

# Probleme präparativer Photochemie

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Rein photochemische Reaktionen können, innerhalb der hier gezeigten Möglichkeiten, einen Platz unter den präparativen Methoden des organischen Chemikers erlangen. Besondere Bedeutung besitzen die über phototrop-isomere Diradikale verlaufenden Reaktionen und unter diesen die als Zwischenreaktionskatalysen aufgeklärten mannigfaltigen photosensibilisierten Umsetzungen mit  $O_2$ .

## A. Allgemeine Probleme angewandter Photochemie\*)

Probleme der angewandten Photochemie ergeben sich überall dort, wo durch Lichtstrahlung im Bereich des Sichtbaren oder Ultravioletten chemische Wirkungen hervorgerufen werden sollen. Außer in Photographie und Reproduktionstechnik macht man auch in zahlreichen anderen Fällen von chemischen Lichtwirkungen praktischen Gebrauch, z. B. in der Rachitisprophylaxe oder bei der Luftentkeimung.

Für den Chemiker, der photochemische Reaktionen präparativ im Laboratorium oder in der Technik ausführen will, ergeben sich besondere Probleme. Dies gilt vor allem bei rein photochemischen Reaktionen.

Photochemische Reaktionen verlaufen nur im Idealfalle so, daß pro absorbiertem Lichtquant  $h\nu$  gerade eine Molekel chemisch umgewandelt wird (*Einstinsches Äquivalenzpostulat*). Es ist dann die

$$\text{Quantenausbeute } \varphi = \frac{\text{Anzahl umgesetzter Moleküle}}{\text{Anzahl absorbiertener Quanten}} = 1$$

Ist  $\varphi$  größer als 1, so stehen die photochemischen Primärprodukte meistens am Anfang exotherm verlaufender Atom- bzw. Radikal-Kettenreaktionen. Hierher gehören die Verfahren der Photo-Halogenierung und -Sulfochlorierung, die bisher als einzige photochemische Reaktionen auch großtechnisch ausgeübt werden. Ferner gehören dazu manche Polymerisations- und Oxydationsprozesse, z. B. auch die durch ultraviolette Strahlen bewirkte Leinol-trocknung.

Die mittlere Länge solcher Reaktionsketten ist durch  $\varphi$  gegeben. Umgekehrt können wir aber auch sagen, eine photochemische Reaktion mit der Quantenausbeute  $\varphi = 100$  ist nur zu 1%, oder mit  $\varphi = 500$  nur zu 0,2% eine photochemische Reaktion.

Rein photochemische Reaktionen haben wir also nur dann vor uns, wenn  $\varphi \leq 1$  ist. Man konnte dann  $1/\varphi$  als den für die Reaktion benötigten Quantenaufwand bezeichnen. Eine Reaktion dieser Art kennen wir in der auch technisch wichtigen, von Adolf Windaus und Mitarbeitern gefundenen Synthese der D-Vitamine durch UV-Bestrahlung von Ergosterin und von 7-Dehydrocholesterin.

Vor allem gehört hierher die Photosynthese aus Kohlendioxid und Wasser in den grünen Pflanzen, deren Umsatz auf unserem Planeten den aller anderen chemischen Reaktionen und technischen Prozesse weit übertrifft. Man kann daher mit Recht erwarten, daß auch sonst photochemische Reaktionen in Wissenschaft und Technik eine besondere Rolle spielen. Diese Erwartung wird aber sehr enttäuscht, wenn man den so geringen Anteil photochemischer Reaktionen am Stoff der Lehrbücher der Chemie und auch der physikalischen Chemie wie der Sammlungen bewährter präparativer Arbeitsvorschriften feststellt.

\*) Auszugsweise vorgetragen auf der 2. Hanauer UV-Tagung am 31. 8. 51. vgl. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, III. Aufl., 1. Bd. S. 762. Apparate f. „Lichtreaktionen“ v. G. O. Schenck.

