

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 3

S. 765—1139

Eugen Müller, Gerhard Fiedler und Jürgen Heiß

Über Nitrosoverbindungen, XVIII¹⁾

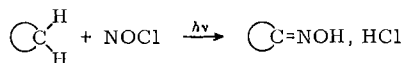
Quantenausbeute der Photooximierung von Cyclohexan und deren Wellenlängenabhängigkeit

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. August 1967)

Die Quantenausbeute der Photooximierung von Cyclohexan wurde im Bereich der Linien 366—578 nm der Quecksilberhochdrucklampe gemessen. Sie weist bei 436 nm ein Maximum von $\varphi = 0.90$ auf und stützt in ihrer Wellenlängenabhängigkeit den postulierten Vierzentrenmechanismus der Photooximierungsreaktion.

In unseren früheren Arbeiten¹⁻³⁾ wurde gezeigt, daß Cycloalkane photochemisch in Oxime bzw. Oximhydrochloride übergeführt werden können:



Das Licht übernimmt dabei die Rolle eines Reaktionspartners, dessen Bedeutung durch die Quantenausbeute φ ,

$$\varphi = \frac{\text{Zahl der gebildeten Oxim-Moleküle}}{\text{Zahl der von NOCl absorbierten Quanten}},$$

erfaßt werden kann. In der Literatur sind einige Angaben über die Quantenausbeute zu finden, die jedoch nicht systematischen Versuchen entstammen (Tab. 1).

¹⁾ XVII. Mittel.: *E. Müller* und *H.-G. Padeken*, Chem. Ber. **99**, 2971 (1966).

²⁾ *E. Müller*, *H.-G. Padeken*, *M. Salamon* und *G. Fiedler*, Chem. Ber. **98**, 1893 (1965).

³⁾ *E. Müller* und *G. Fiedler*, Chem. Ber. **98**, 3493 (1965); *E. Müller* und *M. Salamon*, ebenda **98**, 3501 (1965).

Tab. 1. Bisher veröffentlichte Quantenausbeuten der Photooximierung von Cyclohexan

λ [nm]	φ	Autor
365—560	0.65 — 0.76	<i>Toyo Rayon Comp.</i> ⁴⁾
405 und 436	0.87 \pm 0.05	<i>A. Deschamps</i> ⁵⁾
589	0.68 \pm 0.05	<i>A. Deschamps</i> ⁵⁾

Früher gaben *Baumgartner* und Mitarbb. Werte von $\varphi = 1.0-1.5$ für die Photooximierung verschiedener Kohlenwasserstoffe an⁶⁾, die inzwischen zumindest für das Cyclohexan widerrufen wurden⁵⁾.

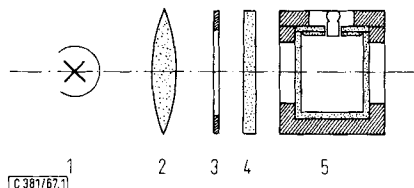
Die Kenntnis der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts gibt Hinweise für die Aufstellung des noch nicht völlig geklärten Reaktionsmechanismus^{2,3)} und die optimale Reaktionsführung.

Ermittlung der Bestimmungsgrößen

Aus der Definition der Quantenausbeute folgt, daß zwei von einander unabhängige Größen bestimmt werden müssen, nämlich die Zahl der absorbierten Lichtquanten und die Zahl der hierbei gebildeten Oxim-Moleküle.

1. Messung der Quantenströme

Da die Quantenausbeute in ihrer Wellenlängenabhängigkeit gemessen werden soll, muß die spektrale Energieverteilung der verwendeten Lampe festgelegt werden. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen⁴⁻⁶⁾ verwenden wir für die Quantenausbeutemessungen keine Tauchlampe, sondern den Quecksilber-Hochdruckbrenner HBO 200 (Osram). Das hat den Vorteil, daß man die Meßapparatur auf einer optischen Bank aufbauen kann. Mit Hilfe einer Linse wird ein paralleles Lichtbündel mit nahezu konstanter Flächenhelligkeit erzeugt (Abbild. 1).



