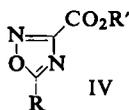


Tab. 3. Übersicht über die dargestellten 1.2.4-Ox Diazol-carbonsäure-(3)-ester



Verbindung	R	R'	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten			
						C	H	N	O
IVa	H	CH ₃	52–54	60	C ₄ H ₄ N ₂ O ₃ (128.1)	Ber. 37.51 Gef. 37.64	3.15 3.33	21.87 21.62	37.47 37.64
IVb	CH ₃	CH ₃	100	47	C ₅ H ₆ N ₂ O ₃ (142.1)	Ber. 42.25 Gef. 42.13	4.26 4.20	19.71 19.51	
IVc	CH ₃	C ₂ H ₅	33–35	55	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃ (156.1)	Ber. 46.15 Gef. 46.38	5.16 5.11	17.94 18.10	30.75 30.71
IVd	C ₆ H ₅ –	CH ₃	117–119	37	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ (204.2)	Ber. 58.82 Gef. 58.60	3.95 4.01	13.72 13.47	
IVe	<i>o</i> -Cl·C ₆ H ₄ –	CH ₃	103–104	26	C ₁₀ H ₇ ClN ₂ O ₃ (238.6)	Ber. 50.33 Gef. 50.20	2.95 2.94	11.74 11.60	
IVg	C ₆ H ₅ ·CH ₂ –	CH ₃	82–83	58	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218.2)	Ber. 60.54 Gef. 60.80	4.62 4.50	12.84 12.60	

WALTER STROHMEIER und DIETER VON HOBE

Zur Quantenausbeute der photochemischen Darstellung von Pentacarbonylmetallverbindungen des Types M(CO)₅D bei Verwendung monochromatischen Lichtes

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

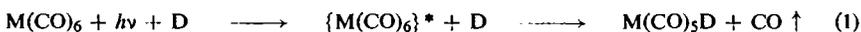
(Eingegangen am 13. Oktober 1960)

Die Quantenausbeute ϕ für die photochemische Darstellung von Derivaten der Metallhexacarbonyle der allgemeinen Formel M(CO)₅D für die Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ ergab sich für die Zeit $t = 0$ zu $\phi = 1.00 \pm 0.05$. — Jede durch Lichtabsorption angeregte Molekel {M(CO)₆}* zerfällt in dem photochemischen Primärakt in CO und das intermediäre Produkt {M(CO)₅}, welches dann den anwesenden Donator D anlagert. — Die Quantenausbeute des photochemischen Primäraktes zur Zeit $t = 0$ ist unabhängig von D, vom Lösungsmittel und dem Zentralatom M in M(CO)₆; zur Zeit t ist sie kleiner als eins, da das gebildete Produkt M(CO)₅D ebenfalls Licht absorbiert und photochemisch weiterreagieren kann.

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ wurde die Quantenausbeute ϕ für die photochemische Darstellung von monosubstituierten Metallhexacarbonylen des Types

¹⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].

$M(CO)_5D$ aus einem Metallhexacarbonyl $M(CO)_6$ und einem Donator D nach Schema (1) angegeben. Diese Quantenausbeuten



bezogen sich auf den gesamten Quantenfluß des vom Quecksilberhochdruckbrenner ausgestrahlten Lichtes, und sind ein Maß für die bei präparativen Arbeiten zu erwartenden Ausbeuten. Da die Metallhexacarbonyle aber erst bei $\lambda < 3800 \text{ \AA}$ merklich absorbieren, wurden die Versuche auch mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ ausgeführt.

Der photochemische Primärakt bei der Darstellung von $M(CO)_5D$ aus $M(CO)_6$ und dem Elektronendonator D besteht nach Schema (2) in dem Zerfall der durch Licht angeregten Molekel $\{M(CO)_6\}^*$ in $\{M(CO)_5\}$ und CO .

