

Das Spektrum ist identisch mit dem von Material anderer Darstellung. Der analoge Versuch mit Mesochlorin e_6 liefert Meso-pyrophäophorbid a.

Phylloerythrin aus Chlorin e_6 .

10 mg Chlorin e_6 (oder dessen Trimethylester) werden in 3 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad 20 Min. erhitzt. Nach Aufarbeiten über Äther läßt sich spektroskopisch in geringer Menge Phylloerythrin nachweisen.

Erhitzt man die Lösung von Chlorin e_6 in konz. Schwefelsäure 2 Min. auf 150°, so entstehen ebenfalls geringe Mengen Phylloerythrin neben größeren Mengen Chlorophyllin e_6 .

246. Klaus Clusius und Wilhelm Schanzer: Zum Mechanismus der Photolyse der Essigsäure im Quarz-Ultraviolett.

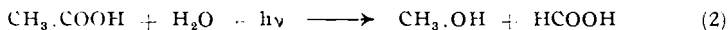
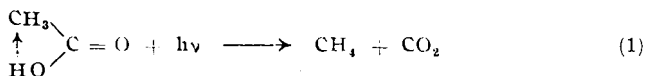
[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München.]

(Eingegangen am 16. November 1942.)

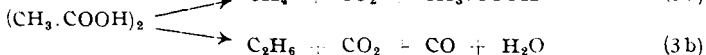
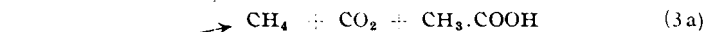
Aufgabenstellung.

1) Die Zersetzung der Essigsäure im Quarz-Ultraviolett zwischen 2000 und 2400 Å ist ausführlich von Farkas und Wansbrough-Jones untersucht worden¹⁾. Der Zerfall verläuft verschieden, je nachdem, ob man im Dampfzustand bzw. in Hexanlösung arbeitet, wobei die Essigsäure weitgehend assoziiert ist, oder ob man wäßrige Lösungen bestrahlt, die vorwiegend Einfach-Molekeln enthalten. Im letzteren Fall ist der augenfälligste Vorgang die Entbindung eines Gemisches von Methan und Kohlendioxyd, während im Dampfzustand außerdem noch Äthan und Kohlenoxyd auftreten. In Hexanlösungen ist die Sachlage dadurch verwickelt, daß das Lösungsmittel bei der Belichtung angegriffen wird. Außer den gasförmigen Produkten entstehen in wäßriger Lösung noch Ameisensäure und Methylalkohol, die gelöst bleiben und daher der unmittelbaren Beobachtung entgehen. Lassen wir den Zerfall in Hexan beiseite, so erhalten wir folgende Bruttoreaktionen:

In wäßriger Lösung (Einfach-Molekeln)



Im Dampf bzw. in Eisessig (Doppel-Molekeln)



In Gleichung (1) ist der Mechanismus der Methanbildung nach Farkas und Wansbrough-Jones angedeutet. Der Primärvorgang soll demnach in einer innermolekularen Umlagerung bestehen, auf die der Zerfall in einem Akt ohne Stöße mit Nachbarmolekeln durch eine Reaktion der angeregten

¹⁾ I. Farkas u. O. H. Wansbrough-Jones, Ztschr. physik. Chem. [B] 18, 124 [1932], daselbst weitere Literatur.

Essigsäure-Molekel „in sich“ folgt. Die primär absorbierte Energie von 118 bis 142 kcal wird in Form von innerer Energie abgeführt, da das entstehende Methan praktisch dieselbe Verbrennungswärme (213 kcal) wie die Essigsäure (208 kcal) hat und Folgereaktionen ausbleiben.

