

# Triplet-sensibilisierte Photoreaktionen von Azobenzol in schwefelsaurer Lösung

Hermann Rau\*, Alan D. Crosby, Alfred Schäufler und Rudolf Frank  
FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim, Stuttgart

Z. Naturforsch. **36a**, 1180–1186 (1981); eingegangen am 7. August 1981

## *Triplet-sensitized Photoreaction of Azobenzene in Sulphuric Acid*

The kinetics of the thermally induced cis-trans-isomerization of protonated azobenzene depend upon the amount of acid in a mixed  $\text{H}_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ -solvent. This is rationalized by the assumption of a doubly protonated azobenzene molecule as an intermediate. Triplet sensitization of protonated azobenzene in 73% sulphuric acid (by weight) leads to cis-trans-isomerization and a photostationary state. This is similar to stilbene. With 1-aminonaphthalene as a sensitizer a photoreduction and cleavage of the azo group is an alternative reaction. It is shown that the cis-azobenzene molecule is the electron acceptor and that the photoreduction can be quenched by the addition of oxygen.

## 1. Einleitung

Die analogen Moleküle Stilben und Azobenzol unterscheiden sich in Eigenschaften, die durch den  $(n, \pi^*)$ -Charakter des niedrigsten Singulett-Anregungszustandes in Azobenzol bedingt sind. Dieser Anregungszustand bestimmt Emissions- und photochemisches Verhalten: Azobenzol emittiert nicht [1], es isomerisiert im  $^1(n, \pi^*)$ -Zustand durch Inversion [2], und es zeigt unter geeigneten Bedingungen eine Photoredoxreaktion [3]. Die Analogie zwischen Molekülen der Azobenzol- und Stilben-Reihe sollte aber dann sehr weitgehend sein, wenn auch im Azo-Molekül der niedrigste Anregungszustand vom  $(\pi, \pi^*)$ -Typ ist („Pseudostilben“). Dies kann erreicht werden durch geeignete Substitution des Azobenzols oder durch Protonierung der Azo-gruppe. Tatsächlich wird beim Azobenzol- $\text{H}^+$ -Kation ( $\text{ABH}^+$ ) bei tiefer Temperatur eine starke Fluoreszenz [4] und bei Bestrahlung die cis-trans-Isomerisierung [5] und die Photocyclisierung zum phenanthrenanologen Benzo[c]cinnolin gefunden [6]. Bei dieser Reaktion wirkt das cis- $\text{ABH}^+$  als Oxidationsmittel [7], so daß die Photocyclisierung im Gegensatz zu der des Stilbens ohne Zusatz eines Oxidationsmittels direkt zur Benzo[c]cinnolin-Stufe führt. Die Cyclodehydrierung des Stilbens ist eine Singulettreaktion [8]. Die einzige Reaktion des in den Tripletzustand angeregten Stilbens ist die cis-trans-Isomerisierung [9].

---

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Rau, Institut für Chemie, Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70 (Hohenheim).

In dieser Arbeit untersuchen wir die Reaktion des  $\text{ABH}^+$ -Tripletzustands und prüfen, ob  $\text{ABH}^+$  auch in dieser Hinsicht stilbenanalog ist. Dazu haben wir die unseres Wissens erste sensibilisierte Photoreaktion in stark konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt.

Als Sensibilisatoren haben wir Naphthalin sowie 1-Aminonaphthalin und 1-Aminoanthracen gewählt, die in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Ammoniumionen ( $\text{NAH}^+$  und  $\text{AAH}^+$ ) bilden. Die Tripletenergien der Ammoniumionen sind denen der Stammkohlenwasserstoffe gleichzusetzen (250 kJ mol<sup>-1</sup> und 175 kJ mol<sup>-1</sup>).

Da die Photocyclisierung von  $\text{ABH}^+$  bei direkter Anregung, wie schon Lewis beobachtet hat [6], vom Mischungsverhältnis Schwefelsäure-Wasser des Lösungsmittels abhängt, haben wir in einer vorgeschalteten Versuchsserie die thermische Isomerisierung des cis- $\text{ABH}^+$  untersucht.

## 2. Experimentelles

**2.1. Chemikalien:** Cis-Azobenzol wurde durch 313 nm Bestrahlung [10] aus trans-Azobenzol (Fluka) hergestellt. Die beiden Isomeren wurden durch Chromatographie an Kieselgel bei Rotlicht gereinigt. 1-Aminonaphthalin (EGA), Naphthalin (Merck) und 1-Aminoanthracen (Merck) wurden zur Reinigung mehrmals sublimiert.

