

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

On the Physical Meaning of Parameters E_0 and β in *Dubinin's Theory* *

Fritz Stoeckli and Daniel Morel

Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel, Switzerland

Abstract

A comparative study of limiting adsorption energies in microporous carbons and on graphitized carbon blacks shows that their difference is proportional to the quantity βE_0 which appears in *Dubinin's theory*. It follows that the characteristic energy E_0 must be related to an average pore size, as found empirically. The affinity coefficient β , on the other hand, can be regarded as a shifting factor, directly related to the ratio of gas-solid adsorption potentials.

Physical adsorption of vapours and gases by microporous solids such as active carbons and zeolites is described by *Dubinin's theory* [1]. Its fundamental equation is the relation proposed by *Dubinin* and *Astakhov* [1, 2]

$$W = W_0 \exp \{ - (A/\beta E_0)^n \} \quad (1)$$

where $A = RT \ln(p_s/p)$; W_0 represents the total volume of the micropores and W is the volume filled at relative pressure p/p_s and at temperature T ; the so-called similarity or affinity coefficient β is a shifting factor which depends on the adsorbate, the reference vapour being benzene by convention. With a very good approximation, β can be calculated from the ratio of the parachores [1] of the adsorbates. The quantity E_0 , on the other hand, depends only on the adsorbent and it reflects the influence of the micropore system. For active carbons, it is found that exponent n varies from 1 to $n = 3$, depending on the degree of homogeneity of the micropores [3]. The value $n = 3$ seems to apply exclusively to homogeneous systems of fine micropores [1, 3, 4].

The case $n = 2$ corresponds to the equation of *Dubinin* and *Radushkevich* [1]

$$W = W_0 \exp \{ - B(T/\beta)^2 \log^2(p_s/p) \} \quad (2)$$

which has been used extensively in the case of active carbons.

Structural constant B and the quantity E_0 are related through

$$E_0 [\text{kJ/mole}] = 0.01915/\sqrt{B}$$

It has been recognized at an early stage that B , and

therefore E_0 , are related to an average pore dimension since B increases with the degree of activation [5].

As shown by *Stoeckli* [6], and independently by *Dubinin* [7], these quantities can be related empirically to the average gyration radius R_i of the micropores. This is expressed conveniently by

$$R_i = (14.8 \pm 0.6) / E_0 [\text{nm kJ/mole}] \quad (3)$$

From eqn (3) it is possible to derive model-based relations between pore widths and the characteristic energy E_0 [8].

It has also been found experimentally that the following alternative empirical relation holds for a number of active carbons,

$$x = 13.0 [\text{nm kJ/mole}] / E_0 \quad (4)$$

x being a characteristic dimension of the micropore [3, 8].

Another useful information, as to the physical meaning of the quantity βE_0 in eqn (1), is illustrated by fig. 1.

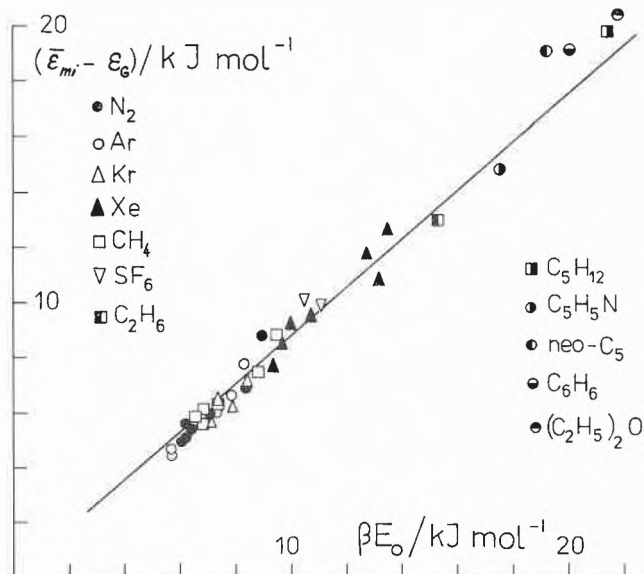


Fig. 1: Relation between the increase in adsorption energy in micropores with respect to graphitized carbon black, and the characteristic energy βE_0 of the *Dubinin-Astakhov* equation (1)

* Received October 10, 1980.

