Zur Photochromie des N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylesters

The Photochromic Reaction of Methyl N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidate

Claus O. Meese

Dr. Margarete Fischer-Bosch-Institut für Klinische Pharmakologie, Auerbachstraße 112, D-7000 Stuttgart 50

Hans Güsten*

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1

Z. Naturforsch. **41b**, 265–268 (1986); eingegangen am 30. August 1985

Photochromic Reaction, Methyl N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidate

Methyl N-isopropyl-4-nitrothiobenzimidate (**1**) exhibits reversible photochromism to a dark blue coloured species in the crystalline state only. Experimental evidence for a topochemically controlled nitro-aci-nitro tautomerism of **1** in the electronic excited state is presented.

Bei Untersuchungen zur E/Z-Isomerie an Thioimidsäureestern [1] wurde gefunden, daß sich die blaßgelben Kristalle des N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylesters (**1**) im Sonnenlicht oder beim Belichten mit langwelligem UV-Licht innerhalb weniger Sekunden tiefblau färben. Im Dunkeln bei Raumtemperatur verschwindet die blaue Färbung in weniger als einer Minute, wobei sich die Photochromie mehrfach wiederholen läßt. Längere Belichtungszeiten bewirken irreversible Bildung stark gelber Kristalle. Bei tieferen Temperaturen unter 0 °C läßt sich die blaue Farbe im Kristall stabilisieren. Bei 77 K, der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, bleibt sie über sehr lange Zeiträume erhalten.

Mittels photoakustischer Spektroskopie gelingt es, bei Raumtemperatur sowohl das Absorptionsspektrum der blauen Spezies im Kristall als auch dessen Lebensdauer bei Raumtemperatur zu messen [2]. In Abb. 1 ist das photoakustisch gemessene Absorptionsspektrum der blauen Kristalle von **1** zusammen mit dem photoakustisch gemessenen Absorptionsspektrum der photochromen Form des 2-(2′,4′-Dinitrobenzyl)pyridins dargestellt. Aus dem exponentiellen Abklingen des photoakustischen Signals im Absorptionsmaximum bei 620 nm ergibt sich bei 26 °C eine thermische Halbwertszeit der blauen Spezies von **1** von 4,5 sec [2].

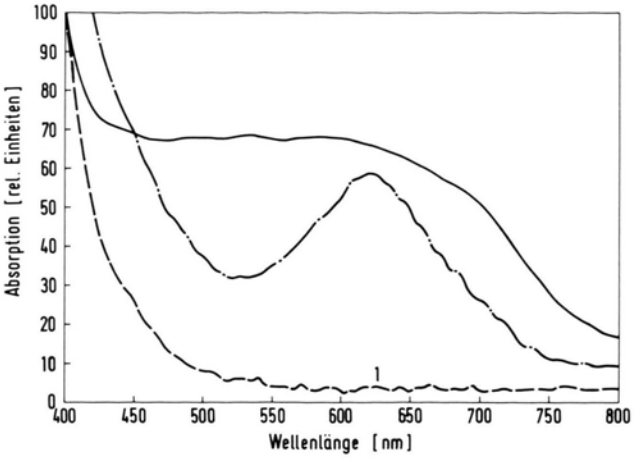


Abb. 1. Die photoakustischen Absorptionsspektren von kristallinem N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylester (**1**), dessen photochrome Form (–·–·–) und der photochromen Form des 2-(2′,4′-Dinitrobenzyl)-pyridins, adsorbiert auf Silicagel (——).

Wegen der sehr geringen Eindringtiefe der UV-Strahlung in den Kristallen von **1** wird nur ein geringer Teil der Gesamtmasse (1–4%) [3] photochemisch umgewandelt. Daher werden in den IR-Spektren und Röntgenbeugungsdiagrammen von bestrahltem **1** gegenüber der Ausgangsverbindung keine größeren und interpretierbaren Änderungen registriert.

