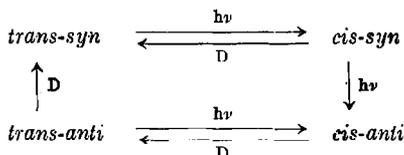


199. Richard Kuhn und Hans Martin Weitz: Photochemie des Triphenylformazans*)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie]

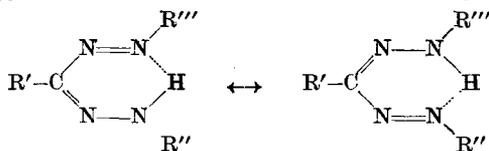
(Eingegangen am 26. Juni 1953)

Wenn eine rote Lösung von Triphenylformazan in Toluol durch Belichten gelb und anschließend im Dunkeln wieder rot wird, spielt sich ein Kreisprozeß ab, der aus mindestens 3 Lichtreaktionen ($h\nu$) und mindestens 3 Dunkelreaktionen (D) besteht. Die sterischen Umlagerungen, die sich dabei an den $-N=N-$ und $>C=N-$ Gruppierungen abspielen, werden folgendermaßen gedeutet:



Es war möglich, die Halbwertszeiten der 2 langsameren Dunkelreaktionen und, aus deren Temperaturkoeffizienten, auch die Aktivierungsenergien in kcal/Mol zu ermitteln. Die aus der Intensitäts-Abhängigkeit der Quantenausbeuten mathematisch vorausgesagte, im Dunkeln rasch zurückreagierende Zwischenstufe der Rot \rightarrow Gelb-Umlagerung ist vermutlich die sehr kurzlebige *cis-syn*-Form. Die beiden *anti*-Formen sind gelb gefärbt.

Die vorliegende Arbeit betrifft nur die reversiblen Veränderungen, die das Triphenylformazan (I), wenn es in Kohlenwasserstoffen gelöst ist, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht erleidet. Die irreversible Umwandlung unter Bildung einer Diphenyl-Bindung, die sich bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in alkoholischer Lösung abspielt, bleibt außer Betracht. Im sichtbaren Licht finden nur sterische Umlagerungen an den Stickstoff-Stickstoff- und an den Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen des Triphenylformazans statt, das in seiner roten, stabilen Form nach R. Kuhn und D. Jerchel¹⁾ sowie nach L. Hunter und C. B. Roberts²⁾ mit einer Wasserstoff-Brücke zu formulieren ist:



I: $R' = R'' = R''' = \text{Phenyl}$

Die beiden photochemischen Hauptreaktionen, die reversible Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerung im Sichtbaren und die irreversible Bildung des blau fluoreszierenden Bestrahlungsprodukts im Ultraviolett, sind zuerst von I. Hausser,

*) Dem Entdecker der Aminiumsalse zum 70. Geburtstag.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 941 [1941]. ²⁾ J. chem. Soc. [London] **1941**, 820.

D. Jerchel und R. Kuhn³⁾ beschrieben und seither in mehreren Arbeiten weiter verfolgt worden. Dabei wurde erkannt⁴⁾, daß das gelbe Triphenylformazan nur unter dem dauernden Einfluß von Licht in Benzol-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist. Im Dunkeln lagert es sich, wie auch andere durch Belichten gewonnene Formazane, in die rote stabile Form zurück.

1.) Versuche zur Isolierung einer gelben Form: Es ist uns auch durch Gefriertrocknung gelber Lösungen in reinstem Benzol und *m*-Xylol – wobei andauernd belichtet wurde – nicht gelungen, eine gelbe Form des Triphenylformazans in fester Form zu gewinnen. Eine solche scheint nur in solvatisierter Form existenzfähig zu sein. Die gefrosteten gelben Lösungen blieben, bis nahezu aller Kohlenwasserstoff wegsublimiert war, eindeutig gelb. Wenn aber der letzte Rest an Lösungsmittel wegsublimierte, schlug die Farbe nach Rot um, und beim Aufnehmen des Rückstandes in Benzol fanden wir sofort das Absorptions-Spektrum der roten Form. Die Art der Solvation ist von Bedeutung. In Alkohol als Lösungsmittel wird die Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerung nicht so leicht beobachtet⁵⁾.

Es erschien uns daher denkbar, daß eine gelbe Form in festem Zustande doch existenzfähig sein könnte, wenn man ihr durch Bildung von Mischkristallen Gelegenheit gibt, „solvatisiert“ zu bleiben. Überlegungen solcher Art hatten dazu geführt, das Tetraphenyl-oktaheptaen, dessen tiefviolette Benzol-Lösung beim Verdunsten nur einen braunen Rückstand hinterließ, durch Zusatz von Diphenylmethan und von Benzophenon in violetten Mischkristallen zu erhalten⁵⁾. In unserem Falle versuchten wir die Gefriertrocknung von gelben Triphenylformazan-Lösungen (1–2 mg in 100 ccm Benzol) bei andauernder Belichtung unter Zusatz von Diphenyl, Diphenylmethan, Benzophenon und von Diazoaminobenzol bei -40° bis -50° . Die Gewinnung gelber Mischkristalle gelang jedoch nicht.

Präparative Fehlschläge führen mitunter zur Versuchung, Mesomerie anzunehmen, wenn es sich um Isomere handelt, bei denen nur die Aktivierungsenergie, d. h. der Energieberg, der beim Übergang der einen in die andere Form überwunden werden muß, besonders klein ist. Beim *C*-Äthyl-*N,N'*-diphenylformazan ist der Energieberg höher als bei der Triphenyl-Verbindung, so daß es I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn⁴⁾ gelang, die Äthyl-Verbindung sowohl in der gelben Form (Schmp. 102–103^o) als auch in der roten (Schmp. 73–75^o) kristallisiert zu gewinnen. Damit war aber erst die Hälfte der von der klassischen Strukturchemie geforderten Isomeren eines Formazans verwirklicht, und es wurde gesagt⁴⁾: „Es mag sein, daß die Vorstellung der Mesomerie nicht nur erklärt, warum bei Verschiedenheit von R'' und R''' bisher keine stellungsisomeren Formazane isolierbar waren, sondern auch, warum an Stelle von 4 theoretisch denkbaren *cis-trans*-Formen, die es auch bei Identität von R'' mit R''' geben könnte, bis heute jeweils höchstens 2, nämlich 1 rote und 1 gelbe, in unseren Belichtungsversuchen mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Die Erwähnung dieser Möglichkeit soll aber von der Suche nach den fehlenden Formen nicht abhalten“.

