

Photoisomerisierung von *trans*-1-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-phenyldiazien

Photoisomerization of *trans*-1-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-phenyldiazene

Edgar Hofer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Hannover, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

Z. Naturforsch. **35b**, 233–236 (1980); eingegangen am 31. Oktober 1979

Tautomeric Diaryldiazenes, Light Induced Isomerizations

Light induced isomerizations of the title compound have been studied. The thermal *cis-trans* isomerization **3** → **1** occurs *via* the tautomeric quinonephenylhydrazone (**2**) as shown by ¹H NMR, spectroscopy. The influence of solvent on the thermal *cis-trans* isomerization is discussed. ¹H NMR data of **1**, **2** and **3** are given. Values of the tautomeric equilibrium **1** ⇌ **2** are determined for various solvents and different temperatures.

Der Verlauf lichtinduzierter Umlagerungen gelöster, tautomeriefähiger Diaryldiazene wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Allgemein wird angenommen, daß primär eine Photoisomerisierung zum *cis*-Isomeren erfolgt [1], der sich eine thermische *cis-trans*-Isomerisierung anschließt, für die auch in einem Fall Angaben über Halbwertszeiten vorliegen [2]. In zwei Fällen wird über die Isolierung von *cis*-Produkten berichtet [3], während andere Autoren eine so rasche thermische *cis-trans*-Isomerisierung in Lösung beobachteten, daß eine Isolierung der *cis*-Isomeren nicht möglich war [1]. Als Grund für die schnelle Isomerisierung wird teilweise eine Beteiligung tautomerer Formen sowohl in quasi-photostationären Zuständen als auch bei sich daran anschließenden thermischen Gleichgewichtseinstellungen angenommen, wofür auch spektroskopische Hinweise (UV-Vis) gefunden wurden [4], die aber bei dieser Verbindungsklasse nicht immer eindeutig sind [5].

Dagegen konnten lichtinduzierte Isomerisierungen tautomeriefähiger Alkyl-aryldiazene in letzter Zeit zum Teil geklärt werden [6]. Hier war eine ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der beteiligten Tautomeren und Isomeren sowohl im thermischen Gleichgewicht als auch in photochemisch angeregten Lösungen eindeutig möglich. Nach den dabei erzielten Ergebnissen sollte *trans*-1-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-phenyldiazien (**1**) eine geeignete Modellverbindung darstellen entsprechende Untersuchungen auch bei tautomerie-

fähigen Diaryldiazenen vorzunehmen, über deren Ergebnisse hier berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

In photochemisch nicht angeregten Lösungen beweisen ¹H-NMR-Spektren die Existenz eines lösungsmittel- und temperaturabhängigen Tautomerengleichgewichts *trans*-Hydroxydiazien (**1**) ⇌ Chinonphenylhydrazone (**2**) (Tab. I). So wird **1** in (D₆)-Aceton bei 270 K durch das Singulett bei δ = 1,51

Tab. I. Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts **1** ⇌ **2**.

Lösungsmittel	Chinon-phenylhydrazone (2) [%]			
	Meßtemperatur			
	300 K	270 K	250 K	230 K
(D ₄)-Methanol	54	57	60	64
(D ₆)-Aceton	50	52	54	56
(D ₆)-Chloroform	<5	<5	<5	<5
(D ₈)-Toluol	<5	<5	<5	<5
(D ₈)-Toluol/ (D ₄)-Methanol 25:1	16	23		
(D ₈)-Toluol/ (D ₄)-Methanol 75:1		12	14	

für die äquivalenten *tert*-Butylgruppen, das Singulett der OH-Gruppe bei δ = 6,99 und das Singulett der beiden äquivalenten Ringprotonen bei δ = 7,86, jeweils für den Hydroxyphenylring, charakterisiert. Dagegen gibt **2** zwei Singuletts für die jetzt nicht mehr äquivalenten *tert*-Butylgruppen bei δ = 1,31 und δ = 1,33 und zwei Dubletts bei δ = 7,14 und δ = 7,63 mit *J* = 2,7 Hz für die Ringprotonen des chinoiden Ringes. Für das NH-Proton wird ein

* Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Hofer.
0340-5087/80/0200-0233/\$ 01.00/0

leicht verbreitertes Singulett bei $\delta = 11,00$ gefunden. Die fünf Protonen des verbleibenden Phenylringes ergeben für **1** und **2** sich überlagernde Multipletts von $\delta = 7,30$ bis $\delta = 8,95$. Charakteristisch ist, daß die Reihenfolge der *tert*-Butylgruppensignale in den Lösungsmitteln (D_6)-Benzol und (D_8)-Toluol für **1** und **2** gegenüber (D_6)-Aceton vertauscht wird. So wird in (D_6)-Benzol für **1** $\delta = 1,36$ und für **2** $\delta = 1,40$ und $\delta = 1,47$ gefunden. In dem amphiprotischen [7] Lösungsmittel (D_4)-Methanol wird bei Raumtemperatur eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Tautomerengleichgewichtseinstellung $1 \rightleftharpoons 2$ beobachtet. Bei 260 K werden scharfe getrennte Resonanzabsorptionssignale für **1** und **2** gefunden, die bei 300 K deutliche Linienverbreiterungen zeigen und einen Koaleszenzpunkt bei 320 K für die Signale der *tert*-Butylgruppen aufweisen. Zugabe von Spuren H^+ bzw. OH^- beschleunigen die Tautomerengleichgewichtseinstellung so weit, daß jetzt bei Raumtemperatur lediglich gemittelte Signale für **1** und **2** erhalten werden. Analoge Lösungsmittelleffekte und die in Tab. I zum Ausdruck kommende Abhängigkeit der Lage des Tautomerengleichgewichts von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wurden auch bei anderen tautomeriefähigen Diaryldiazinen und Alkyl-aryldiazinen mitgeteilt [8].

Bei tautomeriefähigen Diaryldiazinen ist das Auftreten von zwei Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum bei 400 nm oft als Beweis für das Vorliegen eines Tautomerengleichgewichts herangezogen worden [9]. Später wurde gezeigt, daß das bei dieser Verbindungsklasse nicht allgemein anwendbar ist [5]. Das UV-Vis-Spektrum von **1** in Benzol zeigt eine intensive Bande bei $\lambda = 352$ nm ($\log \epsilon = 4,33$) und eine schwache Bande bei $\lambda = 437$ nm ($\log \epsilon = 3,40$). In den Lösungsmitteln Aceton und Methanol werden nur geringfügig veränderte Bandenlagen gefunden, jedoch steigt die Intensität der längstwelligsten Bande auf Kosten der kurzwelligen stark an (Tab. II).

Zur Deutung kann angenommen werden, daß auch hier, wie bei den tautomeriefähigen Alkyl-aryldiazinen [8], der $n-\pi^*$ -Übergang der Diazengruppe von **1** von der längstwelligsten Bande des Chinon-phenylhydrazons (**2**) überlagert wird; das bedeutet aber, daß die UV-Vis-Spektroskopie zur Aufklärung lichtinduzierter Isomerisierungen von **1** nur bedingt geeignet ist. Bessere Voraussetzungen dafür bietet die 1H -NMR-Spektroskopie.

Werden Meßlösungen direkt in einer NMR-Quarzsonde, deren Metallmantel eine Bohrung zur Aufnahme eines Quarzlichtleiters aufweist, in Höhe der Empfängerspule mittels einer HBO-Lampe bestrahlt, so zeigt das 1H -NMR-Spektrum in (D_6)-Benzol, außer den Resonanzabsorptionssignalen für **1** und **2**, zusätzliche Singuletts bei $\delta = 1,27$, $\delta = 5,02$ und $\delta = 6,82$. Sie werden den *tert*-Butylgruppen, dem OH-Proton und den Ringprotonen des Hydroxyphenylringes des *cis*-Isomeren **3** zugeordnet. Hochfeldverschiebungen dieser Größenordnung wurden auch für *cis*-Isomere von Alkyl-aryldiazinen beobachtet [6]. In (D_4)-Methanol dagegen ist bei 300 K keine Photoisomerisierung zu erkennen. Erst bei 260 K kann auch in diesem Lösungsmittel **3** neben **1** und **2** bei Bestrahlung nachgewiesen werden.