Abbild. 1. Versuchsaufbau zur Quantenausbeutemessung

- 1 HBO 200, Lampenstrom stabilisiert
- 2 Linse
- 3 Blende und Verschluss
- 4 Interferenzfilter (Schott & Gen., Mainz)
- 5 Thermostatisierte Reaktionskuvette aus Pyrex-Glas mit Rührvorrichtung (30 \times 30 \times 50 mm)

Das von der Lampe ausgesandte Licht tritt durch Interferenzfilter (Schott & Gen., Mainz) für 366, 405, 436, 546 bzw. 578 nm, die alle Strahlung außer der jeweils

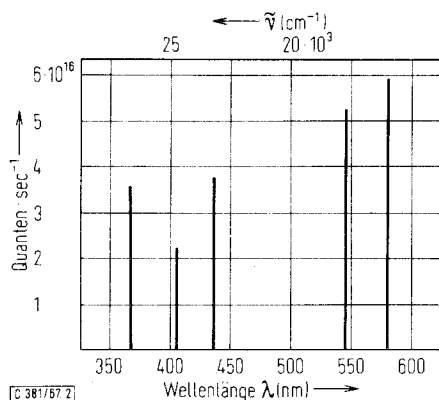
⁴⁾ *Toyo Rayon Comp., Kabushiki Kaisha*, Franz. Pat. 1 348 005 (1963), C. A. 60, 14406 d (1964).

⁵⁾ *A. Deschamps*, Dissertat., Univ. Paris 1966.

⁶⁾ *A. Deschamps, P. Baumgartner und C. Roux-Guerraz*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 260, 4514 (1965).

gewünschten unterdrücken. Auf diese Weise kann man mit dem monochromatischen Licht der Quecksilberlinien arbeiten, die nur eine sehr geringe Halbwertsbreite besitzen ($\Delta\lambda_H \leq 10 \text{ \AA}$).

Die Quantenströme werden folgendermaßen gemessen: Im Bereich der Wellenlängen 366, 405, 436 bzw. 546 nm wird die in die Reaktionsküvette eintretende Strahlung mit Hilfe des Eisenoxalat-Aktinometers⁷⁾ bestimmt. Da die Aktinometer-substanz bei 578 nm keine ausreichende optische Dichte mehr besitzt, muß die Intensität dieser Linie auf anderem Wege ermittelt werden. Am einfachsten geschieht das durch Vergleich der Fluoreszenzintensitäten einer Rhodamin B-Lösung, wie sie bei Bestrahlung mit dem UV-Normal⁸⁾ und der zu eichenden Lampe gemessen werden. Die so erhaltene relative Intensitätsverteilung wird an die aktinometrisch bestimmten Quantenströme angeschlossen. Abbild. 2 gibt die in die Reaktionsküvette eintretenden Quantenströme an.



Abbild. 2. In die Reaktionsküvette eintretende Quantenströme

2. Bestimmung des gebildeten Cyclohexanonoxims

Die Versuche zur Ermittlung der Quantenausbeute werden in der vorstehend erläuterten Meßanordnung ausgeführt, wobei die Reaktionslösung — bestehend aus chlorwasserstoff-gesättigtem Cyclohexan mit Zusatz von 0.5 Gew.-% Nitrosylchlorid — an die Stelle der Aktinometerlösung tritt. Das bei der Belichtung entstehende Oximhydrochlorid scheidet sich in feinsten Tröpfchen ab und trübt das Reaktionsmedium. Diese Trübung führt dazu, daß mit fortschreitender Belichtungsdauer infolge der zunehmenden Lichtstreuung immer weniger neues Oxim gebildet wird. Man führt daher bei jeder Wellenlänge mehrere Versuche verschiedener Zeitdauer (0.25 bis 10 Minuten) durch und extrapoliert die Oxim-Mengen auf den Zeitpunkt Null. Während der Versuchsdauer bleibt die Nitrosylchlorid-Konzentration und damit die Lichtabsorption in der Küvette praktisch konstant, da nur ein verschwindender Teil des Nitrosylchlorids umgesetzt wird. Wegen des großen Überschusses an

⁷⁾ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **235**, 518 (1956).

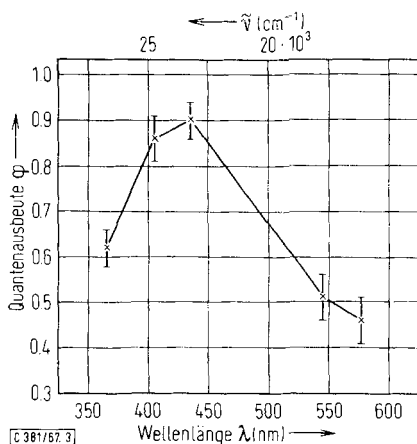
⁸⁾ H. Krefft, F. Rössler und A. Rüttenauer, Z. techn. Physik **18**, 20 (1937).