³⁾ Chem. Ber. 82, 195 [1949].

⁴⁾ I. Hausser, D. Jerchel u. R. Kuhn, Chem. Ber. 82, 515 [1949].

⁵⁾ R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

2.) Die Quantenausbeute der Rot \rightleftharpoons Gelb-Umlagerung von Triphenylformazan in Benzol durch Licht der Wellenlänge 490 m μ hat K. H. Hausser⁶⁾ gemessen. Die von ihm durchgeführte Anwendung der Treffertheorie auf photochemische Prozesse⁶⁾ ergab, daß es sich nach der Form der Dosis-Effekt-Kurve um einen Eintreffer-Vorgang handelt. Entgegen der Theorie war jedoch die Quantenausbeute von der Intensität des eingestrahlten Lichtes abhängig. Ein und dieselbe Zahl von Lichtquanten bewirkt eine stärkere Rot \rightleftharpoons Gelb-Umwandlung, wenn sie in kurzer Zeit absorbiert wird, als wenn sich die Absorption auf einen größeren Zeitraum verteilt. Bei der größten verwendeten Lichtintensität war etwa jedes 30. Lichtquant photochemisch wirksam, bei der kleinsten nur etwa jedes 70.

Diese Intensitäts-Abhängigkeit der Quantenbilanz eines photochemischen Prozesses haben K. H. Hausser und U. Wegner⁷⁾ zu einer theoretisch-physikalisch-mathematischen Analyse der Dosis-Effekt-Kurven veranlaßt. Dabei stellte sich heraus, daß auch bei Vorliegen eines Zweitreffervorganges in bestimmten Fällen eine Eintreffer-Kurve vorgetäuscht werden kann, nämlich dann, wenn die photochemische Reaktion über einen instabilen Zwischenzustand von kurzer Lebensdauer führt, so daß Ausgangssubstanz während der Belichtung immer wieder rückgebildet wird, und wenn der Absorptionsquerschnitt des Zwischenzustandes von dem der Ausgangssubstanz verschieden ist. Die Rückumwandlungskonstante des instabilen Zwischenzustandes wurde mit μ bezeichnet. Indem K. H. Hausser und U. Wegner den Parameter μ probeweise von 0.01 über 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 bis zu 2.0 variierten, fanden sie, daß die am Triphenylformazan gewonnenen Meßergebnisse sich am besten darstellen ließen, wenn man $\mu = 0.04$ [Sek.⁻¹] annahm. Diesem Wert, bei dessen Ermittlung eine Anzahl von vereinfachenden Annahmen nötig war, konnte keine große Genauigkeit zukommen. Aber es war doch hier erstmals aus der mathematisch-physikalischen Analyse von Treffer-Kurven eine für den Organiker bedeutsame Schlußfolgerung auf die Existenz und die Halbwertszeit einer noch unbekanntem Substanz zu ziehen.

Aus $\mu = \frac{2.30}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$ folgt für $\mu = 0.04$ und $x = \frac{a}{2}$ der Wert $t = 17$. Die mathematische Voraussage ist also, daß bei der Lichtumwandlung des roten Formazans in das gelbe ein photochemisches Zwischenprodukt auftritt, das mit einer Halbwertszeit von etwa 17 Sekunden in die rote Form zurückfällt. Damit war ein wertvoller Anhaltspunkt für die „Suche nach den fehlenden Formen“ gegeben.

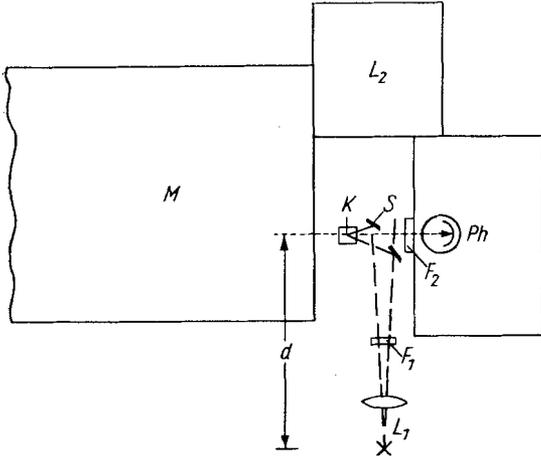
3.) Meßanordnungen. Die Extinktionsmessungen wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer Modell DU durchgeführt.

Meßanordnung A: Die von uns verwendete Meßanordnung A ist aus der Abbild. 1 (s. S. 1202) ersichtlich. Bei dieser Anordnung fällt das Licht der Bogenlampe durch das Filter F_1 über die beiden kleinen Spiegel S auf die Cuvette K. Das Meßlicht wird vor dem Eintritt in die Photozelle durch F_2

⁶⁾ Z. Naturforsch. 5a, 41 [1950]; Dissertat. Universität Tübingen, 1949.

⁷⁾ Z. Naturforsch. 7a, 493 [1952].

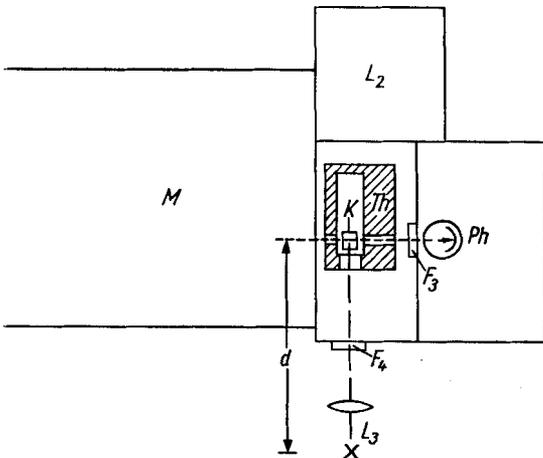
gefiltriert und durch geeignete Kombination von F_1 mit F_2 wird erreicht, daß nichts von dem Erregerlicht (L_1) auf die Photozelle fällt. So gelingt es, die Extinktionsänderungen während der Belichtung zu verfolgen. Da das Licht von L_1 über die Spiegel die Cuvette in voller Breite trifft, kommen Diffusionserscheinungen auch bei kurzfristiger Belichtung nicht zur Geltung.



