Außerdem erscheint es denkbar, daß die starke Kopplung zwischen den verschiedenen Atomgruppen eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Anlagerung bewirkt. Es ist nämlich bekannt[11], daß langsame Elektronen mit großer Wahrscheinlichkeit einzelne Schwingungsquanten anregen. Gelangt daher ein genügend langsames Elektron in das Kraftfeld einer Atomgruppe mit Elektronenaffinität, so kann die Anregung der Schwingung zur Anlagerung des Elektrons führen, indem nämlich seine kinetische Energie in Schwingungsenergie übergeführt wird. Bei niedrigatomigen Molekülen und im Gaszustand wird wahrscheinlich meist der Prozeß nach Ablauf der Schwingungsperiode rückläufig und das Elektron wieder abdissoziieren, während bei großen Molekülen und in kondensierter Phase die Schwingungsenergie sofort an ferne Atomgruppen weitergegeben und somit die Rückläufigkeit des Prozesses unterbunden werden kann.

Wir sind bei unseren Ausführungen zunächst davon ausgegangen, daß das strahlenempfindliche Volumen in organischer Substanz eingebettet ist, wie dies bei den im Chromosomenfaden befindlichen Genen der Fall ist. Auch in kondensiertem Wasser erscheint eine Erhöhung der Anlagerungswahrscheinlichkeit aus dem zuletzt angeführten Grund durchaus möglich zu sein. Jedoch liegen, soweit uns bekannt, Untersuchungen von wässerigen Lösungen mit Viren oder Phagen hinreichender Kleinheit nicht vor und der Schluß auf einen anomalen niedrigen Wert des wirksamen Durchmessers der Ionisierungssäule erscheint hier noch nicht unbedingt möglich.

[11] Vgl. H. Sponer, Molekülspektren, 1936.

Phototrop-isomere Diradikale als reagierende Zwischenstoffe photochemischer Reaktionen

Von Günther O. Schenck*

(Z. Naturforschg. **3b**, 59—60 [1948]; eingeg. am 30. März 1948)

Bei der durch fluoreszierende Farbstoffe wie Eosin photosensibilisierten Reaktion zwischen molekularem Sauerstoff und geeigneten Akzeptoren A beruht die Wirkung des Sensibilisators S auf die Reaktionsteilnehmer auf dem durch ein absorbiertes Lichtquant bewirkten Übergang von S_{norm} in ein *phototrop-isomeres* (paramagnetisches) *Diradikal* S^{rad}, das O_2 lose anlagert und auf A unter Rückkehr in S_{norm} und damit verbundener Energieabgabe überträgt[1].

Wie nach diesem Ergebnis zu erwarten war, spielen auch bei vielen anderen photochemischen Reaktionen ähnlich entstandene Diradikale eine wesentliche Rolle. Da eine besondere Bereitschaft zur Dunkelreaktion mit O_2 für Radikale charakteristisch ist, wird man in allen Fällen photochemischer Reaktionen, die durch O_2 gestört werden oder mit O_2 erfolgen, prüfen müssen, ob nicht die beobachteten Erscheinungen auf durch die absorbierten Lichtquanten erzeugte Radikale bzw. phototrop-isomere Diradikale zurückzuführen sind. In diese Richtung weisen z. B. die photochemischen Reaktionen des Benzaldehyds und von Furanen in Abwesenheit und in Gegenwart von O_2, die bekannten photochemischen Umwandlungen von Verbindungen mit Carbonylgruppen wie Benzophenon, Aceton, Phenanthrenchinon usw., sowie von vielen anderen Substanzen mit C=, N=, O=, S= -Doppelbindungen.

$$\begin{array}{lll} \rightarrow S_{norm} + h\nu & \longrightarrow & S^{rad} \\ S^{rad} + O_2 & \longrightarrow & S^{rad}..O_2 \\ S^{rad}..O_2 + A & \longrightarrow & AO_2 + S_{norm} \end{array}$$