Table 1: Values of affinity coefficients β [1, 11, 21] and of the adsorption potential minima ε_G [13–15] used in the present study.

molecule	N ₂	Ar	Kr	Xe	CH ₄	SF ₆	C ₂ H ₆	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	pyridine	neopentane	ether
β	0.34	0.31	0.37	0.50	0.35	0.56	0.57	1.08	1.00	0.92	0.96	1.09
ε_G (kJ/mole)	9.02	8.98	11.65	15.93	12.36	20.3	19.3	42.9	43.0	42.6	29.2	36.0

It shows the existence of the linear relationship

$$(\bar{\varepsilon}_{mi} - \varepsilon_G) = (0.85 \pm 0.07)\beta E_0 \quad (5)$$

where $\bar{\varepsilon}_{mi}$ and ε_G are the values of the adsorption potentials [9] of a given molecule in the micropore system [10, 11, 12] and on the surface of a well graphitized carbon black [13, 14, 15]. In the case of a distribution $\chi(\varepsilon_{mi})$ of the adsorption potentials in the micropores, the quantity $\bar{\varepsilon}_{mi}$ represents a weighted average of ε_{mi} [9].

The values of $\bar{\varepsilon}_{mi}$ and ε_G are conveniently obtained from gas-solid chromatography at high relative temperatures [15, 16], where adsorption is mobile. The values of ε_G found in the literature [13–15] are usually very close, but a choice has to be made in order to obtain a coherent comparison. The values selected for the present study are given in table 1. Our results for $\bar{\varepsilon}_{mi}$ correspond to 12 simple gases including benzene [10–12], adsorbed on a total of 8 different and well characterized active carbons [3, 11].

It appears that βE_0 represents an average excess of adsorption energy in the micropores, with respect to the open graphitic surface. The latter, as shown by theoretical models [17, 18], is the limit for large micropores (widths of 3–4 times the molecular diameter of the adsorbate). The models have also been applied to the ratio $\bar{\varepsilon}_{mi}/\varepsilon_G$, to establish that the average pore width or radius of typical active carbons is 0.6–0.8 nm [10, 17, 18]. Eqn (5) implies that βE_0 must be some inverse function of the average pore width or radii, in agreement with eqns (3) and (4). Further, as shown by Kiselev, ε_G [19] and ε_{mi} [20] are both proportional to the electronic polarizabilities α of the adsorbates. This quantity has also been used for the calculation of β [1, 21]. Eqn(5) suggests that β should be related directly to potentials ε_{mi} and ε_G , an assumption which is confirmed by the comparison of simultaneously available values of β [1, 11, 12] and of ε_G [13–15]. It is found that there exists a good overall proportionality between the two quantities, and β can therefore be identified, formally at least, with a ratio of adsorption potentials. A similar relationship had already been suggested by Kadlec [22].

It is hoped, that the information obtained in this study will provide the basis for a rational description of eqn (1), the fundamental relation of TVFM.

References

- 1 M. M. Dubinin: Progress in Membrane and Surface Science, Vol. 9, Academic Presse, New York 1975.
- 2 M. M. Dubinin and V. A. Astakhov: Izvest. Akad. Nauk SSSR, ser. khim. 1971, 5, 11, 17.
- 3 M. M. Dubinin and H. F. Stoeckli: J. Colloid and Interface Sci. 75 (1980) 34.
- 4 G. Finger and M. Bülow: Carbon 17 (1979) 87.
- 5 M. M. Dubinin and E. D. Zaverina: Zh. Fiz. Khimii 23 (1949) 1129.
- 6 H. F. Stoeckli: Chimia 28 (1974) 728.
- 7 M. M. Dubinin: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.
- 8 M. M. Dubinin: Izvest. Akad. Nauk SSSR, ser. khim 1979, 1691; ibid 1980, 18.
- 9 W. A. Steele: The Interaction of Gases with Solid Surfaces, Pergamon Press, Oxford 1974.
- 10 H. F. Stoeckli and A. Perret: Helv. Chim. Acta 58 (1975) 2318.
- 11 H. F. Stoeckli, J. Ph. Hourriet, A. Perret and U. Huber: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.
- 12 Unpublished results of this Laboratory.
- 13 D. P. Poshkus: Disc. Faraday Soc. 40 (1965) 199.
- 14 D. H. Everett: Surface Area Determination (Bristol 1969), Butterworths, London 1970.
- 15 N. V. Argul and A. V. Kiselev: Chemistry and Physics of Carbon (P. L. Walker, Ed.), Vol. 6, M. Dekker, New York 1970.
- 16 E. A. Boucher and D. H. Everett: Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2720.
- 17 H. F. Stoeckli: Helv. Chim. Acta 57 (1974) 2195.
- 18 D. H. Everett and J. C. Powel: J. C. S. Faraday Trans. 1976, 619.
- 19 A. V. Kiselev: J. Chromatography 49 (1970) 84.
- 20 T. N. Gvozdoich, A. V. Kiselev and Ya. I. Yashin: Neftekhimia 8 (1968) 476.
- 21 J. P. Reucroft, W. H. Simpson and L. A. Jonas: J. Phys. Chem. 75 (1971) 3526.
- 22 O. Kadlec: Proceedings of the Symposium on the Characterization of Porous Solids (Neuchâtel 1978), Society of Chemical Industry, London 1979.