- L_1 = Lichtquelle, Bogenlampe (10A Gleichstrom) mit Kondensor
- d = 15 cm
- K = Quarzcuvette
- M = Monochromator } des Beckman-
- Ph = Photozelle } Apparates
- L_2 = Lichtquelle
- S = Spiegel
- F_1 = Flüssigkeits-Filter, $CuCl_2$ in Äthanol (5-proz.) 2 cm Dicke, Schwerpunkt der Durchlässigkeit $\sim 550 m\mu$
- F_2 = UV-Filter (Schott UG 2, 2 mm Dicke)
- — Erreger-Licht
- Meß-Licht

Abbild. 1. Meßanordnung A zur Verfolgung der Extinktionsänderung während der Belichtung

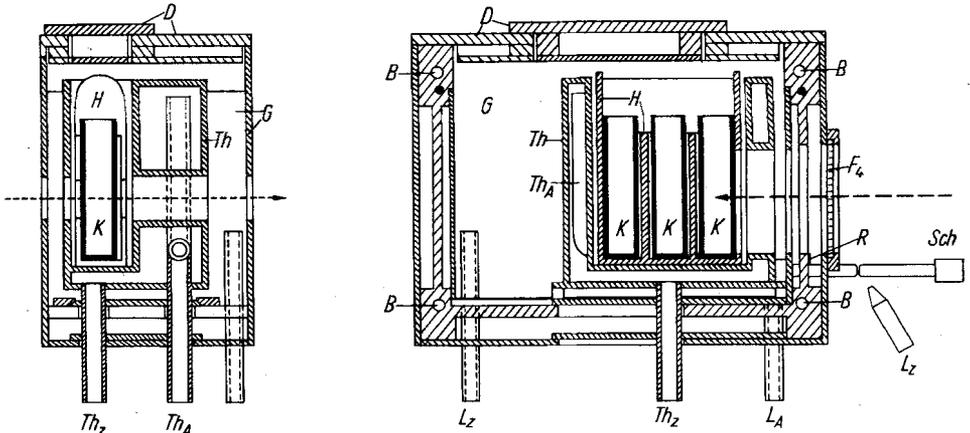
Meßanordnung B: Um die Extinktionsänderungen während oder unmittelbar nach der Belichtung besser verfolgen zu können, wurde für weitere Versuche der Cuvettenhalter des Gerätes abgeändert, wie in Abbild. 2 (Meßanordnung B) gezeigt ist. Der in Abbild. 2 eingezeichnete und in Abbild. 3



- L_3 = Lichtquelle, 35 Watt Glühlampe (6 V; 5.8 A) mit Kondensor
- d = 10 cm
- K = Quarzcuvette
- M = Monochromator } des Beckman-
- Ph = Photozelle } Apparates
- L_2 = Lichtquelle
- Th = Thermostat
- F_3 } Schott-Filter (bei den einzelnen Meßreihen angegeben)
- F_4 }
- — Erreger-Licht
- Meß-Licht

Abbild. 2. Meßanordnung B zur Verfolgung der Extinktionsänderung bei intermittierender oder kontinuierlicher Belichtung

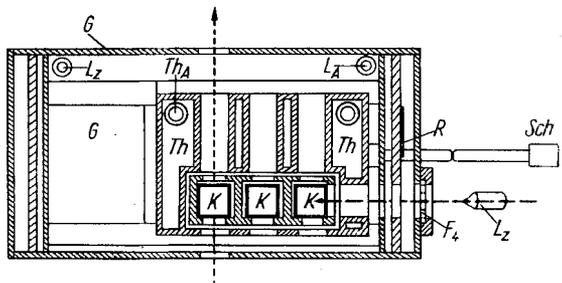
näher beschriebene Thermostateneinsatz gestattet das Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen. Als Vorbild diene das von P. H. Bell und C. R. Stryker⁸⁾ angegebene Modell. Bei uns wurde zusätzlich eine Durchbohrung senkrecht zum Strahl des Meßlichtes angebracht, um das Erregerlicht einfallen zu lassen. Die Art der verwendeten Lichtfilter ist bei den einzelnen Abbildungen angegeben. F₃ diente, namentlich wenn bei tiefen Temperaturen gemessen wurde, auch zum Abhalten der Luftfeuchtigkeit.



Abbild. 3

Thermostat für Meßanordnung B

- K = Quarzcüvette
- H = Halter für Quarzcüvette
- Th = Thermostat
- Thz = „ -Zulauf
- ThA = „ -Ablauf
- Sch = Schieber
- R = Raste
- G = Zwischengehäuse
- D = Deckel B = Befestigungsschrauben L_Z = Zugang für Trocken-Luft L_A = Abgang für Trocken-Luft F₄ = Schott-Filter — — Erreger-Licht - - - - Meß-Licht



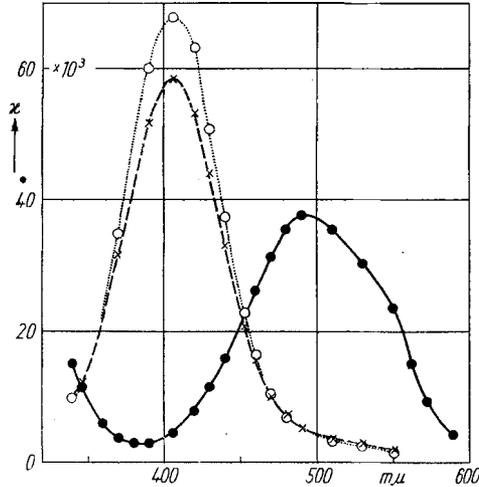
Präparate: Das verwendete Triphenylformazan wurde aus reinem TTC durch Reduktion mit Natriumdithionit in hydrogencarbonatalkalischer Lösung hergestellt und war chromatographisch einheitlich. Es wurde 2mal aus reinstem *n*-Propanol und anschließend 2mal aus reinstem Benzol umkristallisiert; Schmp. 156–157°.