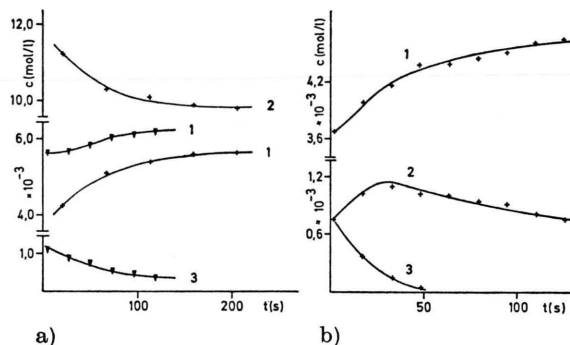


Abb. 1. Konzentrationsverlauf von **1**, **2** und **3** nach optischer Anregung von **1**.

a) In (D_4)-Methanol bei 240 K (+) und (D_6)-Benzol bei 300 K (v);
b) in (D_8)-Toluol/(D_4)-Methanol (75:1) bei 255 K.

Tab. II. Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Vis-Absorptionsbanden beim Tautomerengleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$.

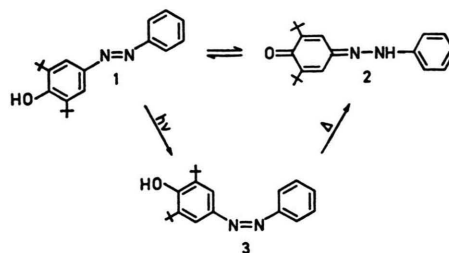
Solvens	Chinon-phenyl hydrazon (2) [%] ^a	λ_{1max} [nm]	1 g ϵ_{1max} ^b	λ_{2max} [nm]	1 g ϵ_{2max} ^b
Benzol	< 5	352	4,33	437	3,40
Aceton	50	350	4,11	438	4,26
Methanol	54	352	4,10	445	4,28

^a Ermittelt aus 1H -NMR-Daten in deuterierten Solventien bei 300 K; ^b gemessen bei 293 K.

Die Messung der zeitlichen Konzentrationsänderung der drei Isomeren nach kurzfristiger optischer Anregung erlaubt Aussagen über den Verlauf der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung. In Abb. 1a sind die Meßergebnisse in (D_6)-Benzol für die Konzentration $7,1 \times 10^{-3}$ mol/l bei 300 K und in (D_4)-Methanol für die Konzentration $1,5 \times 10^{-2}$ mol/l wiedergegeben. In (D_4)-Methanol wird durch Bestrahlung das Tautomerengleichgewicht gestört; und zwar liegt 2 unmittelbar nach optischer Anregung in erhöhter Konzentration vor und klingt dann während 180 s auf den Gleichgewichtswert ab, während umgekehrt die Konzentration von 1 in dieser Zeit auf den Wert des Tautomerengleichgewichts ansteigt. 3 ist nur beim ersten Meßpunkt als Spur nachweisbar und wurde in Abb. 1 nicht berücksichtigt. In (D_6)-Benzol erreicht 3 unmittelbar nach Bestrahlung seine maximale Konzentration und klingt darauf während 120 s auf Null ab. Die Konzentration von 1 steigt auch jetzt während der thermischen Reaktion auf den Wert des Tautomerengleichgewichts an. Der Konzentrationsverlauf von 2 kann in (D_6)-Benzol nicht exakt verfolgt werden, da seine Konzentration während der gesamten Reaktion an der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bleibt.

In Lösungsmittelgemischen wird es möglich, durch geeignete Wahl der Konzentration, des Mischungsverhältnisses und der Meßtemperatur die Konzentrationsänderung aller drei Isomere gleichzeitig zu bestimmen. Abb. 1b gibt die Ergebnisse in (D_8)-Toluol : (D_4)-Methanol 75:1 bei einer Meßtemperatur von 255 K und einer Konzentration von $5,5 \times 10^{-3}$ mol/l wieder. Aus Gründen, die im experimentellen Teil kurz erläutert werden, wurde auf eine quantitative Auswertung der Meßdaten verzichtet. Jedoch erlauben auch qualitative Betrachtungen Aussagen über den Mechanismus der thermischen Isomerisierung. Entscheidend ist, daß die Konzentration von 2 unmittelbar nach der optischen Anregung ansteigt, nach 40 s ein Maximum durchläuft, um dann auf den Wert der Tautomerengleichgewichtskonzentration abzufallen. Das heißt, 2 muß in einer thermischen Reaktion aus einer Vorstufe gebildet werden. Als Vorstufe kommt nur 3 in Betracht, das seine maximale Konzentration zu Beginn der thermischen Isomerisierung aufweist und danach rasch auf Null abklingt.