Direkter Nachweis von Diphenylnitrilimin bei der Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol*

Hansruedi Meier**, Willy Heinzelmann*** und Heinz Heimgartner****

Chemische Institute der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 180, CH-8057 Zürich

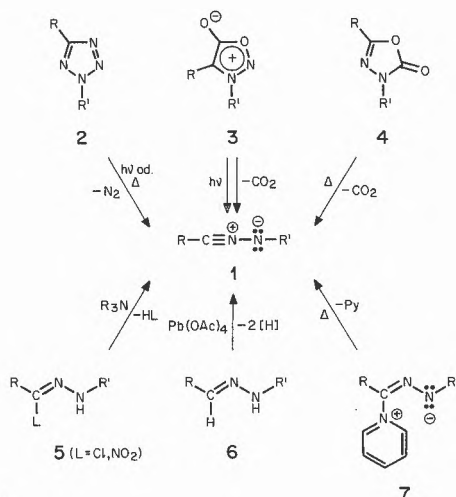
Abstract

Irradiation of 2,5-diphenyltetrazole (2a) in an ether/pentane/ethanol-glass at 77 K with UV-light of wavelength 280 or 290 nm yields diphenylnitrilimine (1b) by extrusion of nitrogen. The UV-spectrum of this 1,3-dipolar intermediate is shown in fig. 1. Between 160 and 175 K, 1b undergoes a dimerization to give 1,2-bis(phenylazo)-1,2-diphenyl-ethylene (15). 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazole (16), the main product of the photolysis of 2a at room temperature, is not formed on heating the solution of 15 to 300 K.

Bei Nitriliminen 1 handelt es sich um zwitterionische

Verbindungen vom Typ $R-C\equiv N^{\oplus}-N^{\ominus}-R'$, welche auch als mesomere, oktettstabilisierte 1,3-Dipole

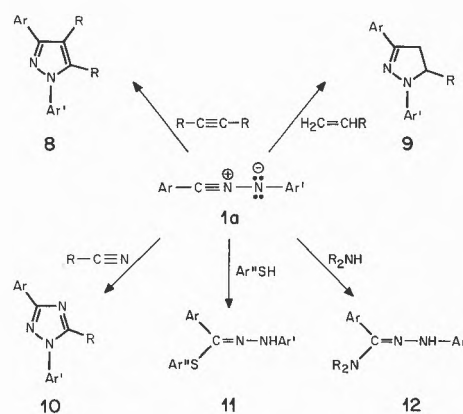
$R-C\equiv N^{\oplus}-N^{\ominus}-R'$ formuliert werden können (siehe z. B. [1]). Ihr Auftreten als reaktive Zwischenprodukte ist bei einer Reihe von Reaktionen postuliert worden (Schema 1), nämlich bei der Photolyse [2-5] und Thermolyse von Tetrazolen (2) [2, 5-7], bei der Photolyse von Sydnonen (3) [5, 8] (und dort zitierte Literatur), bei der Thermolyse von 1,3,4-Oxadiazol-5-onen (4) [9], bei der basenkatalysierten HCl- und HNO_2 -Abspaltung aus α -Chlor- bzw. α -Nitro-hydraxonen (5)



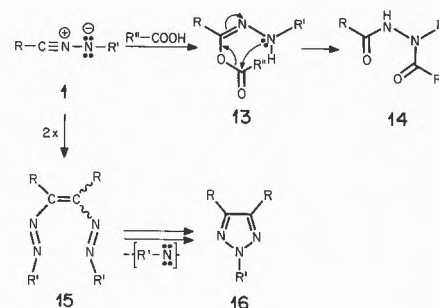
Schema 1

[6], bei der Bleitetraacetat-Oxidation von Aldehydhydrazonen (6) [10] sowie bei der Thermolyse von Pyridiniumbetainen des Typs 7 [11].

Der Nachweis der Nitrilimine erfolgte immer indirekt durch Abfangreaktionen. Mit aktivierten Acetylenen und Olefinen bilden z. B. Diarylnitrilimine (1a) via 1,3-dipolare Cycloadditionen Pyrazole (8) bzw. Pyrazoline (9) und mit Nitrilen die entsprechenden 1,2,4-Triazole 10 [6] (Schema 2). Mit Thiophenolen und Aminen entstehen durch 1,3-Addition die Hydraxon-Derivate 11 bzw. 12 [6].