Als Lösungsmittel wählten wir Toluol, um auch noch bei -10° messen zu können. Es wurde mindestens 5mal je 1–2 Tage mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Wasser, 2*n* NaOH und wieder mit Wasser gewaschen, nach anschließender Destillation mit Kaliummetall 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht und zuletzt über frischem Kalium unter Anwendung einer Kolonne abdestilliert; Ausb. 30%.

⁸⁾ Science (Washington) 105, 415 [1947].

4.) Lichtreaktionen: Bestrahlt man eine rote Lösung (1–1.5 mg in 100 ccm Toluol) etwa 15 Min. in Anordnung B mit L_3 (35 Watt), so findet man

unmittelbar nach dem Ausschalten von L_3 bei $406 \text{ m}\mu$ (Meßlicht) eine Extinktion $x = 59 \cdot 10^3$. Wiederholt man die Messung 3–5 Min. nach dem Ausschalten von L_3 , so findet man, daß x auf $68 \cdot 10^3$ angestiegen ist. Wird nun wieder mit L_3 kurze Zeit (2–3 Min.) belichtet, so fällt x auf den Anfangswert von $x = 59 \cdot 10^3$, um nach Ausschaltung von L_3 erneut auf $68 \cdot 10^3$ zu steigen usw. Die Absorptionsspektren sind in Abbild. 4 dargestellt. Die bei $406 \text{ m}\mu$ stärker absorbierende Verbindung haben wir „gelbe Form I“, die schwächer absorbierende haben wir „gelbe Form II“ genannt. Die Absorptionskurve des roten, unbelichteten Triphenylformazans ist zum Vergleich in Abbild. 4 mit eingezeichnet. Mehrere Tage nach Aussetzen der Belichtung findet man diese Kurve genau wieder.



Abbild. 4.

Absorptionsspektrum von Triphenylformazan in Toluol bei 0° C

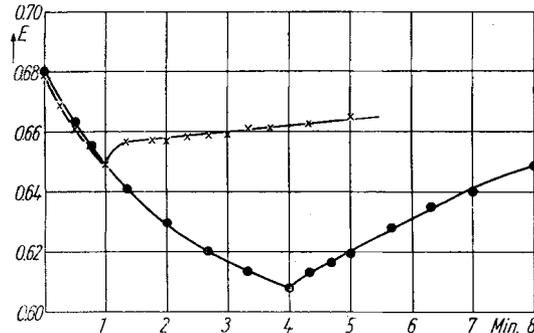
- ohne Erregerlicht (rote Form I, Grundzustand)
- x—x—x unmittelbar nach starker Belichtung (gelbe Form II)
- o—o—o 3–5 Min. nach Aussetzen der Belichtung (gelbe Form I)
- mehrere Tage nach Aussetzen der Belichtung (rückgebildete rote Form I)

Abszisse: Wellenlänge in $\text{m}\mu$.

$$\text{Ordinate: } x = \frac{2.3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$$

und mißt man dabei mit Meßlicht von $\lambda = 495 \text{ m}\mu$, so findet man, daß die Extinktion abfällt, um sofort nach dem Aussetzen des Erreger-Lichtes sehr

Belichtet man eine rote Lösung nur 1 Min. in Meßanordnung B mit Quecksilber-Licht von $435 \text{ m}\mu$

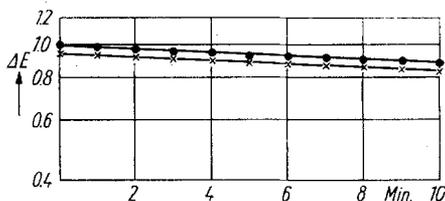


- x—x—x 1 Min. Bestrahlung mit Hg-Licht (HBO 200, Osram) $435 \text{ m}\mu$ in Meßanordnung B
Meßlicht: $\lambda = 495 \text{ m}\mu$
 F_3 : Schott-Filter OG 11 (2 mm)
 F_4 : Schott-Filter BG 7 (1 mm) + GG 15 (3 mm) + BG 18 (2 mm)
- 4 Min. Bestrahlung unter denselben Bedingungen

Abbild. 5. Die ersten Änderungen der roten Form I in Toluol bei 0° C bei Einsetzen und Ausschalten der Belichtung

rasch um einen gewissen Betrag wieder anzusteigen (Abbild. 5). Der spätere langsame Anstieg entspricht der schon lange bekannten Rückreaktion.

Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen ist den Messungen, die in Abbild. 6 dargestellt sind, zu entnehmen.



Abbild. 6.
Temperaturkoeffizient der Lichtreaktionen in Toluol

Abszisse: Zeit in Minuten

Ordinate: $\Delta E = (E_{\text{gelb II}} - E)$ bei 406 m μ

Meßanordnung B mit intermittierendem Erregerlicht, das nur etwa $\frac{1}{10}$ der sonstigen Energie hatte. Keine Filter.

•—• 0° C ×—× 15° C

5.) Die Dunkelreaktionen. a) Die langsame Umwandlung gelbe Form I \rightarrow rote Form I: Diese Reaktion verläuft streng als Reaktion 1. Ordnung und läßt sich leicht genau messen, da sie die langsamste der Dunkelreaktionen ist. Die Geschwindigkeit ist jedoch sehr abhängig vom Reinheitsgrad des Lösungsmittels und der Cüvetten. Sowohl Säure-Spuren wie Spuren von Basen katalysieren stark. Hat man die Cüvetten z. B. mit Chromschwefelsäure gereinigt, so muß man lange Zeit mit fließendem dest. Wasser spülen.