Wir deuten diese Photochromie als eine topochemisch kontrollierte intermolekulare Nitro-aci-nitro-Tautomerie im kristallinen N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylester (**1**) (s. Schema 1). Folgende Untersuchungen und Ergebnisse stützen unsere Erklärung:

- Weder in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur noch in Toluol bei −70 °C war in entgasten Lösungen von **1** durch die Blitzphotolyse-Technik bis zu einer zeitlichen Auflösung von 5 μsec im Spektralbereich von 500–700 nm eine Absorption zu beobachten.
- In adsorbierter Phase auf Silicagel oder MgO in Konzentrationen unterhalb der monomolekularen Belegung erfolgt ebenfalls keine Photochromie.
- Die tiefblau gefärbten Kristalle ergeben weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K ein Elektronenspinresonanzsignal.
- Weder beim homologen N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-ethylester (**2**) noch bei zahlreichen anderen 2-Nitro- und 4-Nitrobenzimidsäureestern wurde Photochromie beobachtet [4a].

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Güsten.

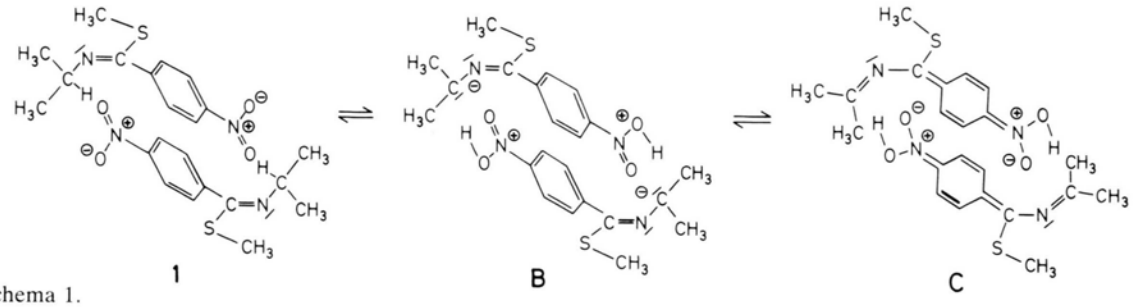
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0200–0265/$ 01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Schema 1.

– Die molekulare Orientierung von **1** im Kristall mit den sehr kurzen intermolekularen Abständen von 253,7 pm jeweils eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe zum benachbarten Methinwasserstoffatom der Isopropylgruppe (s. Abb. 2) begünstigt topochemisch kontrollierte Protonenübergänge bei der elektronischen Anregung.

Offensichtlich sind nur bei dem E-konfigurierten Methylester **1** im Kristall die topochemischen Verhältnisse gerade so, daß die zur Nitro-aci-nitro-Tautomerie notwendigen kurzen Abstände zwischen H4 und O2 in Abb. 2 gegeben sind. Die Moleküle des in der Z-Form vorliegenden Ethylesters **2** dagegen sind im Kristall gleichsinnig geschichtet [4a,b]. Die Distanz zwischen der Nitrogruppe und dem Methinwasserstoffatom der Isopropylgruppe beträgt in dieser Anordnung mehr als 900 pm. Eine ausführliche Röntgenstrukturanalyse von **1** und **2** mit den Kristall- und Strukturparametern, wie die räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoiden, den Bindungslängen und -winkeln sowie den Diederwinkeln zwischen den Normalen verschiedener Ebenen ist in Lit. [4a] gegeben.