Schema 2



Schema 3

* Teilweise vorgetragen (H.H.) anlässlich der 5. Vortrags-tagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie in Mülheim/Ruhr, 22.-24. Nov. 1978 und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 19./20. Oktober 1979.

** Neue Adresse: Dow Chemical Europe, CH-8810 Horgen.

*** Neue Adresse: Celfa AG, Bahnhofstrasse, CH-6423 Seewen.

**** Korrespondenzadresse: PDDr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

Als sehr effiziente Abfangreagenzien für Nitrilimine 1 haben sich Carbonsäuren erwiesen [5, 6a]. Dabei wird in Analogie zur Reaktion mit Thiophenolen die Bildung des Primärproduktes 13 (Schema 3) angenommen, welches aber in diesem Falle unter den Reaktionsbedingungen eine Umacylierung zum isolierten N'-Acyl-benzoesäurehydrazid 14 eingeht. In Abwesenheit von Abfangreagenzien entstehen aus Nitriliminen 1 bei

Raumtemperatur hauptsächlich Triazole vom Typ **16**. Ihre Bildung wird via Kopf-Kopf-Dimerisierung von **1** zu **15**, gefolgt von thermischer oder photochemischer Cyclisierung unter Abspaltung eines Nitrens formuliert (vgl. dazu [5, 12] und dort zitierte Literatur).

Wir haben nun versucht, Nitrilimine **1** auf photochemischem Wege in einer Glas-Matrix zu erzeugen und direkt nachzuweisen¹. Bei der monochromatischen Bestrahlung (10 nm Bandbreite) von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in Äther/Pentan/Äthanol- (EPA) oder Kohlenwasserstoff-Gläsern (2-Methylpentan oder 2,3-Dimethylbutan/Pentan) bei 77 K mit Licht der Wellenlänge von 280 oder 290 nm verschwindet die charakteristische Absorptionsbande von **2a** im Bereich von 260–310 nm (Abb. 1), während sich neue Absorptionsmaxima bei 378 nm ($\epsilon \approx 17600$), 308 nm (6000), 298 nm (5600), 253 nm (12300) und 245 nm (13700) ausbilden. Dieses neue Spektrum schreiben wir in Analogie zu den UV-Spektren der Benzonitril-methylide (vgl. [12–14]) und aufgrund des im folgenden zu beschreibenden chemischen Verhaltens dem dipolaren Zwischenprodukt **1b**, dem Diphenylnitrilimin zu.

In Abwesenheit von Abfangreagenzien ist **1b** in EPA bis zu Temperaturen von 130 K, d.h. über den Erweichungspunkt der Matrix hinaus, stabil². Beim weiteren

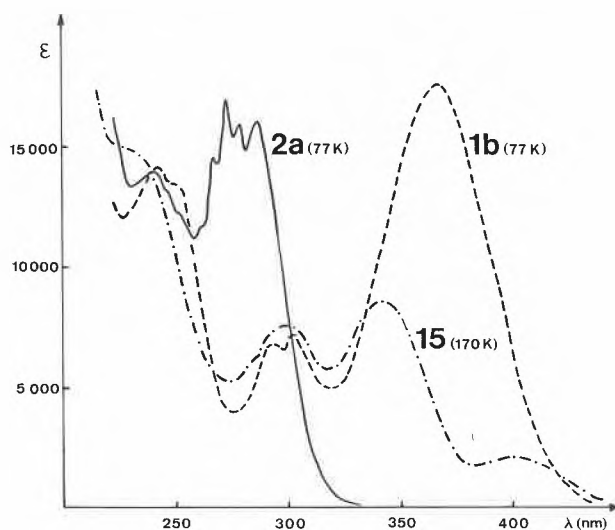


Abb. 1: UV-Spektren von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**), Diphenylnitrilimin (**1b**) und 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15**) in EPA bei 77 K bzw. 170 K.

¹ Erste Hinweise für die Nachweisbarkeit des Diphenylnitrilimins (**1b**) lieferte die Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in einem Kohlenwasserstoffglas bei 83 K [12]. Über entsprechende Versuche zum Nachweis von Benzonitril-methyliden bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-2H-azirinen siehe [12–14].

² Die Extinktionen der Absorptionsmaxima von **1b** zeigen im Bereich von 77 K bis 130 K eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. So sinkt z.B. für das Maximum bei 378 nm ϵ von etwa 17600 bei 77 K auf 10200 bei 130 K. Beim erneuten Abkühlen der Lösung auf 77 K wird wieder ungefähr der ursprüngliche Wert erreicht.