Für die Halbwertszeit τ [Sek.], für die Aktivierungsenergie A [kcal/Mol]

$$A = 2.30 \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{k_2}{k_1} \quad k = k_1 \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$$

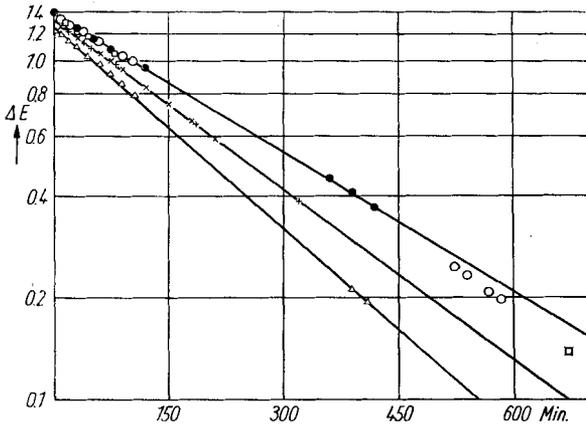
und für die Aktionskonstante k_1 [Sek.⁻¹] fanden wir:

Lösungsmittel	τ (0°)	A	k_1 (0°)
Toluol + Spur Piperidin	132	≤ 0.7	$1.9 \cdot 10^{-2}$
Toluol	13200	2.5	$5.3 \cdot 10^{-3}$
Hochgereinigtes Toluol	32400	3.3	$9.6 \cdot 10^{-3}$

Mit besonders sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln und Geräten ist es Hrn. D. Schulte-Frohlinde gelungen, auf $\tau = 350000$ Sek.⁹⁾ und A = 4.6 kcal/Mol zu kommen.

In den Abbild. 7, 8 und 9 sind Beispiele für die von uns durchgeführten Messungen gegeben.

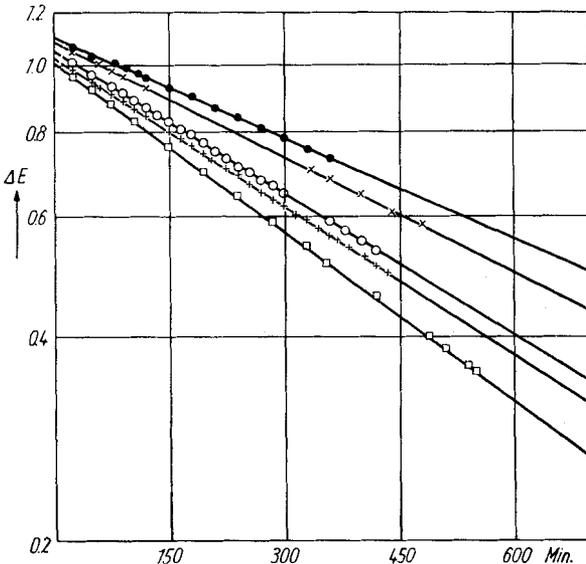
⁹⁾ 96.3 Std. in Toluol bei +5° C.



Abbild. 7. Temperatur-Koeffizient der Dunkelreaktion, gelbe Form I → rote Form I
 Meßanordnung B, ohne Filter F₃ Filter F₄: Schott-Filter BG 7 (1 mm)
 Meßlicht λ=406 mμ. Lösungsmittel: Toluol

Abszisse: Zeit in Minuten; Ordinate: ΔE = (E_{rot I} - E)
 ●—● 0° C (19. 12. 51) ×—× 15° C (20. 12. 51)
 ×—× 15° C (20. 12. 51) ▲—▲ 25° C (21. 12. 51)
 ○—○ 0° C (20. 12. 51) □—□ 0° C (21. 12. 51)

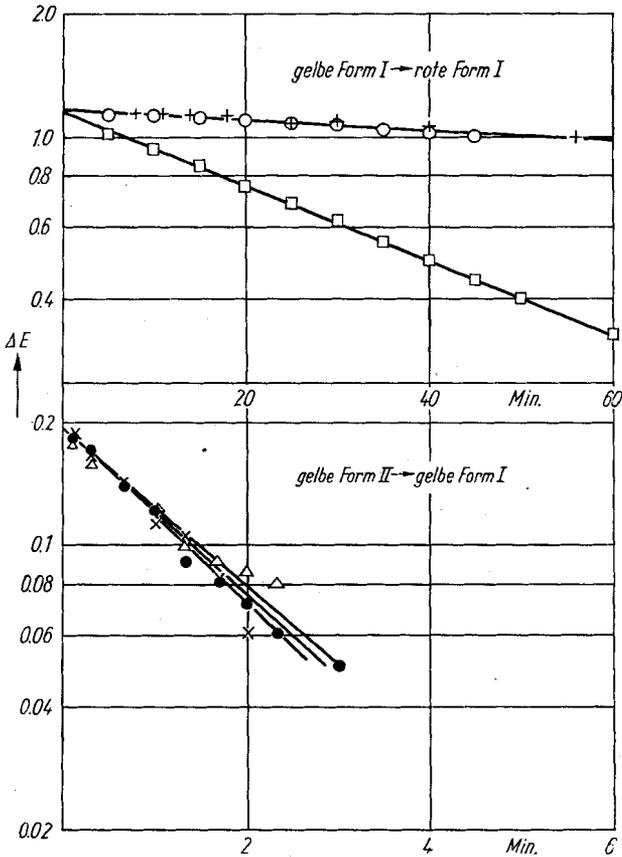
Die Reaktion wird auch von Jod und Kupfer (angewandt in Form von Kupferacetessigester) stark beschleunigt. Die katalytische Wirkung des Kupfers ließ sich durch Natriumdimethyldithiocarbamat vollständig aufheben.



Abbild. 8. Temperatur-Koeffizient der Dunkelreaktion,
 gelbe Form I → rote Form I in hochgereinigtem Toluol
 Meßanordnung B, ohne Filter F₃ Filter F₄: Schott-Filter BG 7 (1 mm)
 Meßlicht λ=406 mμ

Abszisse: Zeit in Minuten; Ordinate: ΔE = (E_{rot I} - E)
 ●—● -4.5° C ×—× 0° C ○—○ +10° C +—+ +15° C □—□ +20° C

b) Die rasche Umwandlung gelbe Form II → gelbe Form I: Wie die Abbild. 9 zeigt, ist diese Reaktion ebenfalls 1. Ordnung, aber gegen Katalysatoren (Piperidin) sehr viel weniger empfindlich.