Wegen der starken Volumenänderung bei der Mischung von Schwefelsäure und Wasser wurden die Lösungsmittelgemische durch Einwiegen von doppelt destilliertem Wasser und konzentrierter

0340-4811 / 81 / 1100-1180 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

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.

This work has been digitized 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.

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.

Schwefelsäure (Merck Suprapur) hergestellt. Die Lösungsmittelzusammensetzungen werden im folgenden stets in Gewichtsprozenten angegeben.

2.2. Für die thermische Isomerisierung von *cis*-ABH<sup>+</sup> wurde im Zeiss DMR 10 Spektralphotometer das Lösungsmittel vorthermostatisiert, die Temperatur wurde mit einem Thermoelement in einem dünnen Glasrohr in der Küvette gemessen. Eine kleine Menge festen *cis*-Azobenzols wurde in die Küvette eingeworfen und die Extinktion bei 420 nm registriert. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist sehr stark von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration abhängig, die Reaktion konnte mit unseren Mitteln nur im Konzentrationsbereich zwischen 80% und 90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verfolgt und ausgewertet werden.

2.3. Die stationäre Lösung der Fluoreszenz des NAH<sup>+</sup> durch ABH<sup>+</sup> wurde mit einem FARRAND MK I Spektralfluorimeter in geschlossenen Küvetten untersucht, in denen die Lösungen durch Spülen mit Stickstoff über mindestens 2 Stunden vom Sauerstoff befreit waren. Die beim Maximum der Fluoreszenzbande (Abb. 2) gemessenen Fluoreszenzintensitäten ( $F_g$ ) wurden einerseits für die Absorption eines Teils des Anregungslichtes bei 268 nm durch ABH<sup>+</sup>, andererseits für die Reabsorption des NAH<sup>+</sup>-Fluoreszenzlichts bei 333 nm durch ABH<sup>+</sup> korrigiert. Wir benutzten die Formel [11]

$$F_{\text{korr}} = \frac{2,3 E_{268}}{1 - 10^{-E_{268}}} \frac{2,3 E_{333} 10^{E_{333}}}{10^{E_{333}} - 1} F_g$$

die für 1 cm Küvetten unter der beim FARRAND-Spektralfluorimeter gegebenen Voraussetzung abgeleitet wurde, daß das Anregungslicht über die gesamte Küvettenbreite einfällt, das Emissionslicht über die gesamte Küvettenbreite abgenommen wird.

2.4. Die Strahlungsquelle für die sensibilisierte Photoreaktion war eine 1600 W-Xenon-Hochdrucklampe in einem SCHOEFFEL-Gehäuse mit Vor-dispersionsprisma und BAUSCH & LOMB High Intensity-Monochromator. Die Bestrahlungswellenlänge war 268 nm, die Bestrahlungsintensität wurde durch ein Photoelement kontrolliert und gegebenenfalls nachgeregelt. Die Lösungen wurden gerührt und in den meisten Fällen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Die Naphthalin-Konzentrationen waren nicht reproduzierbar einzustellen, da Naphthalin durch N<sub>2</sub> aus der schwefelsauren Lösung ausgetrieben wird. Der Fortgang der Reaktion wurde

durch Absorptions- und Fluoreszenzmessungen verfolgt.

2.5. Die Isolierung und Identifizierung der Photoprodukte aus den Bestrahlungsküvetten oder aus größeren Ansätzen gelangen nicht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Die thermische *cis-trans* Isomerisierung

Die Lage des Absorptionsmaximums von trans-ABH<sup>+</sup> und der Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten sind zwischen 50% und 90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast linear von der Zusammensetzung des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O-Lösungsmittels abhängig. Die kontinuierliche Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande bei 420 nm mit zunehmender Säurekonzentration im Lösungsmittel (Abb. 1) muß dem Einfluß des Lösungsmittels auf Elektronenzustände des ABH<sup>+</sup> zugeschrieben werden, denn die E-Diagramme [12] sind nicht linear. Das Di-Kation des Azobenzols