Erwärmen der Lösung auf 160–175 K verschwindet die langwellige Absorption von **1b** und es treten neue Maxima bei 405 nm ($\epsilon \approx 2200$), 340 nm (8600), 292 nm (7700) und etwa 235 nm (≈ 15000 , nur als Schulter erkennbar) auf (Abb. 1). Dieses letzte Absorptionsspektrum, das beim Bestrahlen (290 nm) einer Lösung von **2a** in EPA bei 170 K direkt erhalten wird, entspricht mit grosser Wahrscheinlichkeit dem 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15** [15]; vgl. dazu die UV-Spektren der analogen t-Butylazo- [5], Methylazo- [16], Cyclohexylazo- [17] und Triphenylmethylazo-Verbindungen [18]³). Bei Temperaturen oberhalb 273 K verschwinden die Maxima bei 405, 340 und 292 nm langsam⁴. Während sich aber bei Photolyse von **2a** bei Raumtemperatur das als Hauptprodukt gebildete 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**16**) sowohl UV-spektroskopisch (λ_{\max} 297 nm ($\epsilon = 17000$)) als auch mittels HPLC-Vergleich mit authentischem Material direkt im Photolysat nachweisen lässt, entsteht **16** beim Erwärmen der Lösung des bei tiefen Temperaturen erzeugten **15** nur in vernachlässigbarer Menge. Dieser Befund steht im Einklang mit der Beobachtung von Scheiner [15 a], wonach sich das Triazol **16** nur photolytisch, nicht aber beim blossen Erhitzen aus **15** bildet (vgl. dazu auch [15 b]⁵).

Die Bestrahlungen von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) bei tiefen Temperaturen zeigen, dass in organischen Gläsern freies Diphenylnitrilimin (**1b**) praktisch quantitativ erzeugt und UV-spektroskopisch nachgewiesen werden kann⁶. Bei Temperaturen um 170 K dimerisiert **1b** zu 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen (**15**), welches sich bei Raumtemperatur zersetzt, aber dabei kein Triazol **16** bildet.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 R. Huisgen: *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler: *Chem. Ber.* 100 (1967) 2192; R. Huisgen: *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2421.
- 2 J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann: *Chem. Ber.* 100 (1967) 60.

³ Bei allen erwähnten Verbindungen handelt es sich um rote, kristalline Substanzen; in [5] und [16] fehlt jedoch die Angabe eines langwelligen Absorptionsmaximums.

⁴ Die Absorptionsmaxima bei 340 nm und 292 nm können somit nicht von allfällig gebildetem Äthanoladdukt von **1b** stammen, da dieses auch oberhalb Raumtemperatur stabil ist (vgl. die folgende Mitteilung).

⁵ Unter Säurekatalyse bildet sich aus **15** das Triazol **16** auch thermisch [15 b].

⁶ Überbestrahlung führt zur Zersetzung des Nitrilimins **1b**. Als Spaltungsprodukt konnte bis zu 85% Benzonitril nachgewiesen werden (UV, HPLC). Auch bei der Überbestrahlung von 2,3-Diphenyl-2H-azirin wird das Auftreten von Benzonitril (aus Benzonitrilbenzylid gebildet) beobachtet.

- 3 P. Scheiner: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 199.
- 4 C. S. Angadiyavar und M. V. George: *J. org. Chemistry* 36 (1971) 1589.
- 5 M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1477.
- 6 a) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel: *Chem. Ber.* 94 (1961), 2503;
b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer: *Tetrahedron* 17 (1962) 3;
R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt: *Liebigs Ann. Chem.* 653 (1962) 105.
- 7 C. Wentrup, A. Damerius und W. Reichen: *J. org. Chemistry* 43 (1978) 2037.
- 8 H. Gotthardt und F. Reiter: *Chem. Ber.* 112 (1979) 1206;
K.-H. Pfoertner und J. Foricher: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 653.
- 9 W. Reichen: *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1636.
- 10 W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward und R. O. C. Norman: *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2578.
- 11 J. W. Lown und B. E. Landberg: *Can. J. Chemistry* 53 (1975) 3782.
- 12 A. Orhovats, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann: *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2662.
- 13 W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen und H. Schmid: *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1679.
- 14 U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid und W. Heinzelmann: *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 687.
- 15 a) P. Scheiner und J. F. Dinda, Jr.: *Tetrahedron* 26 (1970) 2619;
b) R. B. Woodward und C. Wintner: *Tetrahedron Letters* 1969, 2697;
C. Wintner: *ibid.* 1970, 2275;
c) A. V. Spasov, D. Elenkov und St. Robev: *Bulgarska Akad. Nauk., Otdel. Geol.-Geograf. Khim. Nauk. Izvest. Khim. Inst. I* (1951) 229; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 2153 g.
- 16 R. R. Fraser, Gurudata und K. E. Haque: *J. org. Chemistry* 34 (1969) 4118.
- 17 Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta: *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 3202.
- 18 D. Y. Curtin, R. J. Crawford und D. K. Wedegaertner: *J. org. Chemistry* 27 (1962) 4300.