2) Rein valenzmäßig kann man den näheren Charakter dieser hypothetischen Umlagerung nicht erfassen und die gesamte Deutung ist manchen Bedenken ausgesetzt. Wir haben daher den Verlauf der Reaktion durch Untersuchung der Photolyse von $\sim 1\text{-}n$. Essigsäure der Zusammensetzung $\text{CH}_3\cdot\text{COOD}$ in schwerem Wasser geprüft. Ist der in Gleichung (1) angeführte Mechanismus allein für den Zerfall verantwortlich, so muß ausschließlich das Methan CH_3D entstehen. Um in den Zerfall der Doppelmolekeln einen Einblick zu erhalten, haben wir außerdem noch den Eisessig $(\text{CH}_3\cdot\text{COOD})_2$ photochemisch zerlegt und die gasförmigen Reaktionsprodukte ebenfalls analysiert.

Versuchsdurchführung.

1) Eine gewisse Schwierigkeit brachte die Notwendigkeit, mit wenig schwerem Wasser, d. h. mit einem kleinen Bestrahlungsvolumen auskommen zu müssen. Daher waren lange Belichtungszeiten unvermeidlich. Eine Quecksilberbogenlampe mit senkrechtem Brennerrohr belichtete im Abstand von etwa 8 mm die Flüssigkeit. Diese befand sich in einem mit Schliff und Hahn versehenen Quarzrohr von 1.5 cm Weite und 25 cm Länge. Sein oberer Teil war mit einem Kühler umgeben; ferner wurde es ebenso wie die Lampe durch einen kräftigen Luftstrom angeblasen. In der Flüssigkeit befand sich ein Thermometer, das während der Belichtung eine Temperatur von $22\text{--}30^\circ$ anzeigte. Unter diesen Bedingungen konnte die Säure aus dem Bestrahlungsgefäß nicht abdestillieren. Ein elliptisch ausgebogener Aluminiumschirm sammelte die seitlich vorbeigehende Strahlung und warf sie auf das Quarzrohr zurück. Den gebildeten Gasen stand über der Flüssigkeit ein Raum von 80—90 ccm zur Verfügung; die Luft wurde nach der Beschickung des Quarzrohres sorgfältig weggepumpt.

2) Bei der langen Bestrahlungszeit, die zur Entwicklung ausreichender Gasnengen notwendig war, störten die aus der wäßr. Essigsäure allmählich ausfallenden gelblichen Kondensationsprodukte. Sie schwammen teils als Flocken in der Lösung, teils bildeten sie einen Überzug an der Wand des Quarzrohres und absorbierten das kurzwellige Ultraviolett so stark, daß nach einiger Zeit jeder photochemische Umsatz aufhörte. Daher wurden von Zeit zu Zeit die entwickelten Gase mit flüssigem Wasserstoff in die Analysenapparatur geschleust und der Photolyt durch Filtration durch eine Jenaer Mikronutsche G 4 vor der weiteren Bestrahlung gereinigt.

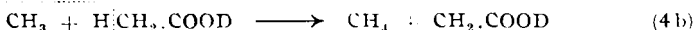
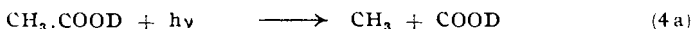
3) Die Analysengase wurden physikalisch durch Sublimation und Rektifikation in einer Mikrokolonne getrennt und das Methan und Äthan auf ihre isotope Zusammensetzung hin mit der Gaswaage analysiert²⁾.

Ergebnisse.

1) Versuch: Eine 1.3- n . Lösung von $\text{CH}_3\cdot\text{COOD}$ in D_2O , bereitet durch Umsetzung von 0.437 g Essigsäureanhydrid mit 7.375 g D_2O von 96.4%

²⁾ W. Schanzer u. K. Clusius, Ztschr. physik. Chem. [A] **190**, 241 [1942].

