-Styryl-1,3-diazin \rightarrow 2,4-Diazaphenanthren.

Aufgrund der bekannten Spektren der *trans*-Styryldiazine, der *cis*-Styryldiazine und der entsprechenden Diazaphenanthrene^{12,13} liessen sich für die Messung Wellenlängen auswählen, bei denen die Cyclisierung aus den Extinktionsmessungen beobachtbar war.

Beim 1,4-Diazaphenanthren befindet sich bei 27800 cm^{-1} eine strukturierte Bande, während die 2-Styryl-1, 4-diazine hier die langwellige Grenze ihrer Absorption aufweisen. Eine etwa gleiche Lage des O-O-Übergangs zeigt das 1,3-Diazaphenanthren (28000 cm^{-1}). Man kann also im Bereich dieser Wellenzahlen überschlägig bestimmen, zu welchem Zeitpunkt die Cyclisierung Einfluss auf den gesamten Reaktionsverlauf gewinnt. Beim 5 - Styryl - 1, 3 - diazin als Edukt beginnt die Extinktion bei dieser Wellenzahl zwischen 40-60 Min. sich merklich zu ändern. Bei der Reaktion mit 2 - Styryl - 1, 4 - diazin treten starke Extinktionsänderungen erst nach 500 Min. auf, die auf eine beginnende Cyclisierungsreaktion zum 1, 4 - Diazaphenanthren hindeuten. Beim 4 - Styryl - 1, 3 - diazin konnte eine Cyclisierungsreaktion nicht eindeutig beobachtet werden,

da sie offensichtlich sehr langsam verläuft. Man kann also feststellen, dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der präparativen Photochemie⁵ die Cyclisierungsreaktion mit dem 5 - Styryl - 1, 3 - diazin als Edukt gut auswertbar ist. Die Cyclisierungsreaktion mit dem 2 - Styryl - 1, 4 - diazin als Edukt ist beobachtbar (Abb. 3). Die Quantenausbeute ist jedoch mit den hier benutzten Methoden nicht bestimmbar, da die Konzentration des Edukts im Beobachtungszeitraum nicht verschwindet. Versuche über den Beobachtungszeitraum hinaus sind nicht möglich, da dann Nebenprodukte die Messungen verfälschen. Bei der Reaktion mit 4 - Styryl - 1, 3 - diazin als Edukt ist aus den Messungen das Entstehen des 2, 4 - Diazaphenanthrens nicht beobachtbar. Es zeigt sich also ein deutlicher Unterschied zwischen Isomerisierung und Dehydrocyclisierung. Während die Isomerisierung sehr schnell abläuft, bedarf die Cyclisierung einer längeren Anlaufzeit, die sich dadurch erklärt, dass die Cyclisierung vom *cis*-Styryldiazin ausgeht, das sich erst in genügender Menge bilden muss. Die Bildung der *cis*-Styryl-diazine allein reicht jedoch nicht aus, um die graduelle Abstufung der Cyclisierungsgeschwindigkeiten zu erklären. Vergleicht man den Kurvenverlauf $c_{cis} = f(t)$ des 5 - Styryl - 1, 3 - diazins in Abb. 2 mit dem Kurvenverlauf $c_{cis} = f(t)$ des 2 - Styryl - 1, 4 - diazins in Abb. 3, so erkennt man, dass im ersten Fall die Cyclisierung nach Erreichen des *cis*-Maximums sehr schnell abläuft, während die *cis*-Konzentration des 2 - Styryl - 1, 4 - diazins langsamer abnimmt. Betrachtet man das schnellste und mit bester Ausbeute cyclisierende *cis*-5-Styryl-1, 3-diazin im Vergleich mit dem *cis*-4 - Styryl - 1, 3 - diazin und mit dem *cis*-2 - Styryl - 1, 4 - diazin, so erkennt man, dass bei den beiden letzteren zwei Konformere existieren können, die in Abb. 9 dargestellt sind. Einmal liegt dabei ein Stickstoffatom im Bereich der Bindungsbildung (a), während im zweiten Rotations-isomeren die Cyclisierung ungehindert stattfinden kann (b). Hier liegt der Unterschied zum 5 - Styryl - 1, 3 - diazin, das kein Rotationsisomeres besitzt. Daher existiert beim 5 - Styryl - 1, 3 - diazin auch kein cyclisierungsunstügendes Konformer.

Vergleicht man nun das 4 - Styryl - 1, 3 - diazin und betrachtet den doch sehr starken Unterschied zum 2 - Styryl - 1, 4 - diazin, so scheint hier ein weiteres Argument hinzuzukommen, das auf die energetische Lage der Elektronenzustände zurückzuführen ist. Aus den UV-Spektren^{11,12} geht hervor, dass aufgrund des kleineren N-N-Abstandes im 4 - Styryl - 1, 3 - diazin der n-Zustand oberhalb des höchsten besetzten π -Grundzustandes liegt. Die niedrigste Anregungsenergie ist infolge dessen einem n- π^* -Übergang zuzuordnen. Systeme

mit einer derartigen Abstufung der Elektronenzustände sind im allgemeinen nicht cyclisierungsfähig. Durch Anlagerung von Protonen in stark saurer Lösung wird der n-Zustand soweit abgesenkt, dass er unterhalb des höchsten besetzten π -Zustandes zu liegen kommt. Im UV-Spektrum beobachtet man in diesen Fällen als langwelligste Absorptionsbande nur noch den intensiven π - π^* -Übergang. Die Cyclisierung des *cis*-Stilbens und damit auch des *cis*-Styryl-diazins zum Dihydrophenanthren muss über den ersten angeregten Singulettzustand ablaufen, da die Phenanthrenbildung durch Sauerstoff nicht beeinflusst wird. Die Phenanthrenbildung bleibt jedoch aus, wenn das *cis*-Stilben durch Triplett-Sensibilisatoren direkt in den Triplettzustand angeregt wird.^{14,15} Sicherlich ist der erste angeregte Singulettzustand des *cis*-Styryldiazins bzw. des Stilbens sehr kurzlebig,¹⁶ doch ist die Cyclisierung als Konkurrenzreaktion zu Desaktivierungsreaktionen möglich.⁸

Zwei Kriterien scheinen danach die Cyclisierungsgeschwindigkeit zu bestimmen.

