

Triplettsensibilisierte 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 H_2SO_4 – H_2O -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, π^*)-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 (π, π^*)-Typ ist („Pseudostilben“). Dies kann erreicht werden durch geeignete Substitution des Azobenzols oder durch Protonierung der Azo-gruppe. Tatsächlich wird beim Azobenzol- H^+ -Kation (ABH^+) bei tiefer Temperatur eine starke Fluoreszenz [4] und bei Bestrahlung die cis-trans-Isomerisierung [5] und die Photocyclisierung zum phenanthrenanalogen Benzo[c]cinnolin gefunden [6]. Bei dieser Reaktion wirkt das cis- 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 ABH^+ -Tripletzustands und prüfen, ob 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 H_2SO_4 die Ammoniumionen (NAH^+ und AAH^+) bilden. Die Tripletenergien der Ammoniumionen sind denen der Stammkohlenwasserstoffe gleichzusetzen (250 kJ mol^{-1} und 175 kJ mol^{-1}).

Da die Photocyclisierung von 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- 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 digitalized 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⁺ 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 H₂SO₄-Konzentration abhängig, die Reaktion konnte mit unseren Mitteln nur im Konzentrationsbereich zwischen 80% und 90% H₂SO₄ verfolgt und ausgewertet werden.

2.3. Die stationäre Löschung der Fluoreszenz des NAH⁺ durch ABH⁺ 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⁺, andererseits für die Reabsorption des NAH⁺-Fluoreszenzlichts bei 333 nm durch ABH⁺ korrigiert. Wir benutzten die Formel [11]

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

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 Vordispersionsprisma 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 N₂ 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⁺ und der Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten sind zwischen 50% und 90% H₂SO₄ fast linear von der Zusammensetzung des H₂SO₄/H₂O-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⁺ zugeschrieben werden, denn die E-Diagramme [12] sind nicht linear. Das Di-Kation des Azobenzols

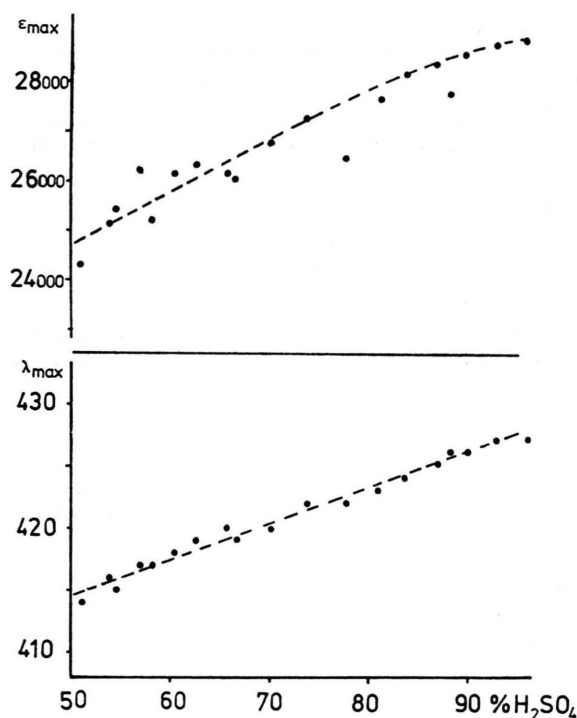


Abb. 1. Abhängigkeit der Lage des Maximums und des Extinktionskoeffizienten der längstwelligsten Absorptionsbande des *trans*-Azobenzols vom H₂SO₄ Anteil (in Gewichtsprozent) in H₂SO₄—H₂O-Mischungen als Lösungsmittel.

ist in $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{-SO}_2$ („magic acid“) bei -80°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 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} s^{-1} , die bimolekularer 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 ABH^+ -Isomerisierung scheint so die Reak-

tion nicht monomolekular zu verlaufen. Wir erklären die Beschleunigung der thermischen Isomerisierung des ABH^+ bei erhöhtem Säureanteil des Lösungsmittels mit einer Protonenkatalyse durch intermediäre Bildung einer ABH_2^{2+} -Spezies.