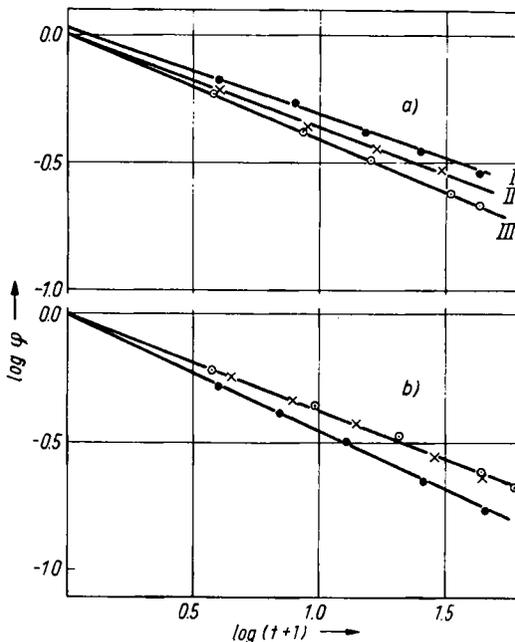


In einer folgenden Dunkelreaktion lagert dann das entstandene intermediäre Produkt $\{M(CO)_5\}$ den im Überschuß vorhandenen Donator in seine Elektronenlücke ein¹⁾. Da bei den im Versuchsteil angegebenen Konzentrationen an $M(CO)_6$ zu Beginn der Reaktion eine totale Lichtabsorption stattfindet, und somit pro eingestrahlttem Lichtquant eine angeregte Molekel $\{M(CO)_6\}^*$ entsteht, müßte die Quantenausbeute für den photochemischen Primärakt gleich eins sein.

Nun wird nach Schema (1) pro mMol gebildetem $M(CO)_5D$ ein mMol CO abgespalten. Deshalb wurde die photochemische Bildung von $M(CO)_5D$ zur Zeit t aus der Menge des abgespaltenen CO bestimmt¹⁾. Wegen der Löslichkeit des CO in organischen Lösungsmitteln²⁾ mußte erst untersucht werden, welcher Stickstoffstrom notwendig ist, um das abgespaltene CO innerhalb von z. B. 10 Min. nach Ende der Bestrahlung quantitativ aus der Reaktionsküvette auszutreiben und mit dem J_2O_5 zur Reaktion zu bringen. In Vers. 1 wurde die abgespaltene Menge des CO bei konstantem Quantenfluß Φ als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit des N_2 -Stromes bestimmt. Aus Tab. 1 ergibt sich, daß bei einer Strömungsgeschwindigkeit $> 34 \text{ cm/Min.}$ nach 10 Min. alles abgespaltene CO quantitativ aus der Reaktionsküvette entfernt war. Zur Bestimmung der Quantenausbeute φ des Primäraktes muß der zur Zeit t gemessene φ -Wert auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden, da die gebildete Komponente $M(CO)_5D$ bei der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ ebenfalls sehr stark absorbiert³⁾. Empirisch wurde gefunden, daß man diese Extrapolation zweckmäßigerweise durchführt, indem man $\log \varphi$ gegen $\log(t + 1)$ aufträgt¹⁾. Diese Extrapolation ist in der Abbildung graphisch dargestellt (Versuch 1 und 2). Innerhalb der Genauigkeit der Extrapolation und der experimentellen Meßergebnisse wird die Quantenausbeute, wie die Abbild. a) zeigt, zu $\varphi = 1.03 \pm 0.05$ gefunden. Jedes durch Licht angeregte Molekül $\{M(CO)_6\}^*$ zerfällt in CO und das instabile Produkt $\{M(CO)_5\}$, welches dann den Donator D anlagert. Für den photochemischen Primärakt ist somit das Einsteinsche Äquivalentgesetz erfüllt.

²⁾ J. H. HILDEBRAND und R. L. SCOTT, The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publishing Corp., New York (1950), S. 243.

³⁾ W. STROHMEIER und KL. GERLACH, Z. physik. Chem. Neue Folge [1961], im Druck.