Zur Deutung der Meßergebnisse ist ein Reaktionsablauf, wie in Schema 1 angegeben, geeignet. Bei



Schema 1

Bestrahlung des Tautomerengemisches 1, 2 erfolgt in einem photochemischen Primärschritt eine *trans-cis*-Isomerisierung 1 → 3; das gebildete *cis*-Isomere 3 wird darauf zunächst in 2 umgelagert. Beide Vorgänge bewirken eine Störung des Tautomerengleichgewichts 1 ⇌ 2, so daß als weiterer Reaktionsschritt eine Tautomerengleichgewichtseinstellung erfolgt. Der diskutierte Reaktionsmechanismus erlaubt eine Deutung der Lösungsmittelabhängigkeit der thermischen Isomerisierung. Ein Reaktionsablauf über das tautomere Chinon-phenylhydrazone 2 erfordert intermolekulare Protonierungen und Deprotonierungen, die in protischen Solventien wie (D_4)-Methanol begünstigt sind und zu schnellen, nur bei tiefen Temperaturen faßbaren Isomerisierungen führen. Dabei läuft die Teilreaktion 3 → 2 so rasch ab, daß sie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr verfolgt werden konnte, im Gegensatz zur Tautomerengleichgewichtseinstellung, die bei 240 K gut meßbar wird. In aprotischen Solventien wie (D_6)-Benzol und (D_8)-Toluol läuft die thermische Isomerisierung insgesamt langsam ab, wobei jetzt das Verhältnis der Teilreaktionsgeschwindigkeiten so gelagert ist, daß die Konzentration von 2 während der gesamten Reaktion an der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bleibt. Durch Zugabe von wenig (D_4)-Methanol kann dieses Verhältnis so beeinflusst werden, daß jetzt auch die Konzentration von 2 gut meßbar wird ein Maximum durchläuft, und damit nachgewiesen wird, daß 2 als Zwischenstufe bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung 3 → 1 auftritt.

Bemerkenswert ist, daß eine Anregung von 2, die nach den UV-Vis-Spektren bei Bestrahlung des Tautomerengemisches 1, 2 ebenfalls erfolgen muß, nicht zu meßbaren Isomerisierungen 2 → 1 bzw. 2 → 3 führt. Bei derartigen Umlagerungen müßte die Konzentration an 2 unmittelbar nach Bestrahlung niedriger als seine Ausgangskonzentration in der unbestrahlten Lösung sein. Das wurde jedoch in keinem Fall gefunden.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH-90 mit durchbohrtem Probenkopf und Quarzinsert für photochemische Arbeiten; Plattenspeicher. Kinetikprogramm: Nicolet; Tetramethylsilan als innerer Standard; UV-Vis-Spektren: Beckman 3600. UV-Brenner: HBO Osram 200 W/2. Quarzlichtleiter: Durchmesser 9 mm, Lösungsmittel: Handelsübliche Lösungsmittel für die ¹H-NMR-Spektroskopie, die deutlich erkennbare Spuren an Wasser enthalten, Konzentration: $1,5 \times 10^{-2}$ bis $5,5 \times 10^{-3}$ mol/l. Bestrahlungsbedingungen: Bestrahlung erfolgt senkrecht zur NMR-Meßzelle (Durchmesser 5 mm) in Höhe der Sende-/Empfangsspule. Bestrahlt wurden sowohl entgaste wie nicht entgaste Lösungen. Der kurzwellige Anteil unterhalb 350 nm des UV-Brenners ließ sich durch wassergekühlte Glasfilter unterscheiden. Prinzipielle Unterschiede zwischen Bestrahlungen mit und ohne Filter sowie zwischen entgasten und nicht entgasten Lösungen wurden nicht festgestellt. Bestrahlungszeit: 3 s. ¹H-NMR-Aufnahmebedingungen: NA = 1, DE = 13–20 s, AQ = 3,41 s, KG = 15, DG = 0 Puls = 5 μ s. Start der Messung erfolgt unmittelbar nach Ende der Bestrahlung. Ein FID (Free Induction Decay) wird gespeichert und nach der Wartezeit DE die Messung erneut gestartet usw. Die minimale Wartezeit ergibt sich aus der zur Abspeicherung des FID benötigten Zeit. Der minimale Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen ist aus der Summe der Wartezeit DE und der Aquisitionszeit AQ zur Aufnahme eines NMR-Spektrums mit 8 K Datenpunkten bei einer Sweepweite von 1200 Hz gegeben. Die zur Verfügung stehende apparative Ausstattung schränkt aus zwei Gründen die Untersuchungsmöglichkeit schneller Reaktionen ein. Einmal muß aufgrund des optischen Systems und der relativ hohen Meßkonzentrationen mit langen Anregungszeiten gearbeitet werden, um noch NMR-spektroskopisch meßbare Reaktionsumsätze zu erhalten. Zum anderen ist der minimale Zeitabstand zwischen