Für die farbige Form des N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylesters sind die tautomeren Strukturen **B** und **C** zu berücksichtigen. In der dipolaren Form **B,** die durch minimale Atombewegungen erzeugt wird, stehen zwar das freie Elektronenpaar am Iminostickstoffatom und Carbanion wegen der Fixierung des Moleküls im Kristall exakt in der energetisch günstigen *s-trans*-Konformation zueinander, doch dürfte die freie Aktivierungsenthalpie der Rückreaktion **B**→**1** wegen der räumlichen Nähe der sauren und basischen Zentren außerordentlich niedrig sein. Da die photochrome Form von **1** bei Raumtemperatur eine Lebensdauer von 6,5 sec hat, ist an-

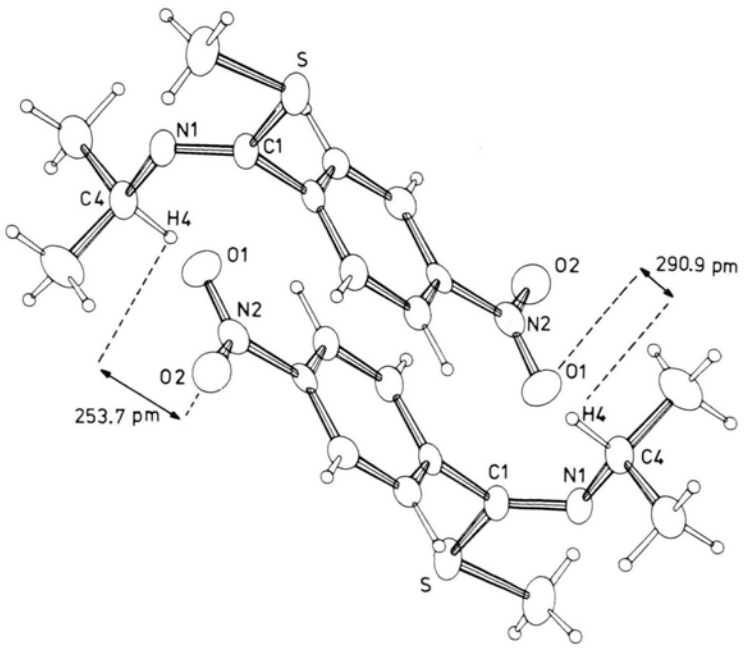


Abb. 2. Räumliche Darstellung der Schwingungsellipsoide der Atome von **1** im Kristall [4a,b].

zunehmen, daß die Struktur **C** der photochromen Spezies entspricht. Hier wird durch Verschiebung aller Atomlagen im Kristall ein konjugiertes System erzeugt, aus dem die Reorientierung zum Ausgangsprodukt erschwert ist.

In der Literatur sind andere photochrome aci-Nitro-Tautomere mit blauem Farbton und ähnlichen UV/VIS-Absorptionsspektren wie bei **1** beschrieben worden [3, 5, 6]. Im Gegensatz zu **1** verlaufen diese photochromen Reaktionen jedoch intramolekular.

Experimenteller Teil

Die photoakustischen Absorptionsspektren wurden mit einer selbstgebauten Apparatur mittels der Zwei-Lampentechnik aufgenommen [2]. Für die ESR-Untersuchungen stand ein Varian 120 zur Verfügung.

UV-Spektren: Perkin-Elmer 137 UV. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 421 und 283 (KBr-Preßlinge oder in 0,1 mm KBr-Küvetten). – Laser-Raman-Spektren (λ_{exc}). 647,1 nm, 0,4 W: Cary 81 und 82. – NMR-Spektren: Bruker WP 80 (31 °C; 80 MHz/^{1}H; 20,1 MHz/^{13}C, ^{1}H-breitbandentkoppelt); interner Standard TMS. – Massenspektren (Direkteinlaß, PI/EI, 70 eV): Varian CH-7 und Hewlett-Packard 5985 A. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. – Dünnschichtchromatographie: 0,2 mm Kieselgel 60 F_{254} (E. Merck).