Nitrosylchlorid entsteht immer ein wenig 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan als Nebenprodukt.

Für den quantitativen Nachweis der geringen Mengen an Cyclohexanonoxim (0.1 bis 2.0 mg) hat sich das Verfahren nach *Goszczyński* und *Zielinski*⁹⁾ am geeignetsten erwiesen: Das Oxim wird nach Austreiben des überschüssigen Nitrosylchlorids und Reduktion des gebildeten 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans mit Lithiumalanat in Gegenwart von Fe^{3+} -Ionen sauer verseift. Hierbei reduziert das entstandene Hydroxylamin das Fe^{3+} zu Fe^{2+} ; letzteres wird anschließend über den Eisen(II)-1.10-Phenanthrolin-Komplex photometrisch bestimmt.

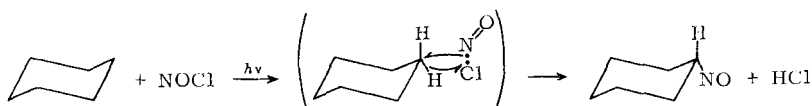
Ergebnisse und Diskussion

Abbild. 3 zeigt die gemessenen Quantenausbeuten und die jeweilige Fehlerbreite.



Abbild. 3. Gemessene Quantenausbeuten

Für den Reaktionsablauf der Photooxidierung postulieren wir einen Vierzentrenmechanismus^{2,3)}, bei dem das angeregte Nitrosylchlorid in der skizzierten Weise reagiert:



Die Energie der Cl-NO-Bindung beträgt nur etwa 38 kcal¹⁰⁾. Zu ihrer Spaltung würde also Licht von Wellenlängen bis zu 750 nm ausreichen. Bestrahlt man kürzerwellig, dann wird die überschüssige Energie den Spaltungsprodukten als kinetische Energie übertragen, wobei das NO aber außerdem auch Schwingungsenergie¹¹⁾ aufnimmt.

⁹⁾ S. *Goszczyński* und W. *Zielinski*, Chem. analit. [Warszawa] **8**, 925 (1963), C. A. **61**, 3700c (1964).

¹⁰⁾ P. G. *Ashmore* und J. *Chanmyan*, Trans. Faraday Soc. **49**, 263 (1953).

¹¹⁾ N. *Basco* und R. G. W. *Norrish*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **268**, 291 (1962).

Die Quantenausbeute der Photooximierungsreaktion steigt, wie Abbild. 3 zeigt, mit abnehmender Wellenlänge zunächst an, um dann wieder abzufallen. Man kann versuchen, diese Tatsache mit zwei Annahmen zu begründen:

1. Die Spaltungsprodukte des Nitrosylchlorids existieren bis zu einer bestimmten Energie in einem „engen Radikalpaar“ oder in einem prädissoziierten Zustand. Jenseits dieser Energie (ab ca. 66 kcal $\hat{=}$ 435 nm) können die Radikale $\cdot\text{NO}$ und $\cdot\text{Cl}$ getrennt auftreten; sie führen dann zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten, die sich dem Oximnachweis entziehen.

2. Die Anlagerung des NO im prädissoziierten Zustand des Nitrosylchlorids wird umso wahrscheinlicher, je mehr Schwingungsenergie das NO besitzt.

Die Stabilität des prädissoziierten Zustandes oder des „engen Radikalpaares“ wird vom Lösungsmittel abhängen. Bei stärkerer Wechselwirkung des polaren (NOCl)* mit dem Solvens kann das Nitrosylchlorid seine überschüssige Energie gut abgeben, was zu einer Abnahme der Quantenausbeute führt. Eine solche Abnahme findet *Deschamps*⁵⁾ beim Arbeiten in Benzol, für das *Artemev*¹²⁾ die Wechselwirkung absorptionsspektroskopisch nachgewiesen hat. Andererseits wird durch eine derartige Wechselwirkung die Tendenz zum Zerfall in $\cdot\text{NO}$ und $\cdot\text{Cl}$ herabgesetzt, so daß das angeregte Nitrosylchlorid in einer Art Lösungsmittelkäfig vorliegt.