Ein Vergleich der sensibilisierten und unsensibilisierten Autoxydation des Benzaldehyds ergab, daß der im Normalzustand zur Dunkelreaktion mit O_2 nicht befähigte Benzaldehyd durch Vermittlung eines radikalischen Überträgers ein Additionsprodukt Benzaldehyd-O_2 bildet, aus dem in seinen weiteren, mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd (evtl. z. Tl. über Benzopersäure) zu 2 Molekülen Benzoesäure führenden Reaktionen *kein* zur Fortführung der Autoxydationskette befähigtes Glied entsteht. Kehrt der Überträger nach Abgabe von O_2 an Benzaldehyd in den ursprünglichen Radikalzustand zurück, so findet erneute Sauerstoffübertragung statt, d. h. es liegt eine Kettenreaktion vor. Während das aus Eosin durch 1 Lichtquant entstehende phototrop-isomere Diradikal jeweils nur zu einer einmaligen O_2-Übertragung (Quantenausbeute der O_2-Aufnahme $\leqq 1$) befähigt ist, geht Benzaldehyd in Abwesenheit des Sensibilisators durch Absorption eines Lichtquants in ein wesentlich stabileres Radikal (Diradikal) über, das ähnlich wie Triphenylmethyl[2] zu einer so lange wiederholten Übertragung von O_2 imstande ist, bis es in einer Abfangreaktion irreversibel verändert wird. So ergibt sich für die durch Licht gestartete Autoxydation des Benzaldehyds folgender wahrscheinlicher Chemismus, der nach dem photochemischen Primärakt der von Wittig aus Vorstellungen von Moureu und Dufraisse entwickelten Moladduktttheorie[3] weitgehend entspricht.

$$\begin{array}{lll} C_6H_5CHO_{norm} + h\nu & \longrightarrow & C_6H_5CHO^{rad} \\ \rightarrow C_6H_5CHO^{rad} + O_2 & \longrightarrow & C_6H_5CHO^{rad}..O_2 \\ C_6H_5CHO^{rad}..O_2 + C_6H_5CHO_{norm} & \longrightarrow & C_6H_5CHO_{norm}O_2 + C_6H_5CHO^{rad} \\ C_6H_5CHO_{norm}O_2 + C_6H_5CHO_{norm} & \longrightarrow & 2\,C_6H_5CO_2H \end{array}$$

* Z. Zt. Heidelberg; nach Versuchen, die ich 1940 bis 1945 im Chem. Inst. d. Universität Halle (Saale) durchführte.

[1] G. O. Schenck, Naturwiss., im Druck; vorl. Mitt. für FIAT-Review „Präparative org. Chemie II", Sept. 1946.

[2] K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. **504**, 162 [1933].

[3] G. Wittig u. W. Lange, Liebigs Ann. Chem. **536**, 266 [1939]; G. Wittig u. G. Pieper, Liebigs Ann. Chem. **546**, 142 [1941].

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.

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.

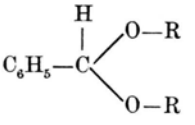
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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.

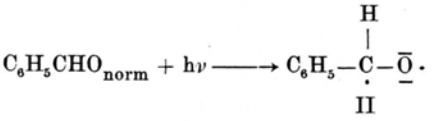
Auch bei Furanen (Furan, 2-Methylfuran, 2.5-Dimethylfuran) fand ich in ihren Eigenschaften völlig verschiedene Sauerstoffadditionsprodukte $Fur_{norm}\ O_2$ und $Fur^{rad}..O_2$, die nicht ineinander übergeführt werden konnten.

Wie weit bei Benzaldehyd Benzoylradikale, wie neuerdings von G. Wittig[4] angenommen, als Glieder der Autoxydationskette in Betracht kommen, ist in meinen Versuchen nicht entschieden. Die Untersuchungen von Wittig[5] und Mitarbeitern haben aber ergeben, daß beim Kettenabbruch durch chemische Verknüpfung von Kettengliedern mit Inhibitoren die noch unveränderte *Benzaldehydgruppierung* in der Acetalform I vorgefunden werden kann.

Für die verhältnismäßig hohe Stabilität und zugleich für die Formulierung des aus Benzaldehyd durch Belichtung entstehenden, auch nach neueren spektrochemischen Arbeiten von G. N. Lewis[6] und Mitarbeitern anzunehmenden Diradikals II spricht dessen noch in verdünnter alkoholischer Lösung unter gleichzeitiger Dehydrierung des Lösungsmittels erfolgende Dimerisierung zu Hydrobenzoin[7].