D-Gehalt, wurde 220 Stdn. belichtet und entwickelte 71 ccm Gas. Das gereinigte Methan zeigte ein Mol.-Gew. von 16.24 ± 0.02 , während unter Berücksichtigung des Deuteriumgehalts der Lösung nach Gleichung (1) ein Methan vom Mol.-Gew. 17.01 zu erwarten war. Danach ist der Schluß unausweichlich, daß nur $\frac{16.24-16.04}{0.964} \times 100 = 21\%$ des Methans nach Gleichung (1) gebildet worden sind. Der Rest von 79% besteht aus reinem CH_4 , das aus der Methylgruppe der photochemisch angeregten Essigsäuremolekel nur durch Hydrierung mit einem H-Atom aus der Methylgruppe einer zweiten Essigsäuremolekel entstanden sein kann, was wir schematisch folgendermaßen formulieren wollen:



2) In einem zweiten Versuch prüften wir zusätzlich die Möglichkeit eines photochemisch hervorgerufenen Austausches des Wasserstoffs der CH_3 -Gruppe mit den D-Atomen des Lösungsmittels. Es wurden 1.0 g Essigsäureanhydrid in 16.9 g schwerem Wasser mit 97.1% D-Gehalt aufgelöst. Von dieser Lösung wurden $\frac{2}{5}$ auf 30° gehalten, während $\frac{3}{5}$ gleichzeitig 300 Stdn. belichtet wurden. Diese lieferten etwa 50 ccm Gas mit 43% Methan und 57% CO_2 + Äthanspuren. Das abgetrennte Methan hatte ein Mol.-Gew. von 16.39 ± 0.02 , während nach dem D-Gehalt der Lösung nach Gleichung (1) ein Mol.-Gew. von 17.01 zu erwarten war. Wieder blieb also der gemessene Wert hinter dem theoretischen zurück, und nach Gleichung (1) sind nur $\frac{16.39-16.04}{0.964} \times 100 = 36\%$ Methan entstanden, während 64% als CH_4 nach dem Mechanismus der Gleichungen (4a) und (4b) gebildet wurden.

Um den Umfang des während der Bestrahlung eingetretenen Austauschs zwischen den Methylgruppen und dem Lösungsmittel festzustellen, unterwarfen wir die belichtete Säure der Elektrolyse. Aus früheren Versuchen wissen wir, daß die Zusammensetzung des gebildeten Äthans unabhängig vom H- bzw. D-Gehalt des Lösungsmittels ist und eindeutig von der isotopen Beschaffenheit der Methylgruppe bestimmt wird³⁾. Die bestrahlte Lösung gab nun ein Äthan vom Mol.-Gew. 30.29 ± 0.03 , während für C_2H_6 der Wert 30.07 zu erwarten war. Die Differenz von 0.22 Einheiten besagt, daß $\frac{0.22 \times 100}{6.03 \times 0.971} = 3.8\%$ der Wasserstoffatome im Äthan und damit in der Essigsäure durch Deuterium ersetzt waren. Dagegen gab der Blindversuch mit dem unbelichteten Photolyten bei der Elektrolyse ein Äthan vom Mol.-Gew. 30.04 ± 0.03 in bester Übereinstimmung mit dem für C_2H_6 berechneten Wert. Der durch die Belichtung bedingte Austausch ist also gut nachweisbar; auf den mutmaßlichen Mechanismus werden wir weiter unten eingehen.

3) Im Versuch 3 wurde reine Essigsäure belichtet, die durch Mischen von 3.35 g 96-proz. D_2O mit 17.0 g Essigsäureanhydrid gewonnen war. In 165 Stdn. wurden 68 ccm Gas entwickelt, wobei sich die Säure leicht gelb

³⁾ P. Hölemann u. K. Clusius, Ztschr. physik. Chem. [B] **35**, 261 [1937].

färbte. Das abgetrennte Methan besaß das Mol.-Gew. 16.11 ± 0.02 , während sich für CH_4 16.04 berechnet. Die Differenz von 0.07 Einheiten entspricht einem Gehalt von 7% CH_3D im CH_4 . Die geringe gleichzeitig gebildete Äthanmenge zeigte ein Mol.-Gew. von 30.5 ± 0.1 Einheiten, was gegenüber 30.07 für C_2H_6 einen Ersatz von 7% der Wasserstoffatome durch Deuterium ergibt.