Abbild. 9. Katalyse der Dunkelreaktion gelbe Form I → rote Form I durch Spuren von Piperidin in Toluol
Kein Einfluß von Piperidin auf die Dunkelreaktion, gelbe Form II → gelbe Form I

Meßanordnung B, ohne Filter F_3 Filter F_4 : Schott-Filter BG 7 (1 mm)
Temperatur: 0°C . Meßlicht $\lambda = 406 \text{ m}\mu$

Abszissen: Zeit in Minuten: Ordinate: $\Delta E = E_{\text{gelb I}} - E$ $\Delta E = E_{\text{gelb II}} - E$

Ohne Katalysatorzusatz: ●—● gelbe Form II → gelbe Form I $\tau = 88 \text{ Sek.}$
x—x gelbe Form II → gelbe Form I $\tau = 90 \text{ Sek.}$
○—○ gelbe Form I → rote Form I $\tau = 13320 \text{ Sek.}$
+—+ gelbe Form I → rote Form I $\tau = 13800 \text{ Sek.}$

Mit Spur Piperidin versetzt: ▲—▲ gelbe Form II → gelbe Form I $\tau = 95 \text{ Sek.}$
□—□ gelbe Form I → rote Form I $\tau = 1950 \text{ Sek.}$

Die Temperatur-Abhängigkeit geht aus Abbild. 10 hervor. Die Halbwertszeit $\tau = 1.6 \text{ Min.} \approx 100 \text{ Sek.}$ ist 100 bis 500 mal geringer als bei der Umwandlung von Gelb I \rightarrow Rot I und die Aktivierungsenergie $A = 11.0 \text{ kcal/Mol}$ erheblich größer. Als Aktionskonstante fanden wir $k_i = 6.10^6 \text{ Sek.}^{-1}$.

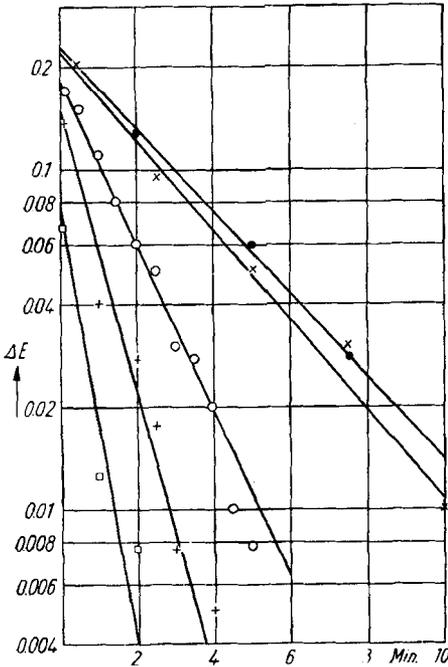


Abbildung 10.
Temperatur-Koeffizient der Dunkelreaktion

gelbe Form II \rightarrow gelbe Form I

Meßanordnung B, ohne Filter F_3

Filter F_4 : Schott-Filter BG 7 (1 mm)

Meßlicht $\lambda = 406 \text{ m}\mu$

Abszisse: Zeit in Minuten

Ordinate: $\Delta E = (E_{\text{gelb II}} - E)$

● — ● -6° C + — + $+10^\circ \text{ C}$

x — x -4.5° C □ — □ $+15^\circ \text{ C}$

○ — ○ 0° C

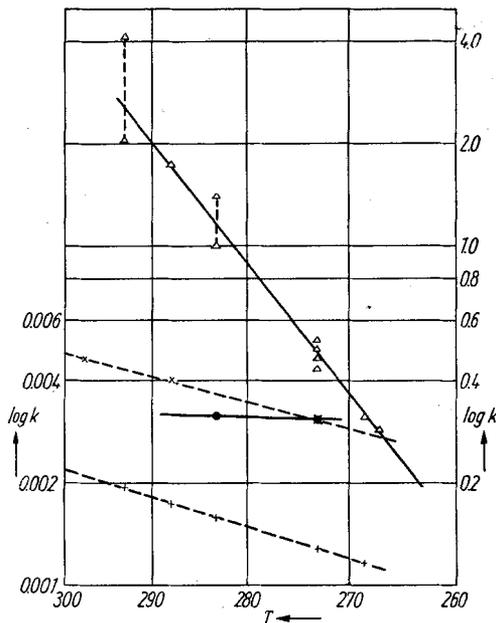
c) Die sehr schnelle Rückreaktion nach Einsetzen der Belichtung: Der bereits in Abbild. 5 dargestellte schnelle Wiederanstieg der Extinktion, den man mit Meßlicht von $\lambda = 495 \text{ m}\mu$ beobachtet, ist gering und genaue kinetische Messungen waren bisher nicht möglich. Es kann sich unseres Erachtens nicht um einen „Ausläufer“ der bei $406 \text{ m}\mu$ gemessenen Reaktion gelbe Form II \rightarrow gelbe Form I handeln, weil einerseits die beiden gelben Formen bei $495 \text{ m}\mu$ nur noch sehr wenig absorbieren (Abbild. 4) und andererseits diese Rückreaktion schneller verläuft als Gelb II \rightarrow Gelb I. Die Halbwertszeit des geringen schnellen Wiederanstiegs der Extinktion bei $495 \text{ m}\mu$ liegt, wenn man in Toluol bei 0° mißt, zwischen 0.1 und 0.5 Minuten. Dies entspricht der Größenordnung nach der Halbwertszeit von $\sim 17 \text{ Sek.}$, die K. H. Hausser und U. Wegner für das aus der Treffer-Theorie gefolgerte Zwischenprodukt errechnet haben. Da die Quantenausbeuten in Benzol bei 20° gemessen wurden, während sich unsere Werte auf Toluol bei 0° beziehen, sind die Zahlen nicht streng vergleichbar. Die auf beiden Seiten liegenden Ungenauigkeiten sind aber

so groß, daß genauere Vergleiche nur bei günstigeren Formazanen aussichtsreich erscheinen. Mit Vorbehalt geben wir im Schema auf S. 1212 $\tau =$ etwa 6 bis 30 Sek. (0°) an.

Über das Absorptionsspektrum des kurzlebigen Zwischenprodukts läßt sich vorerst nur sagen, daß die Extinktion im Blaugrün geringer als die der roten Form I ist. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine „rote Form II“ und stellt — nachdem Rot I, Gelb I und Gelb II bereits charakterisiert sind — die vierte von der Stereochemie geforderte Form des Triphenylformazans dar.