In der Spezial-Literatur finden wir photochemische Reaktionen in großer Zahl und Mannigfaltigkeit, die zum Teil sehr überraschend verlaufen, aber oft schon durch die Lange der benötigten Zeit den Charakter von Laboratoriumskuriositäten tragen. Z. B. setzten G. Ciamician<sup>1)</sup> und P. Silber jeweils 5 g Brenzschleimsäure in 100 cm<sup>3</sup> Wasser in einem 2,5 l-Kolben unter Sauerstoff 5 Monate in die Sonne, um jeweils etwa 2–3 g der schwer zugänglichen Malein-aldehydsäure zu erhalten. Oder es erhielten die gleichen Autoren<sup>2)</sup> nach 5 monatiger Sonnenbestrahlung (vom 14. Juni bis 1. Jan. 1912) von 1200 cm<sup>3</sup> Methyl-athylketon in 2400 cm<sup>3</sup> Äthanol schließlich 24 g einer noch unreinen Fraktion von Dimethyl-acetonylacetone, obwohl die Lösung zwecks besserer Lichtausnutzung auf eine größere Anzahl von Glasrohren verteilt war.

Angesichts solcher wenig ermutigender Angaben muß vor allen anderen Überlegungen geprüft werden, wie weit überhaupt mit künstlichen Lichtquellen die für präparativ brauchbare Umsätze nötige Menge Lichtquanten geliefert werden kann. Über die Wahl der Strahlungsquelle entscheidet dann ihre Wirtschaftlichkeit im Bereich der benötigten Strahlung zusammen mit Betriebssicherheit und einfacher Wartung.

Glühlampen größerer Starke liefern im Sichtbaren ein kontinuierliches Spektrum, das den für Chlorierungen wichtigen kurzwelligen Bezirk gerade noch erreicht. Zweckmaßiger sind meistens Quecksilber-Dampflampen, und für den chemisch besonders wissamen UV-Bereich Quarzquecksilberlampen. Auf die noch im Fluß befindliche Entwicklung der Hg-Niederdrucklampen und der Leuchtröhren, deren Emissionspektrum durch Variation des fluoreszierenden Leuchtstoffes verändert werden kann, kann ich nur hinweisen<sup>3)</sup>.

Für praktische Zwecke interessiert nun die Zeit  $t_{N\hbar\nu}$  in Stunden, die eine Strahlungsquelle zur Lieferung von

$$N\hbar\nu = 6,06 \cdot 10^{23} = 1 \text{ Mol Quanten} = \text{„1 Einstein“}$$

benötigt, bzw. deren reziproker Wert  $1/t_{N\hbar\nu}$ , der Quantenstrom, der angibt, wieviele „Mole“ Quanten pro Stunde von dem Strahler ausgestrahlt werden. Zur Berechnung dient die Formel

$$t_{N\hbar\nu} = \frac{33400}{\text{Strahlungsfluß in Watt} \times \text{Wellenlänge in } \mu} \text{ Stunden}$$

Z. B. beträgt nach Angaben der Quarzlampengesellschaft (Tabelle 1) der Strahlungsfluß 366 m $\mu$  der Quarz-quecksilber-Dampflampe S 700 22 Watt. Für die Lieferung von 1 Mol Quanten dieser Wellenlänge werden demnach  $t_{N\hbar\nu} = 4,15$  h benötigt, bzw. dieser Strahler liefert  $1/4,15 = 0,24$  Mole Quanten dieser Wellenlänge pro Stunde.

Für die Strahlung im sichtbaren Bereich wird von den Firmen meistens nicht der Strahlungsfluß in Watt, sondern nur als Einheit der Beleuchtungstechnik der Lichtstrom in Lumen (lm) angegeben. Einem Lichtstrom von 10000 Lumen der Wellenlänge 550 m $\mu$  (Maximum der Hellempfindlichkeit des Auges) entspricht ein Strahlungsfluß von 16,4 Watt. Dies ist das „mechanische Lichtäquivalent“. Da die Hellempfindlichkeit des Auges mit der Wellenlänge variiert – z. B. entsprechen 10000 Lumen der Wellenlänge 500 m $\mu$  etwa 51 Watt, oder 10000 Lumen 450 m $\mu$  etwa 430 Watt! –, so können Rückschlüsse aus dem Lichtstrom auf den Quantenstrom, ohne mindestens die Kenntnis der relativen spektralen Energieverteilung, nicht gezogen werden. Bei den für photo-

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1558, insbes. 1563 [1913].

<sup>2)</sup> Ebenda 46, 1540 [1912].