Die Quantenausbeute der Photooximierungsreaktion ist durchweg kleiner als 1 und erreicht unter unseren Versuchsbedingungen einen maximalen Wert von $\varphi = 0.90$ bei 436 nm. Die Quantenausbeute für die photochemische Dissoziation des Nitrosylchlorids in der Gasphase beträgt $\varphi = 2.0$ ¹³⁾. Da nicht anzunehmen ist, daß sie in Cyclohexan einen verschwindenden Wert annimmt, ist deshalb eine Radikalkettenreaktion auszuschließen. Die hohe Selektivität der Photooximierung, die den Angriff praktisch ausschließlich auf sekundäre CH_2 -Gruppen richtet^{5, 14, 15)}, sowie ihre Empfindlichkeit gegenüber sterischen Effekten³⁾ führen zu der Annahme eines Vierzentrenmechanismus, der zumindest beim Arbeiten mit langwelligem Licht ($\lambda \geq 400$ nm) durch einen Lösungsmittelkäfig begünstigt wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

1. Messung der Quantenströme

Linien 366, 405 und 436 nm: Die 3-cm-Küvette wird im Dunkeln mit 35 ccm einer 0.006 *m* Kalium-eisen(III)-oxalat-Lösung in 0.1 *n* H_2SO_4 gefüllt und bei 20° unter Rühren belichtet (Dauer 1–5 Min.). Anschließend entnimmt man der Lösung 5 ccm, versetzt mit 5 ccm einer 0.3 proz. 1.10-Phenanthrolin-Lösung sowie 10 ccm Pufferlösung (600 ccm *n* Natriumacetatlösung und 360 ccm *n* H_2SO_4 , auf 1 l aufgefüllt) und ergänzt mit 0.1 *n* H_2SO_4 auf 25 ccm.

¹²⁾ A. A. Artemev, A. A. Streltsova, E. V. Genkina und K. S. Vulfson, *Khim. Nauka i Prom.* **3**, 629 (1958), C. A. **53**, 3900i (1959).

¹³⁾ G. B. Kistiakowsky, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 102 (1930).

¹⁴⁾ E. Müller und U. Trense, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2045; E. Müller und U. Trense, ebenda **1967**, 4979.

¹⁵⁾ Zusammenfassung: E. Müller, Mechanism of the Tübingen Photooximation Reaction, Vortrag auf dem Second IUPAC International Symposium on Photochemistry, Enschede-Drienerloo, Holland, Juli 1967. (Erscheint im *J. pure appl. Chemistry*).

Nach 30 Min. mißt man am Zeiß-Spektralphotometer PMQ II bei 510 nm die Durchlässigkeit der roten Lösung relativ zu einer unbelichteten Probe. Mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt man die zugehörige Fe^{II} -Konzentration und hieraus nach *Hatchard* und *Parker*⁷⁾ unmittelbar die Zahl der Quanten pro Sekunde. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist besser als $\pm 2\%$.

Linie 546 nm: Als Meßzelle dient in diesem Fall eine 15-cm-Rohrküvette, die mit einer 0.15 m Kalium-eisen(III)-oxalat-Lösung in 0.1 n H_2SO_4 gefüllt wird. Die beträchtliche Durchlässigkeit der Aktinometerlösung muß vor der Belichtung gemessen und bei der Berechnung des Quantenstroms berücksichtigt werden.

Linie 578 nm: Eine $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung von *Rhodamin B* in Äthylenglykol wird nacheinander mit den Linien der Quecksilber-Hochdrucklampe HBO 200 bestrahlt. Mit dem Fluoreszenzzusatz zum Zeiß-Spektralphotometer PMQ II werden die entsprechenden Intensitäten der Fluoreszenz bei 600 nm gemessen. Das gleiche wird für die Linien des UV-Normals, dessen spektrale Energieverteilung genau bekannt ist, durchgeführt. Aus dem Vergleich der beiden Intensitätsreihen erhält man die relative Intensitätsverteilung der auszumessenden Lampe HBO 200. Die absolute Eichung erfolgt durch den Anschluß an die aktinometrisch bestimmten Linien, die außerdem in ihren relativen Intensitäten mit den aus dem Fluoreszenzvergleich erhaltenen Intensitäten übereinstimmen müssen.