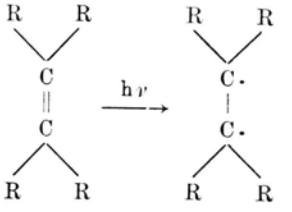
I



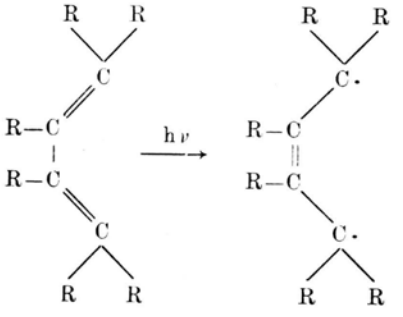
II

In völlig analoger Weise entstehen z. B. aus Benzophenon[7] und aus Aceton[8] die entsprechenden Pinakone, aus Benzophenon in Toluol Benzpinakon und Dibenzyl[9]. In gleicher Weise wirken viele fluoreszierende Farbstoffe bei Belichtung dehydrierend und gehen dabei in Leukoverbindungen über.

Die aus Verbindungen mit Doppelbindungen durch Belichtung entstehenden phototrop-isomeren Diradikale (z. B. III, IV) entsprechen in ihren Reaktionen (Umsetzung mit O_2, Aufnahme von H von H-Donatoren, Dimerisation, Polymerisation, Isomerisation, Anlagerung an Doppelbindungen) durchaus den normalen organischen Radikalen, von denen sie sich im wesentlichen nur durch ihre relativ kurze Lebensdauer unterscheiden, die mit der Möglichkeit einer unter Energieabgabe (z. B. Phosphoreszenz) erfolgenden Rückisomerisierung in die Grundsubstanz zusammenhängt. Ihre eigentümliche Elektronenanordnung führt zu Analogien mit Alkalimetallatomen und Halogenatomen.



III



IV

Für die photochemischen Reaktionen organischer Verbindungen ergibt sich eine natürliche Einteilung danach, ob im photochemischen Primärakt a) Radikale, b) phototrop-isomere Diradikale oder c) andersartige Zwischenstoffe gebildet werden. Soweit Radikale bzw. phototrop-isomere Diradikale auftreten, werden damit Inhibitorwirkungen, Fluoreszenzlöschung und Sensibilisation auf chemische Reaktionen zurückgeführt. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, den häufig verwendeten Begriff „rein physikalischer" Inhibitor- und Sensibilisator-Wirkungen exakt zu definieren, damit, wenn hier nicht die Trennung „physikalisch" und „chemisch" überhaupt ihren Sinn verliert, geklärt werden kann, ob nicht alle diese Phänomene „rein chemisch" zu deuten sind.

Ausführliche Mitteilungen erfolgen an anderer Stelle.

[4] G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. **558**, 201 [1947].

[5] G. Wittig u. K. Henkel, Liebigs Ann. Chem. **542**, 130 [1939]; G. Wittig u. W. Gauß, Chem. Ber. **80**, 363 [1947].

[6] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; **67**, 994 [1945]; G. N. Lewis u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1232 [1945].

[7] G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1530 [1901].

[8] G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1280 [1911].

[9] G. Ciamician u. P. Silber, Atti. R. Accad. Lincei, Rend. [5] **19**, 645 [1910].

Reproduktionen mittels Wasserstoffperoxyds

Von Pius-Michael Kretschmer*

(Z. Naturforschg. **3b**, 60—61 [1948]; eingeg. am 27. Oktober 1947)

Bei meinen Untersuchungen über die photographischen Wirkungen des Wasserstoffperoxyds habe ich unter anderem folgenden Effekt gefunden:

Über einer bunten Abbildung (z. B. der in Abb. 1[1] etwas verkleinert und schwarz-weiß wiedergegebenen, farbigen Postkartendarstellung eines Blütenstraußes) wurde ein Glaszylinder mit einem Boden

* (16) Seeheim (Bergstraße), Ludwigstr. 17.

[1] Abb. 1 u. 2 s. Tafel S. 48b.