<sup>3)</sup> Angaben über weitere Strahler: „Ultraviolette Strahlen“ von A. E. Meyer u. E. O. Seitz, W. de Gruyter, Berlin 1949.

chemische Zwecke besonders geeigneten Quecksilber-Dampflampen werden jedoch ca. 98% des gesamten Lichtstromes von den Linien 546 m $\mu$  und 577/9 m $\mu$  zu annähernd gleichen Teilen geliefert. Hier kann für einen Lichtstrom von 10000 Lumen in brauchbarer Annäherung ein Strahlungsfluß von 8,3 Watt<sub>546</sub> (0,136 N<sub>Hg546</sub> pro Stunde) + 7,3 Watt<sub>577/9</sub> (0,126 N<sub>Hg577/9</sub> pro h) gesetzt werden. Bei Quecksilber-Dampflampen entspricht demnach einem Lichtstrom von 10000 Lumen ein Quantenstrom von etwa 0,26 Mol Quanten/h für den reinen Lichtanteil. Zugleich finden sich aber noch in dem für Photochlorierung und Sulfochlorierung wichtigen kurzweligen Teil des sichtbaren Spektrums zwei relativ intensive Linien bei 436 und 405 m $\mu$ , deren Strahlungsfluß aus dem Lichtstrom nicht errechnet oder geschätzt werden kann. Je nach Konstruktion und Arbeitsbedingungen der Quecksilberdampflampe kann bei 10000 Lumen ein Strahlungsfluß von etwa 6–12 Watt dieser beiden Linien (nähere Angaben meistens vom Hersteller erhältlich) erwartet werden.

Typenbezeichnung	S 100 <sup>2)</sup>	S 300 <sup>2)</sup>	S 700 <sup>2)</sup>	HQA 500 <sup>3)</sup>	HgH 1000 <sup>3)</sup>	HgH 2000 <sup>3)</sup>	Glühlampe
Leistungsaufn. (incl. Vorschaltgerät)							
Watt .....	300	300	720	130	280	475	500
Leistungsaufn. des Brenners, Watt .	100	240	640	120	265	450	500
Lichtstrom im ....	3680	6800	22000	5000	10000	20000	8740
Strahlungsfluß 366 Watt.....	4	7,7	22	—			
Quantenstrom 546 bis 577 N <sub>Hv</sub> /h ..	0,096	0,178	0,576	0,131	0,262	0,524	0,23 <sup>4)</sup>
tN <sub>Hv</sub> 546–577 h	10,4	5,62	1,73	7,64	3,82	1,91	4,35 <sup>4)</sup>
Quantenstrom 405 bis 436 N <sub>Hv</sub> /h ...	0,043	0,098	0,295	0,04	0,08	0,16	
tN <sub>Hv</sub> 405–436 h ..	24,8	10,2	3,39	25	12,5	6,25	
Quantenstrom N <sub>Hv</sub> /h 366 .....	0,044	0,083	0,241				
tN <sub>Hv</sub> 366 h .....	24,9	13,15	4,15				
Quantenstrom N <sub>Hv</sub> 248–313/h .		0,146	0,397				
tN <sub>Hv</sub> 248–313 h .		6,85	2,52				
Gesamtänge mm (Großmaße)	130	240	320	170	305		
Außendurchmesser mm (Großmaße)	12,5	16	32	91	51	57	
Abzuführende Wärme <sup>5)</sup> kcal/h .	86	207	550	103	228	387	440
Kuhlwasser von 14 auf 16° 1/h ....	43	104	225	52	114	194	220
Preis ohne Vorschaltgerät (incl. Leuchtmittelsteuer) DM <sup>6)</sup>	80,—	145,—	256,—	23,50	39,—	59,—	
Ersatz Ersatz 109,—							
192,—							

<sup>1)</sup> Sämtliche Daten nach Angaben der Hersteller oder aus solchen errechnet.

<sup>2)</sup> Quarz-Hg-Hochdrucklampen, Hersteller Quarzlampen G.m.b.H. Hanau.

<sup>3)</sup> Hg-Hochdrucklampen mit Glasaußenkolben, Hersteller Osram G.m.b.H. Berlin. Praktisch übereinstimmende, etwas anders bezeichnete Typen liefert Deutsche Philips-G.m.b.H., Hamburg.

<sup>4)</sup> Schätzung, da in gleicher Weise wie bei Hg-Lampen aus Lichtstrom umgerechnet.

<sup>5)</sup> Bezogen auf Leistungsaufnahme des Brenners.

<sup>6)</sup> Anfang 1951.