Mit anderen Worten: da Gelb I und Gelb II gar nicht dafür in Betracht kommen, kann das von der Treffer-Theorie verlangte kurzlebige Zwischenprodukt nur die letzte noch fehlende Form sein.

Für die Dunkelreaktionen sind die Logarithmen der Reaktionskonstanten in Abbild. 11 gegen den reziproken Wert der absol. Temperatur aufgetragen.



Abbild. 11. Logarithmen der Reaktionskonstanten k der Dunkelreaktionen, aufgetragen gegen $1/T$

- Linke Ordinate: \times --- \times Dunkelreaktion gelbe Form I \rightarrow rote Form I (Abbild. 7)
 \pm --- \pm desgl. in hochgereinigtem Toluol (Abbild. 8)
- Rechte Ordinate: \bullet --- \bullet Dunkelreaktion gelbe Form I \rightarrow rote Form I (Abbild. 9)
 (Katalyse durch Spuren von Piperidin)
 Δ --- Δ Dunkelreaktion gelbe Form II \rightarrow gelbe Form I (Abbild. 9)

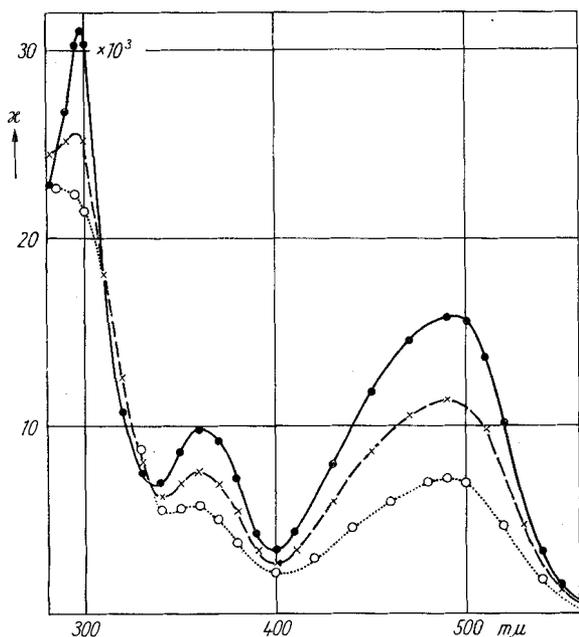
6.) Nomenklatur: An erster Stelle wird stets die Anordnung an der N-N-Doppelbindung mit *cis*- bzw. *trans*- und an zweiter Stelle diejenige an der C-N-Doppelbindung mit *syn*- bzw. *anti*- angegeben. Die Präfixe *cis*- und *trans*- werden wie bei Azobenzol gebraucht und sind eindeutig. Der Gebrauch von *syn*- und *anti*- erfordert dagegen eine Präzisierung. Wir benutzen *syn*-, wenn die Anordnung der Substituenten an der C-N-Doppelbindung für die Ausbildung der Wasserstoff-Brücke des Formazans günstig ist, d. h. bezogen auf den Nebenvaleanzring, der in der roten stabilen Form vorliegt.

7.) Zuordnung der Stereoisomeren: Am Modell erkennt man, daß die *trans-syn*-Form¹⁰) eben gebaut und zur Bildung der Wasserstoff-Brücke

¹⁰) Chem. Ber. 82, 518 [1949], Abbild. 1.

ideal befähigt ist. Ihr wird man daher die rote Form I zuordnen, die den stabilsten Zustand repräsentiert.

Alle weiteren Zuordnungen stützen wir auf die Erfahrung, daß im allgemeinen *cis-trans*-Umlagerungen an Azogruppen auf die Höhe der Extinktion von wesentlichem Einfluß sind, aber die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden kaum verändern. Für *cis*- und *trans*-Azobenzol ist dies wohlbekannt¹¹⁾; es gilt aber auch, wie wir gefunden haben, wenn noch NH-Gruppen in „chemischer Nähe“ zu den Azogruppen stehen, wie es in den Formazanen der Fall ist. Das rote 1-Benzolazo-2-phenylamino-naphthalin (II) wird, wenn man die Lösung in Benzol belichtet, heller (orange); beim Stehen im Dunkeln kehrt die ursprüngliche rote Farbe vollkommen zurück (Abbild 12).



Abbild. 12. Absorptionsspektrum von 1-Benzolazo-*N*-phenyl- β -naphthylamin in Toluol bei 0° C

Meßanordnung B, ohne Filter F_3

Abszisse: Wellenlänge in $m\mu$ Ordinate: $x = \frac{2.3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$

● — ● ohne Erregerlicht

x — x — x unmittelbar nach Belichtung mit 35 Watt Glühlampe, F_4 = Schott-Filter BG 7 (1 mm)

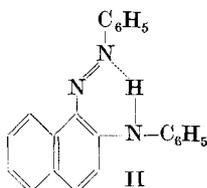
○ ····· ○ unmittelbar nach sehr starker Belichtung mit Bogenlampe (8.5 A. Gleichstrom)

F_4 = Flüssigkeitsfilter: $CuSO_4$ in Wasser (1-proz., 2 cm)

¹¹⁾ Vergl. z. B. Abbild. 1 bei I. Hausser, Naturwissenschaften **36**, 315 [1949].

Hier gibt es nur *cis-trans*-Isomerie. Ungeachtet der Wasserstoff-Brücke findet man, daß – wie beim Azobenzol – die reversible Lichtreaktion sich in einer Erniedrigung und im Wiederanstieg der Extinktionen, nicht aber in einer Verschiebung der Absorptionsbanden, kundtut. Für II in Toluol fanden wir, wenn sich im Dunkeln die *cis*- in die *trans*-Form umlagert:

0° C	$\tau = 1.9 \text{ Min.}$	$A = 4.0 \text{ kgcal/Mol}$
+10° C	$\tau = 1.4 \text{ Min.}$	$k_j = 1.2 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$.



Es erscheint die Annahme gut begründet, daß auch bei den Formazanen *cis-trans*-Umlagerungen an den Azogruppen vor allem die Höhe, nicht aber (oder nur sehr wenig) die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden verändern.