N-Isopropyl-4-nitrothiobenzamid [7] wurde nach der Eintopfreaktion [8] aus 4-Nitrobenzoylchlorid, Isopropylamin und Diphosphorpentasulfid in wasserfreiem Pyridin hergestellt (51% Ausb.), orangefarbene Kristalle, Schmp. (aus Ethylacetat/*n*-Hexan): 97–98,5 °C (Lit. [7] 96–97 °C), R_f 0,24 (Ethylacetat/*n*-Hexan, 1:5). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1,40 (d, J = 6,6 Hz, 6H, CH_3), 4,81 (dsept, J = 8,1 Hz (d), 6,6 Hz (sept), 1H, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$), 7,33 (s (breit), 1H, NH), 7,81 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Aromaten-2-H), 8,24 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Aromaten-3-H). – MS: m/z = 224 (M^+; 100%), 191 (18%), 177 (22%), 166 (45%), 149 (70%), 120 (62%), 103 (69%).

N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-methylester (**1**) [4a]

11,2 g (50 mmol) N-Isopropyl-4-nitrothiobenzamid werden bei R.T. in 30 ml trockenem Methyliodid gelöst. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion setzt rasch die Abscheidung von krist. Hydroiodid ein. Man beläßt 24 h bei R.T., setzt 100 ml wasserfreien Diethylether zu und wäscht das ausgefallene Salz mit 3×50 ml wasserfreiem Diethylether. Zur Freisetzung der Base wird mit Diethylether (100 ml) überschichtet und unter starkem Rühren bei 0 °C 10 ml einer gesättigten wäßrigen Kaliumcarbonat-Lösung zugesetzt. Nach 5 min wird die organische Phase abgetrennt, getrocknet (Na_2SO_4) und eingeengt. Man erhält 10,1 g (85%) reinen, blaßgelben, kristallinen Ester **1**, Schmp. 57,5–59 °C (aus *n*-Hexan), R_f (22 °C) 0,78 (Ethylacetat/*n*-Hexan, 2:3, E/Z); bei −4 °C: R_f 0,52 (E) und 0,40 (Z) (Ethylacetat/*n*-Hexan, 1:5) [9]. Werden die Kristalle bei −4 °C gelöst und sofort bei gleicher Temperatur chromatographiert, so wird dünnschichtchromatographisch nur *ein* Fleck für das E-Isomere gefunden.

IR (KBr): 2965, 1617 (C=N), 1524, 1349, 1204, 1128, 944, 855, 850, 756, 717 cm^{-1}; in CCl_4: 1620, 1599 cm^{-1} (C=N).

Raman (Pulverspektrum): 1615 (C=N), 1592, 1342, 608 cm^{-1}.

UV (Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 268 nm (4,0).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, E:Z = 33:67): δ = 1,08 (d, J = 6,1 Hz, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$, E), 1,27 (d, J = 6,1 Hz, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$, Z), 2,08 (s, SCH_3, Z), 2,43 (s, SCH_3, E), 3,48 (sept, J = 6,1 Hz, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$, E), 4,12 (sept, J = 6,1 Hz, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$, Z), 7,41 (d, J = 8,8 Hz, Aromaten-2-H, E), 7,68 (d, J = 8,8 Hz, Aromaten-2-H, Z), 8,27 (d, J = 8,8 Hz, Aromaten-3-H, E/Z).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) [11]: δ = 13,3 (SCH_3, E), 16,1 (SCH_3, Z), 23,1 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$, Z), 24,3 (CH($\underline{C}H_3$)$_2$, E), 53,2 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$, E), 54,8 ($\underline{C}$H(CH_3)$_2$, Z), 123,9 (C-3, E/Z), 128,4 (C-2, E), 129,5 (C-2, Z), 143,7 (C-1, E), 144,4 (C-1, Z), 148,3 (C-4, E), 148,5 (C-4, Z), 160,2 (C=N, Z), 160,7 (C=N, E).

MS (20 °C): m/z = 191 (36%), 150 (9%), 149 (100%), 103 (25%), 76 (11%), 75 (11%).

N-Isopropyl-4-nitrothiobenzimidsäure-ethylester (**2**) [1, 4] wurde in analoger Weise dargestellt. Man erhält blaßgelbe Kristalle, Schmp. 75–76 °C (aus *n*-Hexan). R_f (22 °C) 0,83 (Ethylacetat/*n*-Hexan, 2:3, E/Z); bei −4 °C: R_f 0,55 (E) und 0,45 (Z). Werden die Kristalle bei −4 °C gelöst und sofort bei gleicher Temperatur chromatographiert, so wird dünnschichtchromatographisch nur *ein* Fleck für das Z-Isomere gefunden.