Nach diesen Versuchen wählen wir für die sensibilisierte Photoreaktion des ABH^+ eine Säurekonzentration von 73%. Zwar ist die thermische Isomerisierung von cis- ABH^+ in H_2SO_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 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 ABH^+ erwarten, ist doch dessen $E_S \approx 260 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Triplett-Triplett-Energieübertragung von NAH^+ , AAH^+ und Naphthalin auf ABH^+ wird in jedem Falle exotherm sein.

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

Tab. 1. Daten der thermischen cis-trans-Isomerisierung von ABH^+ .

LM (% H_2SO_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
$A [\text{s}^{-1}]$		$3 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^8$
S_{308} [JK $^{-1}$ mol $^{-1}$]		-71	-87	-90
$k_{298} [\text{s}^{-1}]$		$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

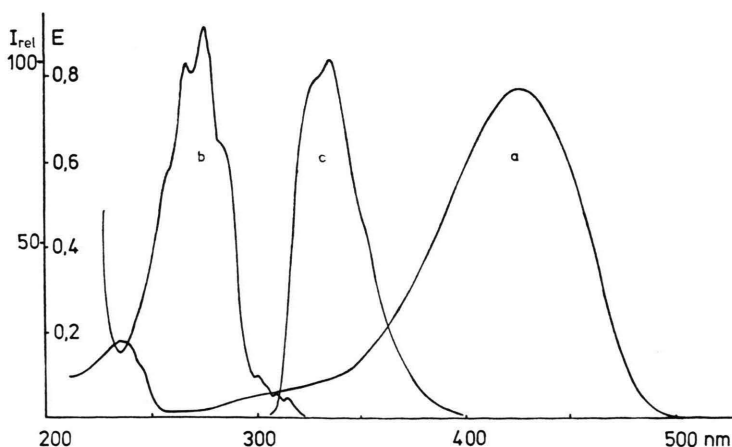


Abb. 2. Absorptionsspektren von (a) trans- ABH^+ ($2,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) und (b) von NAH^+ ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) und (c) Fluoreszenzspektrum von NAH^+ in 73% H_2SO_4 .

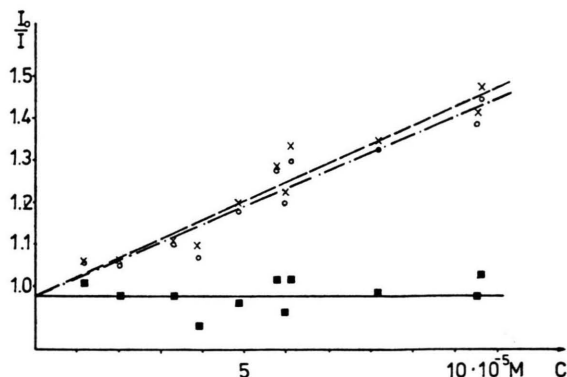


Abb. 3. Stern-Volmer-Darstellung der Fluoreszenzlöschexperimente. $\times\text{---}\times\text{---}\times$ gemessene Fluoreszenzintensität von NAH^+ , $\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}\circ$ nach Korrektur für die Absorption des Anregungslichts durch ABH^+ , $\text{---}\blacksquare\text{---}\blacksquare\text{---}\blacksquare$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

Einrichtung zu $\tau = 34 \cdot 10^{-9}$ 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 ABH^+ ist gering, dagegen verändert die Korrektur für die Reabsorption des Fluoreszenzlichts bei 330 nm durch ABH^+ die Steigung der SV-Geraden drastisch, der Quotient I_0/I ist für alle 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 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 ABH^+ . Bei dieser Reaktion sind zwei Phasen deutlich unterschieden: eine relativ kurze, während der das Naphthalinspektrum (ähnlich dem des NAH^+ in Abb. 2) erhalten bleibt. In dieser Phase nimmt die Extinktion der ABH^+ -Bande schnell um ca. 10% ab. In einer zweiten Phase wird die Naphthalinbande niedriger und verschwindet schließlich ganz im entstehenden Untergrund, die 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 NAH^+

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 NAH^+ -Moleküls an. Diese Reaktion muß vom Triplettzustand des NAH^+ ausgehen, denn ABH^+ hemmt diese Reaktion. So kann NAH^+ als Triplettensensibilisator für ABH^+ verwendet werden.