Die photochemisch nachgewiesene „rote Form II“ des Triphenylformazans sehen wir als die *cis-syn*-Form an. Das bedeutet, daß die allererste Erniedrigung der Extinktion, die man beim Belichten der roten Form I wahrnimmt, die sterischen Verhältnisse an der C-N-Doppelbindung noch nicht berührt, sondern nur den Übergang der Azogruppe von *trans* nach *cis* andeutet.

Aus dieser Zuordnung folgt, daß die beiden roten Formen *syn*- und die beiden gelben Formen *anti*-Verbindungen sind. Die kurzlebige „rote Form II“, die mathematisch vorausgesagt war, kann (allerdings nur unter Aufgabe der ebenen Anordnung) noch eine Wasserstoff-Brücke bilden, wie dies früher¹²⁾ durch eine Photographie nach Stuart-Modellen dargestellt wurde. Die beiden gelben Formen sind zur Bildung entsprechender Nebenvalenzringe nicht befähigt.

Die Zuordnung der Stereoformeln an die gelbe Form I und gelbe Form II erfordert keine zusätzlichen Annahmen. Ihre langwelligsten Absorptionsmaxima liegen an derselben Stelle (406 m μ in Toluol), wie es *cis-trans*-isomeren Azokörpern entspricht. Das Spektrum mit der geringeren Extinktion (gelbe Form II) wird man der energiereicheren *cis-anti*-, dasjenige mit der höheren Extinktion (gelbe Form I) der energieärmeren *trans-anti*-Form zuordnen. Dann gilt sowohl für die 2 gelben wie für die 2 roten Formen des Triphenylformazans, daß die stärker absorbierenden Formen *trans*- und die schwächer absorbierenden *cis*-Verbindungen sind. Die beiden schnellen Dunkelreaktionen sind demnach *cis* \rightarrow *trans*-Umwandlungen, die langsame Dunkelreaktion ist dagegen einem *anti* \rightarrow *syn*-Übergang zuzuordnen:

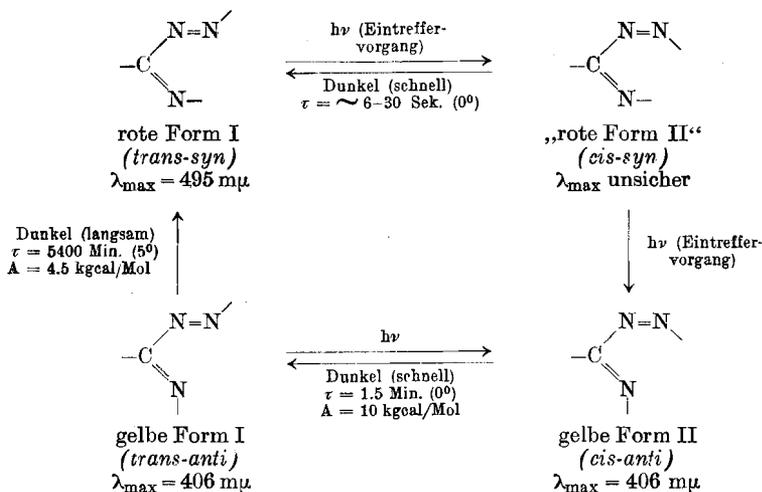
<i>cis-syn</i>	\rightarrow	<i>trans-syn</i>	$\tau = \sim 6 \text{ bis } 30 \text{ Sek.}$
<i>cis-anti</i>	\rightarrow	<i>trans-anti</i>	$\tau = \sim 90 \text{ Sek. } A = 10 \text{ kgcal/Mol}$
<i>trans-anti</i>	\rightarrow	<i>trans-syn</i>	$\tau = \sim 350000 \text{ Sek. } A = 4.6 \text{ kgcal/Mol}$

Zum Vergleich sei angeführt, daß für *cis* \rightarrow *trans*-Azobenzol in Benzol (25°) nach G. S. Hartley¹³⁾ $\tau = \sim 43000 \text{ Sek.}$ und $A = 23 \text{ kgcal/Mol}$ ist.

¹²⁾ Chem. Ber. 82, 518 [1949], Abbild. 2.

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] 1938, 633.

8.) Der photochemische Kreisprozeß: Die Zusammenfassung der vorliegenden Ergebnisse und Deutungen führt zu dem folgenden Schema:



Das Bild wird einerseits von den beiden aufeinanderfolgenden Eintreffervorgängen ($h\nu$), andererseits von den beiden schnellen Dunkelreaktionen (\leftarrow) und der langsamen Dunkelreaktion (\uparrow) beherrscht. Die schnellen Dunkelreaktionen entsprechen dem *cis* \rightarrow *trans*-Übergang der Azogruppen.

Formal betrachtet, kann die energiereichste Form (*cis-anti*) aus der energieärmsten (*trans-syn*) auf 2 verschiedenen Wegen gebildet werden. Es ist sehr wohl möglich, daß beide durchlaufen werden und alle 4 Teilreaktionen umkehrbar sind. Für die den Vertikalpfeilen entsprechenden Vorgänge ist aber eine Rückläufigkeit experimentell vorerst nicht erwiesen. Würde entgegen dem Sinne des Uhrzeigers *trans-syn* in *cis-anti* übergehen, dann wäre das erste Zwischenprodukt der Belichtung nicht rot, sondern gelb, und es wäre nicht kurzlebig, wie es die Analyse der Dosis-Effekt-Kurven verlangt und wie wir es auch gefunden haben, sondern langlebig. So sieht man, daß die Teilvorgänge des Kreisprozesses ganz überwiegend einsinnig, nämlich im Sinne des Uhrzeigers, ablaufen. Das bedeutet, daß unter dem Einfluß der Belichtung *trans* \rightarrow *cis*-Umlagerungen an den Azogruppen leichter eintreten als *syn* \rightarrow *anti*-Übergänge an den C-N-Doppelbindungen. Anders ausgedrückt besagt das Schema, daß eine *syn-anti*-Umwandlung durch ein absorbiertes Lichtquant nur stattfindet, wenn die Azogruppe bereits durch einen vorangegangenen Absorptionsakt *cis*-Konfiguration angenommen hat. Vielleicht kommen Kreisprozesse ähnlicher Art auch bei Lichtreaktionen in lebenden Zellen vor.