IR (KBr): 2965, 1595 (C=N), 1511, 1354, 1224, 1132, 947, 861, 859, 750, 700 cm^{-1}; in CCl_4: 1619, 1597 cm^{-1} (C=N).

Raman (Pulverspektrum): 1598 (C=N), 1349, 660, 614 cm^{-1}.

UV (Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 268 nm (4,0).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, E:Z = 29:71): δ = 1,08 (d, J = 6,1 Hz, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$, E), 1,10 (t, J = 7,3 Hz, $SCH_2C\underline{H}_3$, Z), 1,26 (d, J = 6,1 Hz, CH(C$\underline{H}_3$)$_2$, Z), 1,33 (t, J = 7,3 Hz, $SCH_2C\underline{H}_3$, E), 2,55 (q, J = 7,3 Hz, S$C\underline{H}_2$, Z), 3,04 (q, J = 7,3 Hz, S$C\underline{H}_2$, E), 3,46 (sept, J = 6,1 Hz, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$, E), 4,18 (sept, J = 6,1 Hz, C$\underline{H}$(CH_3)$_2$, Z), 7,41 (d, J = 8,8 Hz,

Aromaten-2-H, E), 7,74 (d, J = 8,8 Hz, Aromaten-2-H, Z), 8,26 (d, J = 8,8 Hz, Aromaten-3-H, E/Z).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$) [11]: δ = 14,2 ($SCH_2\underline{C}H_3$, E), 15,7 ($SCH_2\underline{C}H_3$, Z), 23,2 ($CH(\underline{C}H_3)_2$, Z), 24,2 ($CH(\underline{C}H_3)_2$, E), 24,6 ($S\underline{C}H_2$, E), 27,4 ($S\underline{C}H_2$, Z), 53,3 ($\underline{C}H(CH_3)_2$, E), 55,1 ($\underline{C}H(CH_3)_2$, Z), 123,9 (C-3, E/Z), 128,4 (C-2, E), 129,5, (C-2, Z), 143,7 (C-1, E), 144,9 (C-1, Z), 148,3 (C-4, E), 148,6 (C-4, Z), 159,3 (C=N, Z), 160,1 (C=N, E).

MS (27 °C): m/z = 191 (31%), 149 (100%), 103 (22%).

[1] W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109,** 922 (1976).

[2] H. Güsten, G. Heinrich und H. J. Ache, J. Photochem. **28,** 309 (1985).

[3] R. Hardwick, H. S. Mosher und P. Passailaigue, Trans. Faraday Soc. **56,** 44 (1960).

[4] a) C. O. Meese, Dissertation, Universität Hamburg 1978;
b) G. Adiwidjaja, unveröffentlicht.

[5] J. Weinstein, A. L. Bluhm und J. A. Sousa, J. Org. Chem. **31,** 1983 (1966).

[6] J. A. Sousa und J. Weinstein, J. Org. Chem. **27,** 3155 (1962).

[7] H. P. Kubersky, Dissertation, Universität Hamburg 1970, S. 205.

[8] J. Voß und W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **716,** 209 (1968).

[9] Bei allen untersuchten Thiobenzimidsäureestern [10] weisen die E-Isomeren die höheren R_f-Werte auf.

[10] W. Walter, W. Ruback und C. O. Meese, Chem. Ber. **113,** 171 (1980).

[11] Die Zuordnung erfolgt analog Lit. [12]; die Aromaten-C sind mit C-1 bis C-4 bezeichnet.

[12] W. Walter, W. Ruback und C. O. Meese, Org. Magn. Reson. **11,** 612 (1978).

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet

Satz und Druck: Allgäuer Zeitungsverlag GmbH, Kempten