Inter- und intramolekulare Abfangreaktionen photochemisch erzeugter Diarylnitrilimine*

Hansruedi Meier**, Willy Heinzelmann*** und Heinz Heimgartner****

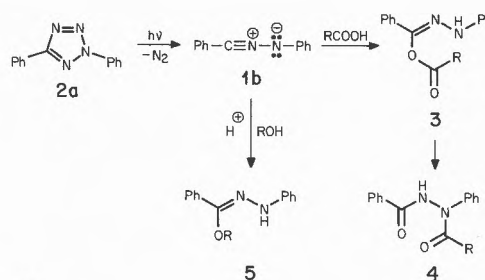
Chemische Institute der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Photolysis of 2,5-diphenyltetrazole (**2a**) in an ether/pentane/ethanol-glass at 77 K in the presence of a 10fold excess of propionic acid yields diphenylnitrilimine (**1b**). Warming up the solution to 130 K leads to the formation of the ethanol adduct **5** (scheme 1 and fig. 1). Irradiation of **2a** and propionic acid in a hydrocarbon glass at 77 K and raising the temperature to 135 K gives the adduct **3**, which at 200 K undergoes a rearrangement to the N'-phenyl-N'-propionyl-benzohydrazide (**4**, scheme 1 and fig. 2). In the case of the tetrazole **6**, the primarily formed nitrilimine **7** leads to the heterocyclic system **8** via intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition (scheme 2 and fig. 3). The intermediate **7** can be trapped with propionic acid in the photolysis of **6** in a dioxane solution at room temperature.

In der vorangehenden Mitteilung [1] haben wir gezeigt, dass bei der monochromatischen Bestrahlung von 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in organischen Gläsern bei 77 K freies Diphenylnitrilimin (**1b**) gebildet wird. Erste Ergebnisse der Versuche zum Abfangen dieses 1,3-Dipols mit Carbonsäuren sind schon früher mitgeteilt worden

[2]. Als Produkte der Photolyse von **2a** bei Raumtemperatur in Gegenwart von Essig-, Propion-, Pivalin- und Trifluoressigsäure werden dabei N'-Acyl-N'-phenyl-benzohydrazide vom Typ **4** (Schema 1) isoliert (vgl. [3])¹.



Schema 1

Es lag nun nahe, das postulierte Primärprodukt **3** dieser Abfangreaktion (vgl. [2-4]) bei tiefer Temperatur direkt nachzuweisen. Photolyse des 2,5-Diphenyltetrazols (**2a**) mit Licht der Wellenlänge 290 nm in einem Äther/Pentan/Alkohol-Glas (EPA) bei 77 K in Gegenwart eines 10fachen Überschusses von Propionsäure

¹ Die Hydrazide vom Typ **4** wurden durch direkten Vergleich mit unabhängig aus N'-Phenyl-benzohydrazid und dem entsprechenden Säureanhydrid synthetisiertem Material identifiziert [2, 3].

* Teilweise vorgetragen (H.H.) anlässlich der 5. Vortrags-tagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie in Mülheim/Ruhr, 22.-24. November 1978 und an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 19./20. Oktober 1979.

** Neue Adresse: Dow Chemical Europe, CH-8810 Horgen.

*** Neue Adresse: Celfa AG, Bahnhofstrasse, CH-6423 Seewen.

**** Korrespondenzadresse: PD Dr. H. Heimgartner, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich.

liefert wie erwartet Diphenylnitrilimin (**1b**, Abb. 1). Beim langsamen Erwärmen tritt bei etwa 130 K eine Veränderung des UV-Spektrums ein: Das langwelligste Absorptionsmaximum erscheint jetzt bei 342 nm ($\epsilon \approx 15000$, Abb. 1). Die Maxima dieses Spektrums bleiben auch bei Raumtemperatur (RT) erhalten²; ein identisches Absorptionsspektrum wird nach einer analogen Bestrahlung bei RT beobachtet. Damit kann es sich bei der vorliegenden Substanz nicht um das erwartete Carbonsäureaddukt **3** handeln, da sich dieses schon unterhalb RT zu **4** umlagern müsste (vgl. [2, 3]). Bei der in EPA-Lösung gebildeten Substanz handelt es sich vielmehr um das Äthanoladdukt **5** ($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$, Schema 1) (vgl. [4]). Dies wurde durch die Belichtung alkoholischer Lösungen von **2a** in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure verifiziert: Bei monochromatischer Bestrahlung (290 nm) bei RT wird wieder das schon erwähnte Spektrum ausgebildet; für die präparative Bestrahlung wurde eine Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex verwendet.