Diskussion der Beobachtungen.

1) Die photochemische Quantenausbeute bei der Säurezersetzung beträgt rund 0.5. Das Defizit gegen 1 ist auf Zerstreuung der aufgenommenen Energie durch Stöße mit dem Lösungsmittel zurückzuführen, so daß etwa die Hälfte aller absorbierten Quanten zur Reaktion führt. Ein Vergleich der Spektren der Essig-, Propion- und Buttersäure lehrt nun, daß im kurzwelligen Ultraviolett die Absorption von der Carboxylgruppe herrührt. Die verschiedenen Reaktionen der Essigsäure im Licht werden also von einer Energie-Anhäufung in der Carboxylgruppe ausgelöst, die die ganze Molekel sensibilisiert. Im folgenden gehen wir immer von der Annahme aus, daß das Absorptionsspektrum von $\text{CH}_3 \cdot \text{COOD}$ in D_2O dem von $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ in H_2O sehr ähnlich ist.

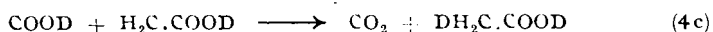
2) Speziell bei der Methan-Bildung gibt es nach unseren Versuchen zwei Möglichkeiten. Einmal wird das Methan aus der Methylgruppe der Essigsäure und dem Wasserstoff der Carboxylgruppe bzw. des Lösungsmittels aufgebaut. Es ist nämlich denkbar und auf Grund der Versuche nicht auszuschließen, daß die Reaktion 1 unter Mitwirkung von Wasser nach $\text{CH}_3 \cdot \text{COOD} \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}}$ verläuft. Die letztere Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Möglichkeit der Beteiligung des Lösungsmittels durch die Methanol- und Ameisensäurebildung nach Gleichung (2) ohnehin erwiesen ist, und daß es offenbar nur auf die räumliche Orientierung der Molekeln ankommt, ob Alkohol und Säure oder Methan und Kohlendioxyd gebildet werden. Energetisch ist eine Beeinflussung der O—D-Bindung im Wasser durchaus möglich, da sie eine Festigkeit von 117 kcal hat, während in der Carboxylgruppe bei der Absorption 118 bis 142 kcal zur Wirkung kommen.

Der zweite Mechanismus liefert dagegen das Methan sicher ohne Beteiligung des Lösungsmittels und der Carboxylgruppe. Auf die Absorption der Lichtquanten in der Carboxylgruppe folgt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Verteilung dieser Energie über die ganze Molekel, die zur Anregung von kräftigen innermolekularen Schwingungen führt. Da die C—C-Bindung nur eine Festigkeit von 71 kcal besitzt und somit die schwächste Stelle der Molekel ist, besteht energetisch die Möglichkeit zum Zerfall in Carboxyl- und Methylradikal. Von letzterem wissen wir aus anderen Versuchen, daß es mit Wasser nicht, wohl aber mit C—H-Bindungen unter Methanbildung abreagiert⁴⁾. Das so entstandene Methan muß durch die isotope Zusammensetzung der Methylgruppen der Essigsäure eindeutig bestimmt, in unserem Falle also leicht sein.

3) Schwieriger ist die Frage nach dem Schicksal der in Gleichung (4a), (4b) auftretenden Radikale COOD und $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{COOD}$ zu beantworten. Vielleicht hängt dieses mit dem photochemischen Austausch der Wasserstoffatome zwischen Methylgruppe und Lösungs-

⁴⁾ K. Clusius u. W. Schanzer, *Die Chemie* 55, 97 [1942].

mittel zusammen. Hierfür kann man eine innermolekulare Umlagerung der Essigsäure annehmen oder bei genügend großer Lebensdauer der Radikale eine Reaktion der Art