Tab. III. ¹H-NMR-Daten von **1**, **2** und **3**^a.

Nr.	Solvens	tBu	H	OH
1	(D)-Chloroform	1,51 s 18H	7,84 s 2H	5,66 s 1H
	(D ₆)-Benzol	1,36 s 18H	8,20 s 2H	5,29 s 1H
	(D ₆)-Aceton	1,51 s 18H	7,86 s 2H	6,95 s 1H
2	(D ₆)-Benzol	1,40 s 9H	–	–
		1,47 s 9H	–	–
	(D ₆)-Aceton	1,31 s 9H	7,14 d 1H <i>J</i> = 2,7 Hz	11,00 s 1H ^b
		1,33 s 9H	7,63 d 1H <i>J</i> = 2,7 Hz	
3	(D ₆)-Benzol	1,27 s 18H	6,82 s 2H	5,02 s 1H

^a Angegeben sind nur die Werte für den phenolischen bzw. chinoiden Ring;

^b chemische Verschiebung des NH-Protons.

aufeinanderfolgende Messungen groß, so daß bei schnellen Reaktionen zu wenig Meßpunkte erhalten werden. Messungen in verdünnteren Lösungen würden zwar kürzere Anregungszeiten gestatten, dafür müssen dann jedoch mehrere FID's akkumuliert werden, was zu einer weiteren Reduzierung der Meßrate führt. Zusammen mit Integrationsfehlern und Temperaturinkonstanz durch die Bestrahlung, führen diese experimentellen Bedingungen zu Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Konzentrations-Zeitdiagramme. Auf eine quantitative Auswertung der Kinetik wurde daher verzichtet. Änderungsmöglichkeiten im optischen System wie im Kinetikprogramm werden zur Zeit untersucht.

Verbindung: Die Darstellung von **1** ist in der Literatur beschrieben [10]. Schm. 101 °C (Lit. 101 bis 102 °C). Die ¹H-NMR-Daten für *cis*-1-(3.5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)2-phenyldiazien (= *cis*-2.6-Di-*tert*-butyl-4(phenyldiazenyl)phenol) (**3**) sind zusammen mit den ¹H-NMR-Daten für **1** und **2** in Tab. III angegeben.

- [1] Übersicht: D. L. Ross und J. Blanc, in A. Weissgerber (Herausg.): *Techniques of Chemistry* 1. Aufl. Bd. III, S. 500, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 138 (1958).
- [3] H. Sterk, H. Wittmann und E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **99**, 297 (1968).
- [4] E. Fischer und Y. F. Frei, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3159; G. Gabor, Y. F. Frei und E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **72**, 3266 (1968).
- [5] P. Juvik und B. Sundby, *Acta. Chem. Scand.* **27**, 3632 (1973).
- [6] E. Hofer, *Chem. Ber.* **112**, 2925 (1979).
- [7] M. J. Kamlet und R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 377 (1976).
- [8] H. Hofer und H. Uffmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3241; E. Hofer, *Chem. Ber.* **112**, 2913 (1979).
- [9] K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2151.
- [10] K. Ley und E. Müller, *Chem. Ber.* **89**, 1402 (1956).