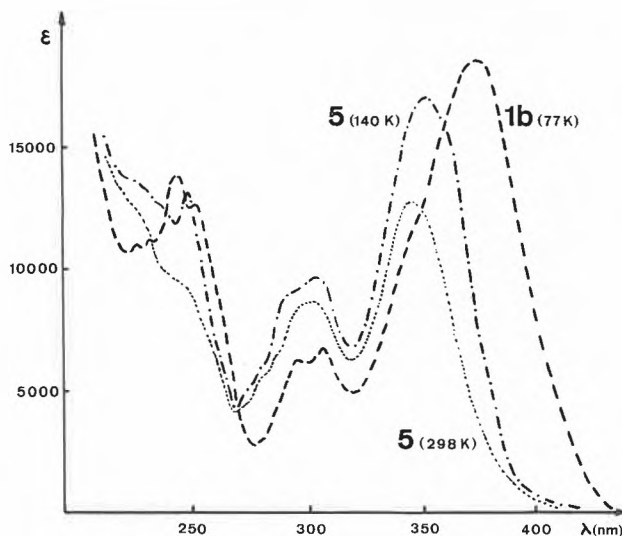


Abb. 1: UV-Spektren von Diphenylnitrilimin (**1b**) und Benzoesäureäthylester-phenylhydrazon (**5**) in Äther/Pentan/Äthanol (EPA)

Wird 2,5-Diphenyltetrazol (**2a**) in einem Dimethylbutan/Pentan-Glas (DMBP) in Gegenwart eines Überschusses von Propionsäure bei 77 K bestrahlt (290 nm); dabei wird im UV-Spektrum wiederum die praktische quantitative Bildung des Diphenylnitrilimins (**1b**) beobachtet) und anschliessend das Photolysat auf 135 K erwärmt, wird ein neues Absorptionsspektrum ausgebildet (Abb. 2). Die Lage der neuen Maxima stimmt recht gut mit denjenigen von **5** überein. Dieses Spektrum schreiben wir dem Primäraddukt **3** aus **1b** und

² Die Extinktionen der Maxima sind aber temperaturabhängig. In Abb. 1 ist neben dem Spektrum bei 140 K auch dasjenige bei 298 K wiedergegeben. Beim erneuten Abkühlen auf 140 K wird wieder etwa die ursprüngliche Extinktion erreicht.

Propionsäure zu. Im Gegensatz zum Äthanoladdukt **5** ist **3** thermisch nicht stabil, sondern lagert sich beim Erwärmen der Lösung auf etwa 200 K in das isolierbare N'-Phenyl-N'-propionyl-benzohydrazid **4** um, was wiederum auch im UV-Spektrum verfolgt werden kann (Abb. 2).

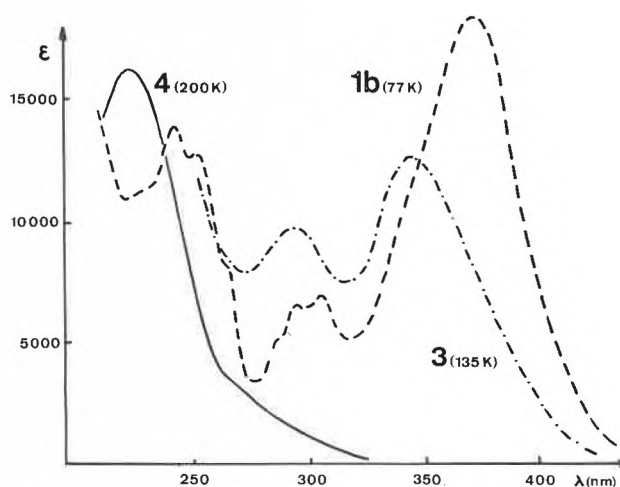
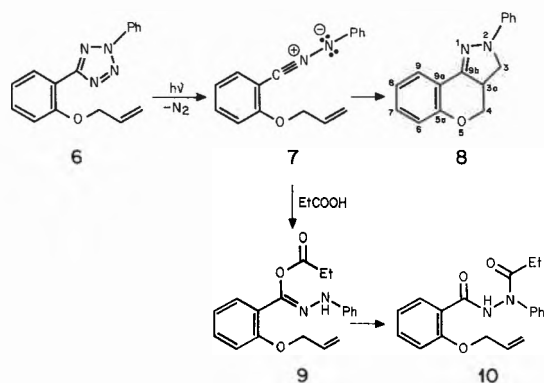


Abb. 2: UV-Spektren des Diphenylnitrilimins (**1b**), des Propionylhydrazonats **3** und von N'-Phenyl-N'-propionyl-benzohydrazid (**4**) in Dimethylbutan/Pentan (DMBP).