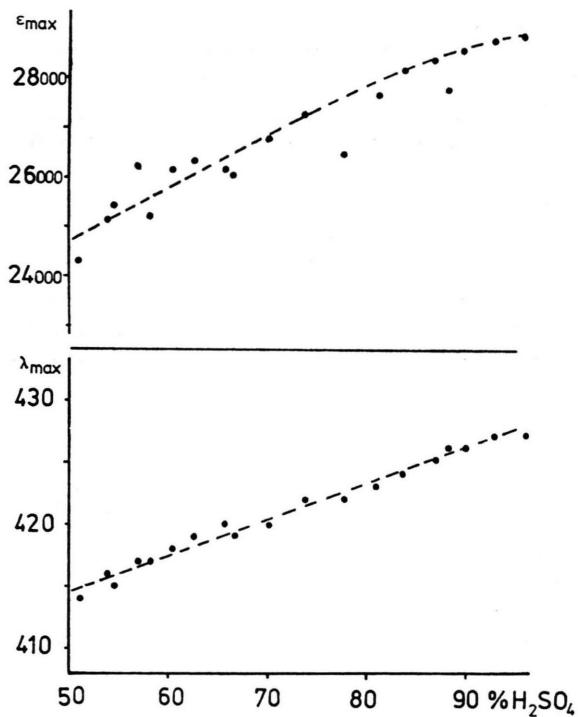


Abb. 1. Abhängigkeit der Lage des Maximums und des Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsbande des trans-Azobenzols vom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Anteil (in Gewichtsprozent) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Mischungen als Lösungsmittel.

ist in  $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{-SO}_2$  („magic acid“) bei  $-80^\circ\text{C}$  beobachtet worden [13], bildet sich in hochprozentiger Schwefelsäure jedoch nicht in spektroskopisch erkennbarer Menge.

In einem beschränkten Bereich der Lösungsmittelzusammensetzung lassen sich die Geschwindigkeit-Zeit-Beziehungen der thermischen cis-trans-Isomerisierung von  $\text{ABH}^+$  zwischen 288 und 318 K nach 1. Ordnung auswerten. Die Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Auffällig sind die schon früher beobachteten [6] starken Abhängigkeiten von der Säurestärke, die niedrigen präexponentiellen Faktoren und die hohen negativen Aktivierungsentropien.

Die Häufigkeitsfaktoren monomolekularer Reaktionen liegen normalerweise bei  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , die bimolekulare Reaktionen bei  $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Extrem niedrige Frequenzfaktoren bei bimolekularen Reaktionen können durch den Einfluß elektrischer Ladungen der Reaktionspartner erklärt werden [14]. Bei der  $\text{ABH}^+$ -Isomerisierung scheint so die Reak-

Tab. 1. Daten der thermischen cis-trans-Isomerisierung von  $\text{ABH}^+$ .

LM (% $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	80	83	87	90
$k_{308} [\text{s}^{-1}]$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$E_a$ [kJ mol $^{-1}$ ]	72,5	63,5	60	
$A$ [s $^{-1}$ ]	$3 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^8$	
$S_{308}$ [JK $^{-1}$ mol $^{-1}$ ]	−71	−87	−90	
$k_{298} [\text{s}^{-1}]$		$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

tion nicht monomolekular zu verlaufen. Wir erklären die Beschleunigung der thermischen Isomerisierung des  $\text{ABH}^+$  bei erhöhtem Säureanteil des Lösungsmittels mit einer Protonenkatalyse durch intermediäre Bildung einer  $\text{ABH}_2^{2+}$ -Spezies.

Nach diesen Versuchen wählten wir für die sensibilisierte Photoreaktion des  $\text{ABH}^+$  eine Säurekonzentration von 73%. Zwar ist die thermische Isomerisierung von cis- $\text{ABH}^+$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  bei 298 K) immer noch schneller als die von cis-Azobenzol in Benzol ( $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  bei 298 K [15]), doch spielt sie im Vergleich zur Photoreaktion keine wesentliche Rolle. Auch sind die meisten der in der Literatur beschriebenen Photocyclisierungsversuche bei dieser Säurestärke gemacht worden.

### 3.2. Die Energieübertragung

Wir haben keine Information über die Triplettenergie des  $\text{ABH}^+$ . Eine Abschätzung durch Vergleich mit trans-Stilben ( $E_S = 370 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_T = 205 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) lässt einen sehr tief liegenden Triplettzustand des  $\text{ABH}^+$  erwarten, ist doch dessen  $E_S \approx 260 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Triplett-Triplett-Energieübertragung von  $\text{NAH}^+$ ,  $\text{AAH}^+$  und Naphthalin auf  $\text{ABH}^+$  wird in jedem Falle exotherm sein.