Abbildung 4 zeigt die Reaktionsspektren einer bei 268 nm bestrahlten N_2 -gespülten Lösung von $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M NAH}^+$ und $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ M ABH}^+$ in 73%iger H_2SO_4 . Bei diesen Konzentrationen werden weniger als 8% des Anregungslichts direkt oder als Fluoreszenz des NAH^+ vom 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 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 NAH^+ die direkte Photoreaktion des ABH^+ nicht beeinflusst und daß das Benzo[c]cinnolin- H^+ -Kation nicht mit angeregtem NAH^+ reagiert.

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

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

3.3.3. Sensibilisierung mit AAH^+

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

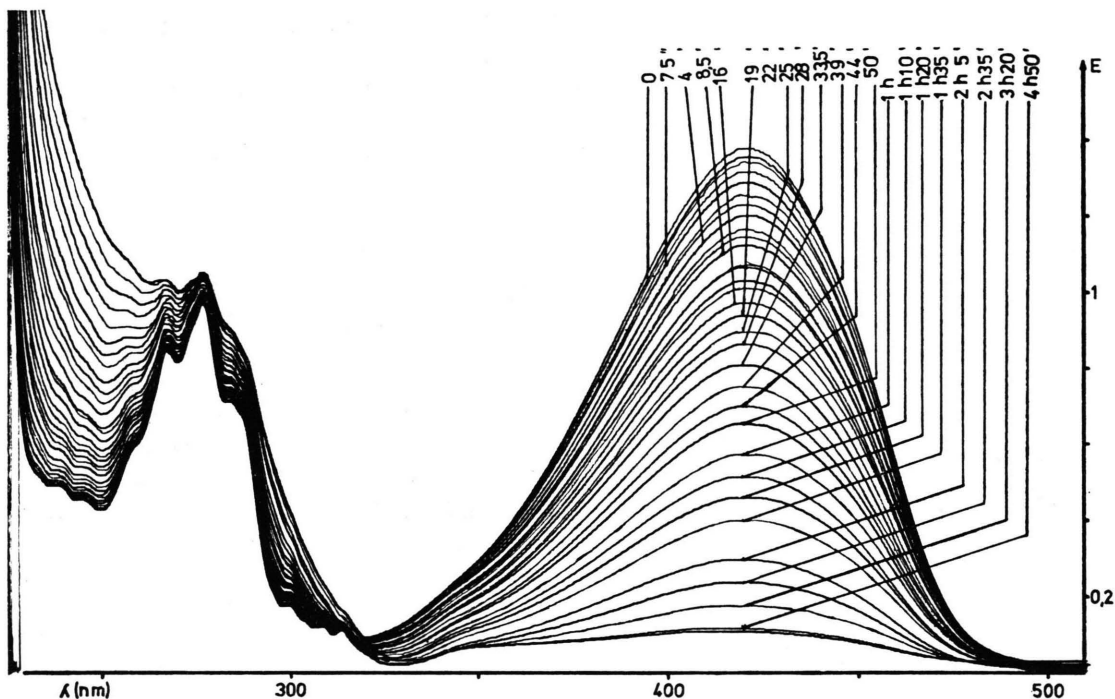


Abb. 4. Reaktionsspektren der NAH^+ -sensibilisierten Photoreaktion von ABH^+ bei Sauerstoffausschluß in 73% H_2SO_4 .

des Sensibilisators erhalten bleibt. Die Überlappung von AAH^+ -Emissions- und ABH^+ -Absorptionsbanden ist nahezu maximal, die Singulett-Singulett-Sensibilisierung ist begünstigt. Es ist hier jedoch nicht zu erkennen, ob Benzo[c]cinnolin- 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.