Extrapolation der Quantenausbeute auf die Zeit $t = 0$

- a) 0.225 mMol $M(CO)_6$ in 25 ccm Cyclohexan plus 3 ccm Triäthylamin
 I = $Cr(CO)_6$; II = $W(CO)_6$; III = $Mo(CO)_6$
 b) 0.25 mMol $M(CO)_6$ in 25 ccm Tetrahydrofuran plus 3 ccm Piperidin
 ● = $Cr(CO)_6$; ○ = $Mo(CO)_6$; × = $W(CO)_6$

Bei der präparativen photochemischen Darstellung von Verbindungen des Types $M(CO)_5D$ arbeitet man zweckmäßigerweise nicht in Cyclohexan als Lösungsmittel sondern in einem Mischlösungsmittel, bestehend aus z. B. Tetrahydrofuran und dem Donator, wobei das Lösungsmittel selbst ein Donator ist. Da der Primärakt der photochemischen Reaktion im Zerfall der angeregten Molekel $\{M(CO)_6\}^*$ besteht, sollte die Quantenausbeute bei der Bildung von $M(CO)_5D$, solange die Eigenabsorption der gebildeten Verbindung noch nicht ins Gewicht fällt, unabhängig vom Lösungsmittel und dem zugesetzten Donator sein. Um dies nachzuweisen, wurde die Quantenausbeute für die photochemische Bildung von $M(CO)_5$ Piperidin in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel untersucht (Vers. 3). Wie Abbild. b) zeigt, wird auch in diesem System für die Zeit $t = 0$ die Quantenausbeute zu $\varphi = 1.0 \pm 0.05$ extrapoliert. Dabei ist bemerkenswert, daß innerhalb der experimentellen Genauigkeit die Quantenausbeuten als Funktion der Zeit für das System $Mo(CO)_6 + Pip.$ und $W(CO)_6 + Pip.$ identisch sind, während sie für das System $Cr(CO)_6 + Pip.$ tiefer liegen. Die gleiche Beobachtung wurde auch am System $Cr(CO)_6 + Triäthylamin$ in Tetrahydrofuran gemacht. Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist die verschiedene Quantenausbeute zur Zeit t in den einzelnen Systemen hauptsächlich auf das unterschiedliche photochemische Verhalten des zur Zeit t vorhandenen Monosubstitutionsproduktes $M(CO)_5D$ zurückzuführen. So wird z. B. bei der photochemischen Darstellung von

Cr(CO)₅Pyridin, wenn die Bestrahlung nach der Abspaltung von 1 mMol CO pro eingesetztem mMol Cr(CO)₆ abgebrochen wird, praktisch nur das Monosubstitutionsprodukt gebildet. Bei den analogen Versuchen zur Darstellung von Mo(CO)₅Pyridin und W(CO)₅Pyridin wird bei vergleichbaren Bedingungen jedoch immer das entsprechende Disubstitutionsprodukt gebildet. Dabei ist das Verhältnis von Mono- zu Di-substitutionsprodukt bei der photochemischen Darstellung von W(CO)₅Pyridin wie 2 zu 1 und bei Mo(CO)₅Pyridin wie 1 zu 2¹⁾. Während also zur Zeit $t = 0$ die Quantenausbeute des photochemischen Primäraktes für die Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ gleich eins ist, hängt zur Zeit t die Quantenausbeute von der Eigenabsorption des oder der gebildeten Produkte ab und ist weiterhin abhängig vom photochemischen Verhalten dieser entstandenen Verbindungen. Zur Zeit t ist φ auf alle Fälle kleiner als eins.

Das photochemische Verhalten der Verbindungen M(CO)₅D und die Quantenausbeuten bei der Darstellung von M(CO)₄D₂ aus M(CO)₅D werden zur Zeit untersucht und demnächst mitgeteilt.

Wir danken dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die optische Meßanordnung für die Bestrahlung der Reaktionsküvette mit monochromatischem Licht wurde bereits beschrieben¹⁾. Zur Erzeugung einer monochromatischen Strahlung mit dem Schwerpunkt bei der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$ wurden in den Filterhalter die Filter UG1 (3 mm) und BG18 (1 mm) der Firma Schott & Gen., Mainz, eingesetzt. Als Maß für die Bildung der Komponente M(CO)₅D wurde wieder die Abspaltung des CO genommen, welches mit einem N₂-Strom aus der Küvette ausgetrieben, und dessen Menge als Funktion der Bestrahlungszeit t (t in Min.) quantitativ bestimmt wurde¹⁾. Der Quantenfluß Φ wurde mit einem Uranyl-oxalat-Actinometer gemessen.