Wegen der erwähnten Flüchtigkeit von Naphthalin aus den schwefelsauren Lösungen sind quantitative Löschversuche nur mit  $\text{NAH}^+$  möglich. Die gemessene Fluoreszenzintensität von  $\text{NAH}^+$  bei 333 nm (Abb. 2) ist bei Zusatz von  $\text{ABH}^+$  gut durch eine Stern-Volmer (SV)-Gerade darstellbar (Abb. 3), deren Auswertung eine SV-Konstante von  $4400 \text{ l mol}^{-1}$  ergibt. Die Lebensdauer von  $\text{NAH}^+$  wurde mit einer ORTEC-single-photon-counting-

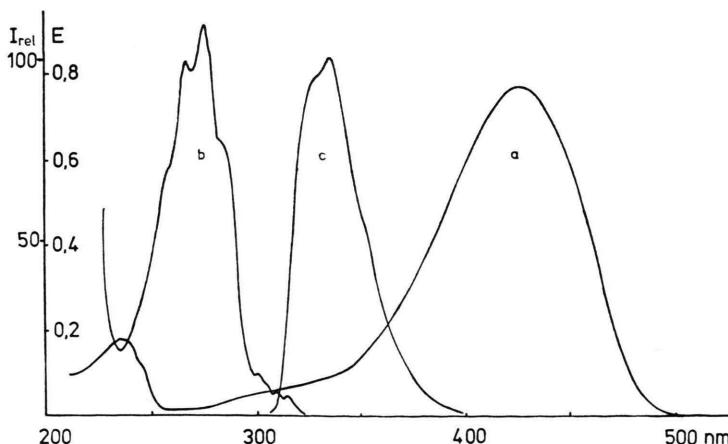


Abb. 2. Absorptionsspektren von (a) trans- $\text{ABH}^+$  ( $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) und (b) von  $\text{NAH}^+$  ( $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) und (c) Fluoreszenzspektrum von  $\text{NAH}^+$  in 73%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

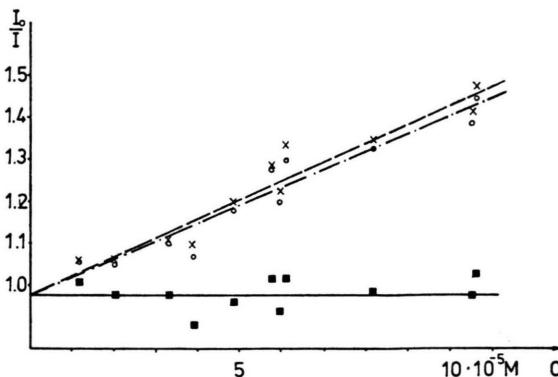


Abb. 3. Stern-Volmer-Darstellung der Fluoreszenzlöschexperimente. —x—x— gemessene Fluoreszenzintensität von  $\text{NAH}^+$ , —·—·—·— nach Korrektur für die Absorption des Anregungslichts durch  $\text{ABH}^+$ , —■—■— nach Korrektur für die Absorption des  $\text{NAH}^+$ -Fluoreszenzlichts durch  $\text{ABH}^+$ .

Einrichtung zu  $\tau = 34 \cdot 10^{-9} \text{ s}$  bestimmt. Damit erhält man formal eine scheinbare bimolekulare Löschkonstante  $k_q = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ein unrealistischer Wert, der weit über der Grenze diffusionskontrollierter Löschung liegt.

Die Korrektur für die Absorption eines Teils des Anregungslichtes durch  $\text{ABH}^+$  ist gering, dagegen verändert die Korrektur für die Reabsorption des Fluoreszenzlichts bei 330 nm durch  $\text{ABH}^+$  die Steigung der SV-Geraden drastisch, der Quotient  $I_0/I$  ist für alle  $\text{ABH}^+$ -Konzentrationen konstant etwa 1 (Abbildung 3).

Damit ist erwiesen, daß nur der triviale Reabsorptionsmechanismus wirksam ist, eine Singulett-Singulett-Energieübertragung in diesem System jedoch keine Rolle spielt.