1. Die Stellung der N-Atome zu der neu zu bildenden Bindung im Dihydrophenanthren.

2. Die relative Lage des n-Zustandes im Vergleich zum π -Grundzustand, die durch den Abstand der N-Atome bestimmt wird.

5. EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Styryldiazine und der Diazaphenanthrene ist in der Literatur beschrieben.^{17,18} Als Lösungsmittel für die Untersuchungen wurde n-Heptan, Uvasol der Fa. Merck, benutzt.

Die erforderlichen Extinktionsmessungen wurden direkt in der Bestrahlungsküvette mit 2 cm Schichtdicke mittels des Spektralphotometers PMQ II, Monochromator M4Q III, durchgeführt. Die Suprasilküvetten mit 2 cm Schichtdicke (Sonderanfertigung Fa. Hellma, Mühlheim) hatten im Boden eine Blindbohrung von 18 mm Querschnitt eingeschliffen. Dies gestattete während der Bestrahlung mittels eines Magnet-Rührsystems eine intensive Rührung, damit ein Konzentrationsgefälle vermieden werden konnte.¹⁹ Die Küvette befand sich ausserdem in einem temperierbaren Messingblock, der auch eine geeichte Selen-Photozelle zur Messung von I_0 enthielt.

Zur Bestrahlung wurden die Hg-Linien 313 nm und 366.5 nm aus einem Hg-Brenner ST 75 ausgefiltert. Zur Bestimmung der Quantenströme I_0 wurde das Kalium-eisen(III)-oxalat-Aktinometer nach Hatchard und Parker benutzt.²⁰⁻²³ Mit diesen so festgelegten Quantenströmen wurde das Selenphotoelement geeicht, so dass die Quantenströme direkt an einem Lichtmarkengalvanometer abgelesen werden konnten. Nähere Einzelheiten siehe auch bei Prescher²⁴ und Fehn.²⁵

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch Mittel des Landes NW (Promotionsstipendium) und des Verbands der Chemischen Industrie—Chemie Fonds—unterstützt, wofür wir herzlich danken.

LITERATUR

- ¹H.-H. Perkampus und P. Senger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 876 (1963).
- ²H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 1 (1966).
- ³H.-H. Perkampus, G. Kassebeer und P. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71**, 40 (1967).
- ⁴H.-H. Perkampus und B. Behjati, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 511 (1974).
- ⁵H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron* **28**, 2099 (1972).
- ⁶M. G. Badger, C. P. Joshua und G. E. Lewis, *Tetrahedron Letters* 3711 (1964); G. E. Lewis, *Ibid.* **9**, 12 (1960).
- ⁷P. Hugelshofer, J. Kalvoda und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1322 (1960).
- ⁸H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **17b**, 153 (1962).

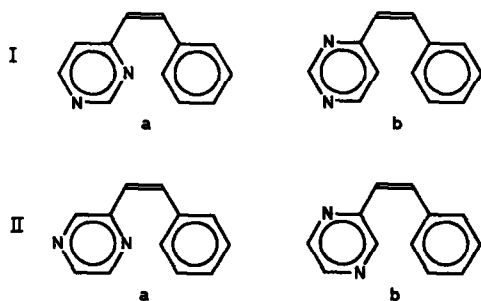


Abb. 9. Konformerpaare des *cis*-4 - Styryl - 1, 3 - diazins I und *cis*-2 - Styryl - 1, 4 - diazins II.

- ⁹H. Mauser, *Ibid.* 23b, 1025 (1968).
- ¹⁰H. Mauser, *Formale Kinetik*, Kap. IV, S. 297 ff. Bertelsmann Universitätsverlag (1974).
- ¹¹Th. Bluhm, Dissertation, Düsseldorf (1970).
- ¹²H.-H. Perkampus, Th. Bluhm und J. V. Knop, *Spektrochim. Acta* 28, 2163 (1972).
- ¹³Th. Bluhm, H.-H. Perkampus und J. V. Knop, *Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie* 76, 1252 (1972).
- ¹⁴G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, J. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. S. Counsell, V. Vogt und C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3197 (1964).
- ¹⁵F. B. Mallory, C. S. Wood und J. T. Gordon, *Ibid.* 86, 3094 (1964).
- ¹⁶H. Stegemeyer, *Chim.* 19, 536 (1965).
- ¹⁷C. E. Loader und C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. (C)*, 1078 (1966).
- ¹⁸H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron* 28, 2099 (1972).
- ¹⁹H. F. Wasgestian und H. L. Schläfer, *Z. physik. Chem. N.F.* 51, 208 (1966).
- ²⁰C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)* A220, 104 (1953).
- ²¹C. G. Hatchard und C. A. Parker, *Ibid.* A235, 518 (1956).
- ²²J. Lee und H. H. Selinger, *J. Chem. Phys.* 40, 519 (1964).
- ²³J. G. Calvert und J. N. Pitts, *Photochemistry*. Wiley, New York (1966).
- ²⁴G. Prescher, Dissertation, TU Braunschweig (1970).
- ²⁵H. Fehn, Dissertation, Universität Düsseldorf (1975).