Tabelle 1  
Vergleichsdaten einiger technischer Strahler<sup>1)</sup>

in m $\mu$	S 100	S 300	S 700
248	11	9	11
254	8	37	26
265	25	24	25
270	4	4	4
280	12	10	12
289	6	6	6
297	17	16	16
302	33	32	34
313	65	81	74
334	8	7	7
366	100	100	100
405–8	33	43	44
436	54	61	65

Tabelle 2  
Relative spektrale Energieverteilung der Quarz-Hg-Hochdrucklampen von Tabelle 1

An Hand des in Tabelle 1 angegebenen Strahlungsfluxes 366 m können für jede Linie Strahlungsfluß und Quantenstrom errechnet werden.

Die Entfernung der oft störenden Lampenwärme (s. Tabelle 1) fordert eine Kühlung. Hierzu kann bei kleineren Apparaturen zwischen Strahlungsquelle und Reaktionsgut eine von Wasser oder Druckluft durchströmte Kühlschicht vorgesehen werden. Bei größeren Anlagen kühlst man zur Entfernung von Lampenwärme und oft beträchtlicher Reaktionswärme das Reaktionsgut direkt, z. B. durch Umpumpen durch ein Kühlersystem. Zugleich muß bei Quecksilber-Dampflampen im Hinblick auf Leistung und Lebensdauer besonders darauf geachtet werden, daß die vom Hersteller vorgesehene Arbeitstemperatur eingehalten wird. Übersteigt der am Strahler gemessene Spannungsabfall den vorgeschriebenen Wert, so muß mit Druckluft, wie z. B. bei der Tauchlampe S 700 vorgesehen, gekühlt werden. Abreißen des Bogens nach kurzem Betrieb weist auf mangelnde Druckluftkühlung hin! Umgekehrt kann eine Hg-Dampflampe aber auch nicht direkt in das Reaktionsgut oder in eine Kuhlflüssigkeit eingetaucht werden, weil zu starke Kühlung die Leistung der Lampe auf ein Minimum senkt, und zugleich die Lebensdauer der Lampe stark vermindert wird.

Nach Tabelle 1 liefert z. B. der Heraeus-Quarzbrenner S 700 in 4,15 h 1 Mol Lichtquanten der Wellenlänge 366 m $\mu$ , die Osram-Quecksilber-Dampflampe HgH 2000 liefert in knapp 2 h 1 Mol Quanten der Linien 546 und 577/9 m $\mu$  (zusammenaddiert!). Aber selbst die schwächsten in Tabelle 1 aufgeführten Brenner liefern einen Quantenstrom verschiedener Linien, der für kleine präparative Ansätze ausreichen kann. Daher interessiert es, die Kosten der Bestrahlung für 1 Mol Quanten festzustellen.

Wie Tabelle 3 zeigt, sind die Kosten der Bestrahlung nicht allzu hoch, wenn man z. B. mit dem Preis eines hypothetischen Spezialreagenses vom Molekulargewicht 100 vergleicht, das die gleichen Umsetzungen wie Start von Radikalkettenreaktionen liefert. Mit dem Quarzbrenner S 700 kämen wir so für die Linie 366 m $\mu$  zu einem Preis von 0,771 DM pro Mol bzw. zu einem Vergleichspris von DM 7,71 pro kg. Gemessen an den Feinchemikalienpreisen sind also selbst die hochwirksamen ultravioletten Quanten nicht teuer.

Andererseits sieht man aber auch, daß ein solcher Preis im Falle rein photochemischer technischer Prozesse nur von sehr wertvollen Produkten, wie z. B. den D-Vitaminen, getragen werden kann. Dagegen fallen bei Radikalkettenreaktionen, wie der Photohalogenierung und Sulfochlorierung mit praktisch erreichten Quantenausbeuten zwischen 100 und 1000, die Kosten der Bestrahlung kaum mehr ins Gewicht. Z. B. stellen sich die reinen Bestrahlungskosten für die Herstellung von 1000 kg Mersol nur auf etwa 2–12 DM.