Wie schon früher berichtet worden ist [5], wird bei der präparativen Bestrahlung des Allyloxy-substituierten Diphenyltetrazols **6** in Benzol bei RT in 84 % Ausbeute 2-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydrochromeno [4,3-c] pyrazol (**8**) erhalten (Schema 2)³. Die Bildung dieses Produktes kann via intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des unter Stickstoffabspaltung gebildeten Nitrilimins **7** formuliert werden. Für das Auftreten des 1,3-dipolaren Zwischenproduktes **7** sprechen im übrigen die folgenden Ergebnisse: Die Photolyse (Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Filter) einer etwa 10^{-2} M Lösung von **6** in Dioxan in Gegenwart eines 1000fachen Überschusses von Propionsäure liefert nur noch Spuren des Cycloadditionsproduktes **8**. Als Hauptprodukt wird in 83 % Ausbeute das Hydrazid **10** isoliert. Die Bildung von **10** verläuft wahrscheinlich wieder über das gemischte Anhydrid-monohydrazon **9**, das sich unter 1,4-Acyverschiebung in **10** umlagert (vgl. die in [1] zitierte Literatur). Das postulierte dipolare Zwischenprodukt **7** kann wiederum UV-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden. Bei der monochromatischen Bestrahlung (280 nm) von **6** (ca. 10^{-4} M) in einem EPA-Glas bei 88 K wird das Absorptionsspektrum eines Zwischenproduktes erhalten, das drei teilweise strukturierte Absorptionsbanden bei 383 nm ($\epsilon \approx 21000$), 300 nm (7700) und 253 nm (18000) aufweist (Abb. 3). Dieses Spektrum,

³ Dasselbe Produkt wird durch Thermolyse von **6** bei 165–170°/0,01 Torr erhalten [5].



Schema 2

das wir **7** zuschreiben, entspricht recht gut dem für das Diphenyltriazolimin (**1b**) beschriebenen [1]. Beim Erwärmen der EPA-Lösung von **7** auf RT bildet sich das Absorptionsspektrum des Cycloadditionsproduktes **8** mit Maxima bei 360 nm (17900), 305 nm (Schulter, 4900), 253 nm (13800) und 242 nm (Schulter, 12000). Dieses Spektrum wird direkt erhalten, wenn eine 10^{-4} M Lösung von **6** in Äthanol bei RT mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex bestrahlt wird⁴.

Die beschriebenen Versuche zeigen, dass in der Matrix erzeugte Nitrilimine stabil sind, beim Erwärmen der Matrix aber sowohl intermolekular als auch intramolekular abgefangen werden können. Dabei haben sich Carbonsäuren als äusserst effiziente Abfangeagenzien

⁴ Die zeitliche Verfolgung dieser Photoreaktion liefert isobestische Punkte bei 308, 259 und 252 nm.

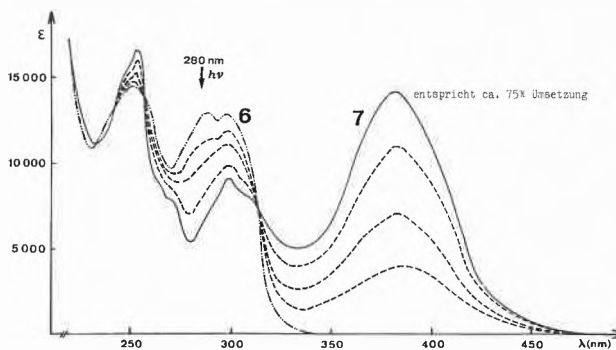


Abb. 3: UV-Spektren im Verlauf einer Bestrahlung von **6** in einem EPA-Glas bei 88 K mit Licht der Wellenlänge 280 nm.

erwiesen, die in der Lage sind, die intramolekulare Cycloaddition an die C,C-Bindung der Allyloxygruppe erfolgreich zu konkurrenzieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Meier, W. Heinzlmann und H. Heimgartner: *Chimia* 34 (1980) 504.
- 2 M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1477.
- 3 H. Meier: Diplomarbeit Universität Zürich 1974.
- 4 R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel: *Chem. Ber.* 94 (1961) 2503.
- 5 H. Meier und H. Heimgartner: *Helv. Chim. Acta* 60, 3035 (1977).