Versuch 1: In der Reaktionsküvette befanden sich 0.25 mMol Cr(CO)₆ (55 mg), 25 ccm Cyclohexan und 3 ccm Triäthylamin. Gemessen wurde die CO-Abspaltung als Funktion der Zeit und des Stickstoffstromes bei einem Quantenfluß von $\Phi = 1.24 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$ der Wellenlänge $\lambda = 3660 \text{ \AA}$. 10 Min. nach jedem Abbruch der Bestrahlung wurde der N₂-Strom abgestellt und die abgeschiedene Menge Jod titriert. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1. Die Quantenausbeute $\varphi = (\text{mMol CO abgespalten})_t / (\text{mMol } h\nu \text{ eingestrahlt})_t$.

Tab. 1. CO-Abspaltung als Funktion der Zeit t und des N₂-Stromes im System:
0.25 mMol Cr(CO)₆ + 25 ccm Cyclohexan + 3 ccm Triäthylamin.
 $\Phi = 1.24 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$

N ₂ - Strom:	20 ccm/Min.		28 ccm/Min.		34 ccm/Min.		50 ccm/Min.	
	mMol CO abgesp.	φ						
t								
3	0.049	0.71	0.038	0.64	0.038	0.64	0.046	0.79
7	0.062	0.43	0.064	0.44	0.075	0.55	0.074	0.51
14	0.076	0.26	0.091	0.31	0.115	0.42	0.115	0.40
24	0.089	0.18	0.122	0.245	0.165	0.35	0.165	0.335
40	0.105	0.127	0.160	0.192	0.236	0.285	0.230	0.280

Versuch 2: Für 0.225 mMol $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$, gelöst in 25 ccm Cyclohexan plus 3 ccm Triäthylamin, wurde bei einem N_2 -Strom von 36 ccm/Min. die Abspaltung von CO gemessen und die Quantenausbeute bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2. CO-Abspaltung als Funktion der Bestrahlungszeit t von 0.225 mMol $\text{M}(\text{CO})_6$ in 25 ccm Cyclohexan plus 3 ccm Triäthylamin

$\text{W}(\text{CO})_6 \Phi = 1.16 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$			$\text{Mo}(\text{CO})_6 \Phi = 1.42 \text{ mMol } h\nu/\text{Stde.}$		
t	mMol CO abgsp.	φ	t	mMol CO abgsp.	φ
3	0.035	0.60	2.75	0.038	0.58
8	0.068	0.44	7.5	0.075	0.423
16	0.114	0.37	15	0.115	0.324
30	0.176	0.30	32	0.182	0.241
50	0.263	0.27	42	0.215	0.216

Versuch 3: Es wurde die CO-Abspaltung im System: 0.25 mMol $\text{M}(\text{CO})_6$, gelöst in 25 ccm Tetrahydrofuran plus 3 ccm Piperidin, gemessen und die Quantenausbeute als Funktion der Bestrahlungszeit berechnet (Tab. 3). Der N_2 -Strom war 36 ccm/Min.

Tab. 3. CO-Abspaltung als Funktion der Bestrahlungszeit t von 0.25 mMol $\text{M}(\text{CO})_6$ in 25 ccm Tetrahydrofuran plus 3 ccm Piperidin. Φ in mMol $h\nu/\text{Stde.}$

$\text{Cr}(\text{CO})_6 \Phi = 1.27$			$\text{Mo}(\text{CO})_6 \Phi = 1.42$			$\text{W}(\text{CO})_6 \Phi = 1.46$		
t	mMol CO abgsp.	φ	t	mMol CO abgsp.	φ	t	mMol CO abgsp.	φ
3.0	0.033	0.522	2.70	0.038	0.595	3.5	0.048	0.565
6.0	0.053	0.418	8.75	0.093	0.45	7.0	0.079	0.463
12.0	0.082	0.322	19.7	0.162	0.347	13.0	0.119	0.376
25.0	0.123	0.232	43.7	0.255	0.246	28.0	0.19	0.278
44.0	0.162	0.174	58.7	0.298	0.215	43.0	0.243	0.232