	S 300	S 700	HgH 1000	HgH 2000
Kosten für elektrische Arbeit <sup>1)</sup> /h DM .....	0,024	0,0576	0,0224	0,038
Lampenamortisation/h DM .....	0,0727	0,128	0,0195	0,0295
Stundenbetriebskosten gesamt DM .....	0,0967	0,1856	0,0419	0,0675
Kosten für N <sub>Hv</sub> 546/577 DM .....	0,544	0,321	0,16	0,129
Kosten für N <sub>Hv</sub> 405/436 DM .....	0,986	0,629	0,524	0,422
Kosten für N <sub>Hv</sub> 366 DM .....	1,272	0,771		
Kosten für N <sub>Hv</sub> 265/313 DM .....	0,815	0,553		

<sup>1)</sup> 1 kWh = 0,08 DM

Tabelle 3. Die Kosten der Bestrahlung

Da der Umsatz photochemischer Reaktionen durch den selbst bei leistungsfähigen Strahlern relativ schwachen, aber wertvollen Quantenstrom bestimmt wird, muß dieser voll ausgenutzt werden. Dies gelingt, indem man die gesamte Strahlungsquelle mit der absorbierenden Substanz in mindestens der für 99% Absorption der jeweils wirksamen Quanten ausreichenden Schichtdicke umgibt. Man taucht die meist stabförmige Strahlungsquelle in einem einseitig geschlossenen Zylinder aus Quarz, Uviolglas oder Glas in die Reaktionsflüssigkeit oder das Reaktionsgas ein oder verwendet Ringmantelgefäß, die den Strahler konzentrisch umgeben. Dabei muß durch Röhren, Schütteln oder Strömenlassen die zur optimalen Quantenausbeute erforderliche Zusammensetzung des photochemischen Reaktionsbereichs aufrecht erhalten werden. Oft wird erst nach einer Induktionsperiode die volle Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Sie fällt aber häufig lange vor Beendigung der Reaktion infolge konkurrierender Neben-Reaktionen oder durch Bildung Licht-absorbierender Verunreinigungen stark ab. Dann führt man die Umsetzung zweckmäßig nicht weiter als bis zum beginnenden Abfall der Quantenausbeute und leitet das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial nach einer Reinigung in den Prozeß zurück. Dabei muß jeweils entschieden werden, ob im kontinuierlichen oder im Chargen-Verfahren vorteilhafter gearbeitet wird.

Für die Absorption der Quanten gilt das *Lambert-Beersche Gesetz*, das in der *Bunsenschen Formulierung* besagt, daß die Einstrahlung  $I_0$  in der Schicht  $d$  (in cm) einer c-molaren Substanz oder Lösung, nach Maßgabe des für die betreffende Wellenlänge und Substanz charakteristischen molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ , auf den durch den Faktor  $10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$  gegebenen Bruchteil geschwacht wird. Es ist dann die noch durchgehende Strahlung  $I_D = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ . Ist also das Produkt  $\epsilon \cdot c \cdot d = 1$ , so wird das eingestrahlte Licht auf  $1/10$ , bei  $\epsilon \cdot c \cdot d = 2$  auf  $1/100$  geschwächt, bzw. werden im ersten Falle 90% und im zweiten Falle 99% der eingestrahlten Quanten absorbiert. Demnach findet die photochemische Reaktion in der Schichtdicke, für die  $\epsilon \cdot c \cdot d = 2$  ist, zu 99%, d. h. praktisch vollständig statt, und 2/ gibt diese Schicht in cm für eine  $c = 1$ -molare Substanz an.

99% der photochemischen Primärreaktionen finden daher bei einer Einstrahlungsfläche  $F$  (in  $\text{cm}^2$ ) in dem durch  $\frac{2F}{\epsilon \cdot c}$   $\text{cm}^3$  gegebenen photochemischen Reaktionsbereich statt.

Wie die folgenden Überlegungen zeigen, ist aber mit der vollständigen Absorption der wirksamen Quanten noch nicht die Gewähr für deren optimale Ausnutzung gegeben. Nach *Bunsen* und *Roscoe* ist die Menge photochemisch umgesetzter Substanz proportional dem Produkt von Zeit  $\times$  Strahlungsfluß. Dies ist eine Grundvoraussetzung für photochemische Aktinometer, die besagt, die Quantenausbeute sei unabhängig vom Strahlungsfluß  $I$ .

Indessen werden häufig Abweichungen hiervon gefunden. Sie sind vor allem zu erwarten, wenn die photochemischen Primärprodukte oder gleichartige Glieder von Reaktionsketten miteinander reagieren können, oder wenn Anfangs- oder Zwischenglieder von Reaktionsketten durch Verunreinigungen, wie z. B. sehr oft  $O_2$  oder die Gefäßwand, zerstört werden.