### 3.3. Die sensibilisierten Photoreaktionen des $\text{ABH}^+$

#### 3.3.1. Sensibilisierung mit Naphthalin

Naphthalin ist bei der Bestrahlung mit 268 nm-Quanten in Schwefelsäure nicht stabil. Trotzdem sensibilisiert es eine Photoreaktion des  $\text{ABH}^+$ . Bei dieser Reaktion sind zwei Phasen deutlich unterschieden: eine relativ kurze, während der das Naphthalinspektrum (ähnlich dem des  $\text{NAH}^+$  in Abb. 2) erhalten bleibt. In dieser Phase nimmt die Extinktion der  $\text{ABH}^+$ -Bande schnell um ca. 10% ab. In einer zweiten Phase wird die Naphthalinbande niedriger und verschwindet schließlich ganz im entstehenden Untergrund, die  $\text{ABH}^+$ -Bande bleibt er-

halten, sie steigt eher wieder etwas an. Eine schwache Bande am langwelligen Fuß des Absorptionsgebietes bei 520 nm entsteht. Auch nach langer Bestrahlung wird kein Anzeichen für die Bildung von Benzo[c]cinnolin beobachtet.

#### 3.3.2. Sensibilisierung mit $\text{NAH}^+$

$\text{NAH}^+$  läßt sich in schwefelsauren Lösungen im Gegensatz zu Naphthalin gut handhaben. Jedoch zeigt auch eine Veränderung im Spektrum einer Lösung von Aminonaphthalin in Schwefelsäure bei 268 nm-Bestrahlung schon nach kurzer Zeit eine Zerstörung des  $\text{NAH}^+$ -Moleküls an. Diese Reaktion muß vom Triplettzustand des  $\text{NAH}^+$  ausgehen, denn  $\text{ABH}^+$  hemmt diese Reaktion. So kann  $\text{NAH}^+$  als Triplett-sensibilisator für  $\text{ABH}^+$  verwendet werden.

Abbildung 4 zeigt die Reaktionsspektren einer bei 268 nm bestrahlten  $\text{N}_2$ -gespülten Lösung von  $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M } \text{NAH}^+$  und  $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M } \text{ABH}^+$  in 73%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei diesen Konzentrationen werden weniger als 8% des Anregungslichts direkt oder als Fluoreszenz des  $\text{NAH}^+$  vom  $\text{ABH}^+$  absorbiert. Die Reaktion läßt sich in eine schnelle Anfangsreaktion in den ersten 5–10 Minuten und eine nachfolgende Hauptreaktion zerlegen, die über eine Halbwertszeit ( $t_{1/2} = 55 \text{ min}$ ) nahezu von erster Ordnung ist. Die  $\text{ABH}^+$ -Bande verschwindet schließlich vollkommen. Eine Photocyclisierung findet nicht statt, es ist kein Benzo[c]cinnolin im Spektrum zu erkennen. In gesonderten Versuchen wurde sichergestellt, daß die Anwesenheit von  $\text{NAH}^+$  die direkte Photoreaktion des  $\text{ABH}^+$  nicht beeinflußt und daß das Benzo[c]cinnolin- $\text{H}^+$ -Kation nicht mit angeregtem  $\text{NAH}^+$  reagiert.

Während der Bestrahlung wird  $\text{NAH}^+$  verbraucht, die  $\text{NAH}^+$ -Absorption und die Fluoreszenz des  $\text{NAH}^+$  nehmen ab. Wegen des unbekannten wachsenden Untergrunds ist eine quantitative Auswertung der Reaktion des  $\text{NAH}^+$  nicht möglich.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff verläuft die Reaktion anders: Es stellt sich schnell ein stationärer Zustand von 35% cis- und 65% trans- $\text{ABH}^+$  ein. Der Sensibilisator ist vollständig stabil (Abbildung 5).