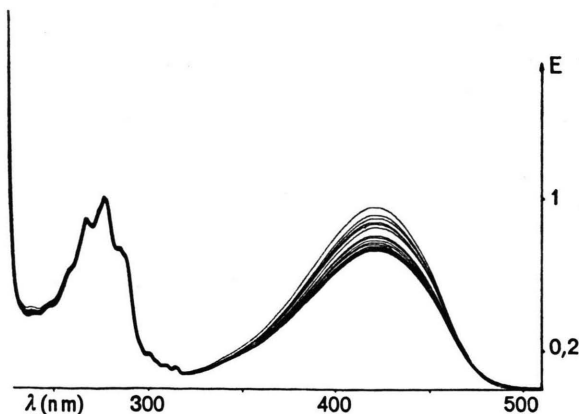


Abb. 5. Reaktionsspektren der NAH^+ -sensibilisierten Photoreaktion von ABH^+ bei Luftzutritt. Der photostationäre Zustand ist nach ca. 2 Minuten erreicht.

3.3.4. Diskussion der Ergebnisse der sensibilisierten Photoreaktionen

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

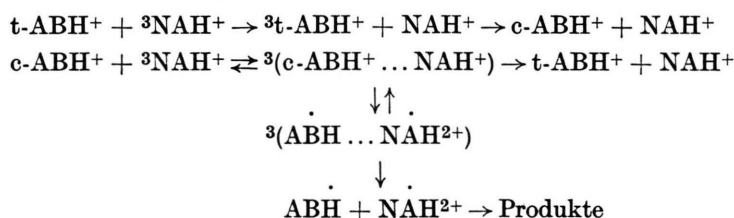
Die Interpretation der Ergebnisse der durch Naphthalin sensibilisierten Reaktion als durch Energieübertragung induzierte trans-cis-Isomerisierung bis zum stationären Zustand mit anschließender langsamer Photolyse des Naphthalins ohne Beteiligung des ABH^+ liegt nahe. Auch die durch NAH^+ bei Anwesenheit 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 Triplett-Reaktion des ABH^+ nur zur cis-trans-Isomerisierung führt.

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

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

regung [7], nur cis-Azobenzol reduziert wird, zeigt folgender Versuch: In 96%iger H_2SO_4 , wo die thermische cis-trans Isomerisierung so schnell ist, daß nur trans- ABH^+ beobachtet werden kann, wird das Absorptionsspektrum einer NAH^+/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- ABH^+ - und NAH^+ -Lösungen.

Aus diesen Beobachtungen der triplett-sensibilisierten Reaktion von ABH^+ müssen wir schließen, daß bei diesem Molekül zwei Mechanismen der Löschung des NAH^+ -Triplett möglich sind: Energieübertragung und Elektronenübertragung. Wir schlagen folgendes Reaktionsschema vor:



Die Isomerisierung des trans- ABH^+ wird durch Energieübertragung eingeleitet, es findet sich jedenfalls kein Hinweis auf einen anderen Mechanismus. Für cis- ABH^+ formulieren wir einen Exciplex, der zu cis- oder trans- ABH^+ deaktiviert wird. Diese Art der Isomerisierung ist vom Stilben bekannt [16]. Im $^3(ABH^+ \dots NAH^+)$ -Exciplex kann aber im Gegensatz zum Stilben-Exciplex ein Elektron von NAH^+ auf ABH^+ übergehen. Die Bildung des Radikalpaares 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 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 NAH^+ sorgt für die Photostabilität des NAH^+ bei diesen Versuchen.

4. Zusammenfassung

Wir haben die thermische Isomerisierung des cis- 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 triplett-sensibilisierten Photoreaktion des protonierten Azobenzols verhält sich dieses stilbenanalog: es wird keine Ringschlußreaktion, sondern nur die trans-cis-Isomerisierung bis zu einem photo-stationären 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 ABH^+ wahrscheinlich zum Hydrazobenzol, das in saurer Lösung zum kurzweilig absorbierenden Benzidinderivat umgelagert wird. In luftgesättigten Lösungen wird die Reduktion vollständig unterdrückt. Wir nehmen einen $^3(NAH^+ \dots ABH^+)$ -Exciplex an, der durch Sauerstoff unter Isomerisierung des cis- ABH^+ deaktiviert, 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-Kommission 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 Diskussionsbereitschaft.

- [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. B* **13**, 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).