Ist z. B. im Falle von Photo-Chlorierungs- und Sulfochlorierungsreaktionen der Umsatz proportional der Konzentration an Chlor-Atomen, so gilt für deren photochemische Bildung die Beziehung (a) und für deren Rekombination zu Chlor-Molekülen (b), so daß (wenn (a) = (b)) nach (c) die Kon-

zentration an Chlor-Atomen proportional der Quadratwurzel des von der Einheit des photochemischen Reaktionsbereichs aufgenommenen Quantenstromes ist. Daher unterscheidet man praktisch zwei mögliche Typenphotochemischer Reaktionen.

- 1) Der Umsatz ist direkt proportional I.
- 2) Der Umsatz ist (häufig bei Radikalkettenreaktionen) proportional  $\sqrt{I}$ ; während der sinngemäß umgekehrte Fall, der Umsatz sei proportional  $I^2$ , vorläufig noch keine Bedeutung besitzt.

Während nun bei solchen photochemischen Reaktionen, bei denen der Umsatz direkt proportional I ist (Fall 1), die Dimensionen des photochemischen Reaktionsbereichs in weiten Grenzen beliebig sind, muß in den Fällen, in denen der Umsatz proportional  $\sqrt{I}$  gefunden wird, ein möglichst großer Reaktionsbereich angestrebt werden. Angenähert kann nämlich in einem solchen Falle der zweiten Art eine Steigerung des Umsatzes z. B. auf das  $\sqrt{2}$ -fache erzielt werden, entweder (bei sonst unveränderten Dimensionen) durch Verdoppelung des Strahlungsflusses oder (!) (bei unverändertem Strahlungsfluß) durch Verdoppelung des Durchmessers des Einstrahlungszyinders<sup>4)</sup>; hier wird nämlich der von der Einheit des photochemischen Reaktionsbereichs aufgenommene Quantenstrom halbiert und zugleich der photochemische Reaktionsbereich verdoppelt: der Umsatz steigt auf  $2 \cdot \sqrt{1/2}$ , also auf das  $\sqrt{2}$ -fache.

Auch durch Verkleinern der Konzentration der absorbierenden Substanzen läßt sich der photochemische Reaktionsbereich vergrößern; dies kann jedoch nur so lange im gewünschten Sinne den Umsatz steigern, als die Konzentrationsminderung nicht die Kettenlänge der Dunkelreaktion herabsetzt.

Eine Steigerung der Temperatur kann den Umsatz gleichfalls erhöhen; die Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen liegen jedoch meistens nahe bei 1 je 10°. Während der photochemische Primarkt weitgehend temperaturunabhängig ist, werden im wesentlichen die Sekundärreaktionen durch Wärme beschleunigt. Dies kann praktisch z. B. auch bedeuten, daß bei konkurrierenden Reaktionen, wie Sulfochlorierung/Chlorierung, die eine oder andere zur Hauptreaktion werden kann.

Bei sämtlichen Reaktionstypen wirkt sich eine Vergrößerung der Einstrahlungsfläche insofern günstig aus, als die jeweils zur Erneuerung der durchstrahlten Schicht benötigte Strömungsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Abführung der oft beträchtlichen Lampenwärme erleichtert wird. Daher kann man im allgemeinen für die präparative und technische photochemische Apparatur folgende Gesichtspunkte festhalten:

1. Strahler vom Reaktionsgut umgeben (Tauchlampen, Ringmantelgefäß), Verhältnis von Einstrahlungsfläche zum Quantenstrom möglichst groß, daher Durchmesser des Einstrahlungszyinders und (bei gleichem Quantenstrom) Länge z. B. des Bogens möglichst groß: z. B. auch Leuchtröhren mit starkem Violettanteil für Sulfochlorierung

2. Glasrohre sind bis etwa 350 mμ herab brauchbar, in weiteren Dimensionen und billiger erhältlich als Quarzrohre und können bei Chlorierung und Sulfochlorierung wirtschaftlicher sein. Unterhalb 350 mμ Einstrahlungszyylinder aus Quarz.

3. Bei festen oder pulverförmigen oder fast undurchsichtigen Substanzen ist die jeweils durch feinste Verteilung erzielbare Gesamtobерfläche zu bestrahlen.

4. Da zur Erzielung günstiger Raum-Zeit-Ausbeuten ein möglichst starker Quantenstrom je Einheit des Reaktionsraumes angestrebt wird, muß wegen dieses Widerspruches zu 1. der jeweils günstigste Kompromiß gesucht werden.