#### 3.3.3. Sensibilisierung mit $\text{AAH}^+$

345 nm-Bestrahlung einer  $\text{AAH}^+$ - $\text{ABH}^+$ -Lösung führt ebenfalls zum Verschwinden der 420 nm-Bande des  $\text{ABH}^+$ , wobei das Anthracenspektrum

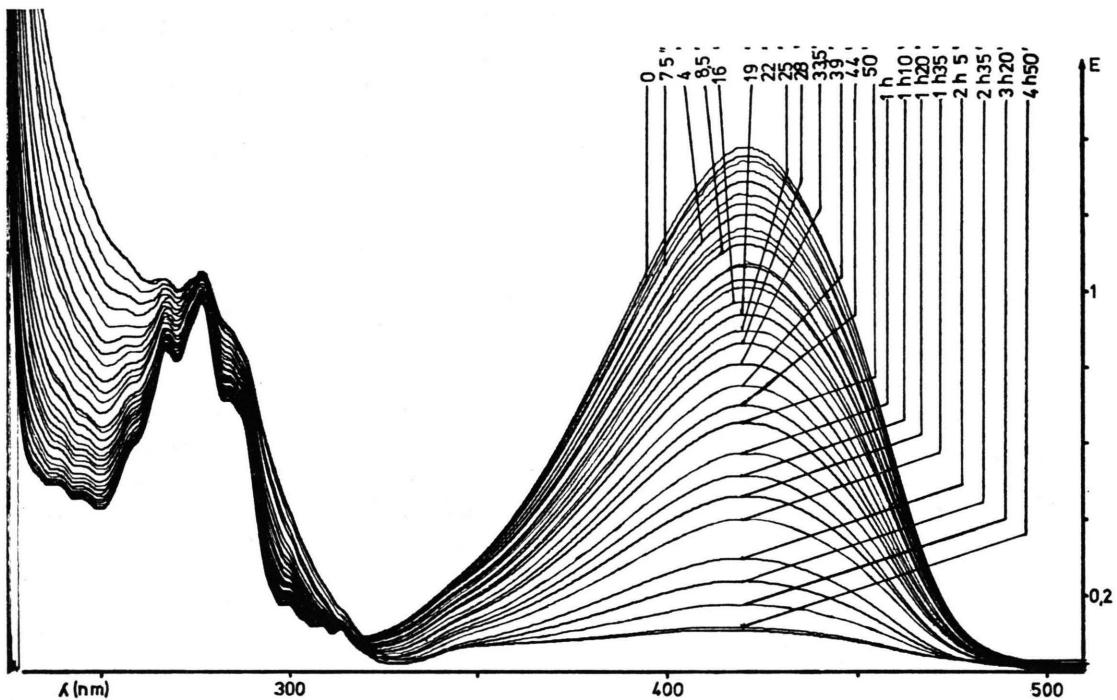


Abb. 4. Reaktionsspektren der  $\text{NAH}^+$ -sensibilisierten Photoreaktion von  $\text{ABH}^+$  bei Sauerstoffausschluß in 73%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

des Sensibilisators erhalten bleibt. Die Überlappung von  $\text{AAH}^+$ -Emissions- und  $\text{ABH}^+$ -Absorptionsbändern ist nahezu maximal, die Singulett-Singulett-Sensibilisierung ist begünstigt. Es ist hier jedoch nicht zu erkennen, ob Benzo[c]cinnolin- $\text{H}^+$  entsteht, da der Sensibilisator zwischen 350 und 390 nm stark absorbiert. Wir beschränken uns deshalb auf die Betrachtung der durch die Naphthalinverbindungen sensibilisierten Reaktion.

### 3.3.4. Diskussion der Ergebnisse der sensibilisierten Photoreaktionen

Obwohl die Elektronenzustände von Naphthalin und  $\text{NAH}^+$  sehr ähnlich sind, scheinen die triplettsensibilisierten Photoreaktionen in sauerstofffreien Lösungen völlig verschieden zu verlaufen. Die Reaktionsspektren zeigen, daß bei Naphthalin-Sensibilisierung die Azogruppe erhalten bleibt, daß dagegen die  $\text{NAH}^+$ -Sensibilisierung zur Spaltung der Azogruppe führt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird diese Spaltung der Azogruppe jedoch unterbunden.

Die Interpretation der Ergebnisse der durch Naphthalin sensibilisierten Reaktion als durch Energieübertragung induzierte trans-cis-Isomerisierung bis zum stationären Zustand mit anschließender langsamer Photolyse des Naphthalins ohne Beteiligung des  $\text{ABH}^+$  liegt nahe. Auch die durch  $\text{NAH}^+$  bei Anwesenheit von Sauerstoff induzierte Reaktion ist eine trans-cis-Isomerisierung mit stationärem Endzustand, ähnlich der durch Eosin oder Bengalrosa sensibilisierten Isomerisierung des nicht protonierten Azobenzols in nicht entgaster Lösung. Damit haben wir gezeigt, daß die Triplet-Reaktion des  $\text{ABH}^+$  nur zur cis-trans-Isomerisierung führt.