2. *Bereitung der Cyclohexanlösung*

Für jede Versuchsreihe muß die Cyclohexanlösung frisch bereitet werden. Als Vorratsgefäß dient eine Stickstoffbürette, die ein Abfüllen der Lösung unter Stickstoff in die Reaktionsküvette gestattet. Man bringt reinstes *Cyclohexan* (Uvasol, Fa. Merck) ein, treibt zunächst den gelösten Sauerstoff mit Stickstoff aus und sättigt die Lösung mit trockenem *Chlorwasserstoff*. Anschließend gast man 0.5 Gew.-% hochgereinigtes *Nitrosylchlorid* über eine mit Phosphorpentoxid auf Bimsstein gefüllte Trockenröhre ein. Die Lösung wird unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt und möglichst bald verwendet.

3. *Durchführung der Photooximierungsversuche und Oximbestimmung*

Linien 336, 405 und 436 nm: In die 3-cm-Küvette füllt man unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit im Dunkeln 35 ccm der *Cyclohexanlösung* ein und führt die Belichtung bei 20° unter Rühren durch. Dauer 0.25 bis 10.0 Min. Anschließend treibt man im Dunkeln durch Einleiten von Reinststickstoff in die Küvette das unverbrauchte Nitrosylchlorid quantitativ aus. Der Küvetteninhalt wird in ein Kölbchen übergeführt, wobei die Küvette mehrmals mit wenig Cyclohexan nachgespült wird, und das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. auf $\frac{1}{3}$ des Vol. eingeengt. Zur Reduktion des *1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans* versetzt man diese Lösung mit 10 ccm absol. Äther und etwa 10 mg *Lithiumalanat*. Nach 5 Min. Rühren zerstört man den Überschuß an Lithiumalanat durch Zugabe von 2 ccm 10proz. Schwefelsäure und saugt i. Vak. Äther und Cyclohexan ab, wobei das Oxim in der wäbr. Phase zurückbleibt.

Oximbestimmung: Der Kölbcheninhalt wird mit 1 ccm Äthanol sowie mit 1 ccm einer *Ammoniumeisen(III)-sulfat-Lösung* (100 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 20$ ccm konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) versetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten überführt man die Lösung in ein 50-ccm-Meßkölbchen und füllt mit Wasser auf. 5 bzw. 10 ccm dieser Lösung werden abpipettiert, 5 ccm 0.3proz. *1,10-Phenanthrolin-Lösung* hinzugegeben und mit Wasser auf 25 ccm ergänzt. Nach 30 Min. mißt man am Zeiß-Spektralphotometer PMQ II bei 510 nm die Durchlässigkeit der roten Lösung relativ zu einer genau gleich behandelten, jedoch in der Küvette nicht belichteten Probe. Der Oximgehalt kann unmittelbar aus einer Eichkurve entnommen werden, die durch direkte Einwaage von Cyclohexanonoxim und anschließende Oximbestimmung zunächst aufgestellt werden muß.

Linien 546 und 578 nm: Die Belichtung der Cyclohexanlösung wird in diesen Fällen in der 15-cm-Rohrküvette vorgenommen. Wegen der nicht mehr vollständigen Lichtabsorption der Lösung wird jeweils vor der Belichtung die Durchlässigkeit der gefüllten Küvette gemessen und bei der Ermittlung des Oximgehaltes in Rechnung gestellt.

4. Auswertung der Meßergebnisse

Für jede Wellenlänge werden die erhaltenen Quantenausbeuten gegen die Zeitdauer der Versuche aufgetragen und zur Extrapolation auf den Zeitpunkt Null durch eine Ausgleichsgerade approximiert. Aus der Streuung der Punkte um diese Gerade ergibt sich der Fehler, der nach der Gaußschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wird. Dazu addiert sich noch der aus der Schwankung der Quantenströme resultierende Fehler.

Tab. 2 gibt die Meßergebnisse wieder.

Tab. 2. Gemessene Quantenströme und Quantenausbeuten

λ [nm]	Quanten $\cdot \text{sec}^{-1} \cdot 10^{-16}$	φ
366	3.60 ± 0.07	0.62 ± 0.04
405	2.25 ± 0.04	0.86 ± 0.05
436	3.74 ± 0.07	0.90 ± 0.04
546	5.23 ± 0.12	0.51 ± 0.05
578	5.93 ± 0.14	0.46 ± 0.05

[381/67]