Falls dies zutrifft, sollte der Austausch äquivalent zu den nach Gleichung (4a), (4b) entstehenden Methanmengen sein. Versuch 2 lieferte 50 ccm Gas mit 43 % Methan, von dem 64 % nach Gleichung (4) gebildet waren; dies sind $50.0 \times 0.43 \times 0.64 = 13.7$ ccm oder 0.61 M.M. CH_4 . Belichtet wurden 60 % der aus 10 g Essigsäureanhydrid entstandenen $\text{CH}_3\text{.COOD}$ -Molekeln, d. h. 11.8 M.M. Danach sollten $\frac{0.6 \times 100}{11.8} = 5.2$ % der Essigsäure ein H-Atom der Methylgruppe durch D ersetzt haben. Der Elektrolyseversuch auf S. 1797 ergab 3.8 %. Tatsächlich liegen also beide Werte in derselben Größenordnung. Besonderen Nachdruck darf man auf die durch Gleichung (4c) veranschaulichte Möglichkeit allerdings nicht legen, da ein Teil der Radikale sicher anders verschwindet und Anlaß zum Auftreten der Polymerisate, vielleicht auch von Bernsteinsäure geben wird, deren Entstehung in Acetatlösungen jedenfalls nachgewiesen ist¹⁾. Die einfachste und wahrscheinlichste Annahme für den Austauschmechanismus dürfte die photochemisch ausgelöste Enolisierung der Essigsäuremolekel sein.

4) Was den 3. Versuch über den Zerfall der Doppel-Molekeln anlangt, so ist jetzt sichergestellt, daß hierbei das Methan zu 93% über Methylradikale entsteht. Nur 7% werden auf dem von Farkas und Wansbrough-Jones vermuteten oder einem entsprechenden Wege gebildet. Die Zusammensetzung des gleichzeitig entstandenen Äthans verrät einen photochemisch hervorgerufenen Einbau von D in die Methylgruppe, wenn auch wegen der geringen Äthanmenge der Umfang dieses Austausches nur größenordnungsmäßig festgestellt werden konnte.

5) Zusammenfassend kann man auf Grund der Isotopenversuche folgendes feststellen: In wäßr. Lösung verläuft die Photolyse der Essigsäure zu Methan und Kohlendioxyd zwischen 2000 und 2400 Å wenigstens nach 2 Reaktionsmechanismen. Bei dem ersten, der zu 21—36% eintritt, wird die Methylgruppe durch Wasserstoff hydriert, der aus dem Carboxyl bzw. dem Lösungsmittel stammt. Dabei muß man annehmen, daß die Absorption eines Quants entweder im Sinne von Farkas und Wansborough-Jones eine innermolekulare Umlagerung der Essigsäuremolekel einleitet oder wenigstens ihre Reaktion mit einer Wassermolekel ermöglicht. Beim zweiten mengenmäßig überwiegenden Reaktionsablauf wird die eingestrahlte Energie zur Zerlegung der Essigsäure an der C—C-Bindung verwendet; die entstandenen Methylradikale können das Lösungsmittel und den Wasserstoff der Carboxylgruppe nicht angreifen, reagieren aber mit C—H-gebundenem Wasserstoff, unter Methanbildung. Auch der Zerfall der Doppelmolekeln im Eisessig zu Methan und Kohlendioxyd erfolgt hauptsächlich nach diesem Mechanismus.

6) Aufgabe einer späteren Untersuchung wäre es, festzustellen, ob beide Mechanismen durch die Absorption ein und desselben Quants ausgelöst werden können oder ob sie an verschiedene Spektralbereiche geknüpft sind, was an sich wahrscheinlicher ist. In gewisser Hinsicht wäre dafür der durch Uranyl-Ionen katalysierte Zerfall der Essigsäure im blauen Licht aufschlußreich, bei dem man aus energetischen Gründen nur den zweiten über CH_3 -Radikale laufenden Abbau erwarten sollte.