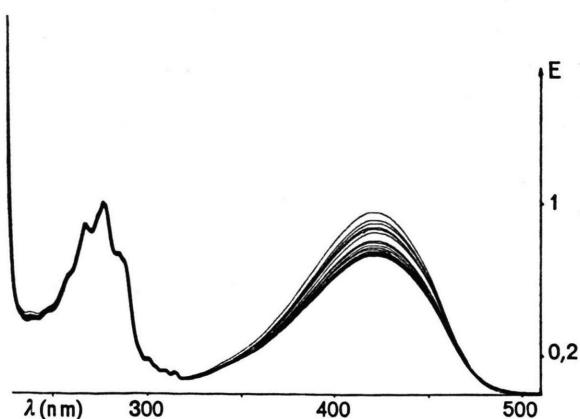


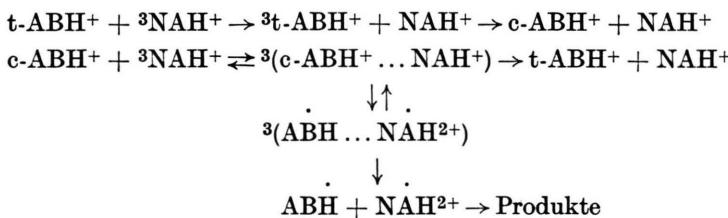
Abb. 5. Reaktionsspektren der  $\text{NAH}^+$ -sensibilisierten Photoreaktion von  $\text{ABH}^+$  bei Luftzutritt. Der photostationäre Zustand ist nach ca. 2 Minuten erreicht.

Weiter kann geschlossen werden, daß die Photodehydrocyclisierung auch beim protonierten Azobenzol eine Singulett-Reaktion ist.  $\text{ABH}^+$  verhält sich insoweit stilbenanalog. Die Reaktion des  $\text{ABH}^+$  bei Sensibilisierung mit  $\text{NAH}^+$  in sauerstofffreier Lösung verläuft jedoch grundsätzlich anders.

Abweichend von Stilben hat  $\text{ABH}^+$  auch oxidierende Eigenschaften, wie von der Photodehydrocyclisierung bei Direktanregung des  $\text{ABH}^+$  bekannt ist. Offensichtlich kann im  $\text{NAH}^+/\text{ABH}^+$ -System das  $^3\text{NAH}^+$  gleichzeitig Sensibilisator und Reduktionsmittel sein. Die Reduktion des  $\text{ABH}^+$  zu Hydrazobenzol, das sich in saurer Lösung sofort zu Benzidin umlagert, führt zum Verschwinden der charakteristischen  $\text{ABH}^+$ -Absorption. Daß bei der  $\text{NAH}^+$ -sensibilisierten Reaktion, wie bei Direktan-

regung [7], nur cis-Azobenzol reduziert wird, zeigt folgender Versuch: In 96%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wo die thermische cis-trans Isomerisierung so schnell ist, daß nur trans- $\text{ABH}^+$  beobachtet werden kann, wird das Absorptionsspektrum einer  $\text{NAH}^+/\text{ABH}^+$ -Lösung bei Bestrahlung mit 268 nm nicht verändert, da cis-Azobenzol als Reaktionspartner fehlt. Daß die Redoxreaktion eine Photoreaktion ist, beweist das Ausbleiben einer Veränderung der Spektren beim Mischen von cis- $\text{ABH}^+$ - und  $\text{NAH}^+$ -Lösungen.

Aus diesen Beobachtungen der triplet-sensibilisierten Reaktion von  $\text{ABH}^+$  müssen wir schließen, daß bei diesem Molekül zwei Mechanismen der Lösung des  $\text{NAH}^+$ -Triplets möglich sind: Energieübertragung und Elektronenübertragung. Wir schlagen folgendes Reaktionsschema vor:



Die Isomerisierung des trans- $\text{ABH}^+$  wird durch Energieübertragung eingeleitet, es findet sich jedenfalls kein Hinweis auf einen anderen Mechanismus. Für cis- $\text{ABH}^+$  formulieren wir einen Exciplex, der zu cis- oder trans- $\text{ABH}^+$  desaktiviert wird. Diese Art der Isomerisierung ist vom Stilben bekannt [16]. Im  $^3(\text{ABH}^+ \dots \text{NAH}^+)$ -Exciplex kann aber im Gegensatz zum Stilben-Exciplex ein Elektron von  $\text{NAH}^+$  auf  $\text{ABH}^+$  übergehen. Die Bildung des Radikalpaars ist in sauerstofffreier Lösung eine wirksame Konkurrenz zur Isomerisierung. Da der angeregte Komplex eine endliche Lebensdauer hat, kann Sauerstoff die Desaktivierung unter Erhaltung der cis-Konfiguration des  $\text{ABH}^+$  oder unter Isomerisierung so beschleunigen, daß die Radikalpaarbildung keine Rolle mehr spielt [17]. So beobachtet man in Gegenwart von Sauerstoff nur die beschleunigte trans-cis-Isomerisierung. Die schnelle Desaktivierung des  $\text{NAH}^+$  sorgt für die Photostabilität des  $\text{NAH}^+$  bei diesen Versuchen.

#### 4. Zusammenfassung

Wir haben die thermische Isomerisierung des cis- $\text{ABH}^+$  untersucht. Die Geschwindigkeitskon-

stanten, Aktivierungsenergien und die negativen Aktivierungsentropien sind stark vom Säureanteil des Lösungsmittelgemisches abhängig. Wir erklären die Ergebnisse durch Annahme einer Protonenkatalyse der Isomerisierung.

Bei der triplet-sensibilisierten Photoreaktion des protonierten Azobenzols verhält sich dieses stilbenanalog: es wird keine Ringschlußreaktion, sondern nur die trans-cis-Isomerisierung bis zu einem photostationären Zustand beobachtet. Wird ein protoniertes Arylamin, das in seinen spektroskopischen Eigenschaften dem Stammkohlenwasserstoff entspricht, als Sensibilisator verwendet, so beobachtet man in sauerstofffreien Lösungen eine Reduktion der cis-Form des  $\text{ABH}^+$  wahrscheinlich zum Hydrazobenzol, das in saurer Lösung zum kurzwellig absorbierenden Benzidinderivat umgelagert wird. In luftgesättigten Lösungen wird die Reduktion vollständig unterdrückt. Wir nehmen einen  $^3(\text{NAH}^+ \dots \text{ABH}^+)$ -Exciplex an, der durch Sauerstoff unter Isomerisierung des cis- $\text{ABH}^+$  desaktiviert, bei Sauerstoffausschluß dagegen auch in Radikale zerfällt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium (A. S.) und Unterstützung durch

Sachmittel. A. D. C. dankt der Fulbright-Kommision für ein Stipendium. Fräulein C. Löffler danken wir für die Durchführung einiger Versuche, Herrn

Prof. Dr. H. E. A. Kramer und Herrn Privatdozent Dr. U. Steiner, Stuttgart, für ihre Diskussionsbe-reitschaft.

- [1] H. Rau, Angew. Chem. **85**, 248 (1973).
- [2] H. Rau u. E. Lüddecke, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [3] B. E. Blaisdell, J. Soc. Dyers Colourists **65**, 1303 (1949).
- [4] H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 481 (1967).
- [5] F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen u. B. M. Wepster, Helv. Chem. Acta **43**, 1889 (1960).
- [6] G. E. Lewis, Tetrahedron Letters **1960**, 12; J. Org. Chem. **25**, 2193 (1960).
- [7] H. Mauser, D. J. Francis u. H. J. Niemann, Z. Phys. Chem. NF Frankfurt **82**, 318 (1972).
- [8] F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3094 (1964); K. A. Muszkat u. E. Fischer, J. Chem. Soc. **B13**, 662 (1967).
- [9] E. U. Kölle, Dissertation, Tübingen 1978.
- [10] nach L. Gattermann u. H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, de Gruyter, Berlin 1956, p. 164.
- [11] R. Frank u. H. Rau, J. Photochem., im Druck.
- [12] H. Mauser, Formale Kinetik, Düsseldorf 1964.
- [13] G. A. Ohlah, K. Dunne, D. P. Kelly u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7438 (1972).
- [14] H. A. Frost u. R. G. Person, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1973, p. 121.
- [15] G. S. Hartley, J. Chem. Soc. **1938**, 663.
- [16] N. Turro, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978, p. 347ff.
- [17] J. Saltiel u. B. Thomas, Chem. Phys. Lett. **37**, 147 (1976).