<sup>4)</sup> In der mir zugänglichen Literatur und in den Fiat- und Biosberichten über die Sulfochlorierung in Deutschland bis 1945 fand ich keinen Hinweis auf diese praktisch wichtige Beziehung.

## B. Beispiele präparativ gangbarer, rein photochemischer Reaktionen

## I. Theoretische Grundlagen

Die Beispiele mögen zeigen, daß rein photochemische Reaktionen durchaus einen Platz unter den präparativen Laboratoriumsmethoden erlangen können. Sie sind jedoch nicht nur wegen methodischer Einzelheiten ausgewählt, sondern sollen noch ein wichtiges, bisher verhältnismäßig wenig beachtetes Prinzip photochemischer und photosensibilisierter Reaktionen organischer Substanzen erkennen lassen, mit dem wir uns<sup>5)</sup> in den letzten Jahren eingehend beschäftigt haben. Dies ist die Bildung phototropisomerer Diradikale als reagierender Zwischenstoffe zahlreicher photochemischer<sup>6)</sup> und photosensibilisierter<sup>7), 8)</sup> Reaktionen. Diese Darstellung beschränkt sich daher auf die in meinem Arbeitskreis studierten Reaktionen.

Geschildert seien die von mir entwickelten theoretischen Vorstellungen<sup>9)</sup>, deren eingehende Begründung hier der Raumangest nicht zuläßt, an Hand der in so vieler Hinsicht interessanten Photosynthese des Askaridols<sup>10)</sup>. Diese gelang auf Grund meiner Hypothese von der Photobiosynthese des Askaridols (I) in *Chenopodium anthelminticum*. Sie wurde als eine durch Chlorophyll im Sonnenlicht bewirkte Zusammenlagerung von  $\alpha$ -Terpinen (II) und O<sub>2</sub> gedacht. Sie ist *in vitro* z. B. in folgender Weise möglich:

In einem gläsernen 10 l-Rundkolben werden 5 l einer 1 proz.  $\alpha$ -Terpinen-Lösung in Alkohol mit 100–200 g Spinat- oder Brennesselblättern versetzt, und die Lösung, die sich bald grün färbt, mit  $O_2$  überschichtet in die Sonne gestellt. 2–3 Juli-Sonntage bewirken die Bildung von mindestens etwa 10 g Askaridol. Dies ist also die erste Synthese eines Naturstoffes mittels Chlorophyll und Sonnenlicht.

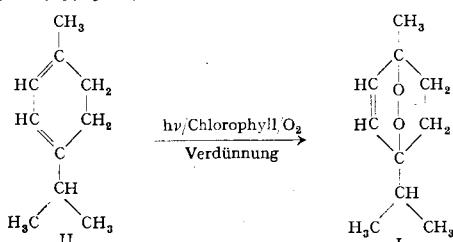


Bild I zeigt eine größere Versuchsanlage für photochemische Umsetzungen mit Sonnenlicht, wie z. B. die As-



Bild 1: Anlage für Sonnenbelichtung

<sup>5)</sup> An den im einzelnen noch nicht veröffentlichten Untersuchungen beteiligten sich in Halle a. d. S. 1940—1945: W. Dawydoff, W. Denk, R. Frese, H. J. Mertens; in Göttingen seit Mitte 1949: H. Eggert, G. Grebe, W. Hake, H. Heyke, H. J. Hasselmann, Hrch. Mertens, K. H. Meyer, W. Schänzer, G. A. Schmidt, H. Simonis, G. Stengel, E. A. Theiling, D. Willmund, H. Wirth, R. Wirtz, H. Wüst.

<sup>6)</sup> G. O. Schenck, Z. Naturforsch. 3b, 59 [1948].

<sup>7)</sup> G. O. Schenck, *Fiat-Berichte: Naturforsch. u. Medizin in Deutschland* 1939—1946, Präp. org. Chemie, S. 167 ff. [1948].  
<sup>8)</sup> G. O. Schenck, *Naturwiss.* 35, 28 [1948].

<sup>9)</sup> G. O. Schenck, Z. Elektrochem., 55, 505 [1951]; G. O. Schenck u. K. Kinkel, Naturwiss., 38, 355 [1951].  
<sup>10)</sup> a) G. O. Schenck, Habilitationsschrift, Halle 1943. b) G. O. Schenck u. K. Ziegler, Naturwiss., 32, 125 [1944]. c) G. O. Schenck, *ibid.*, 33, 10491.

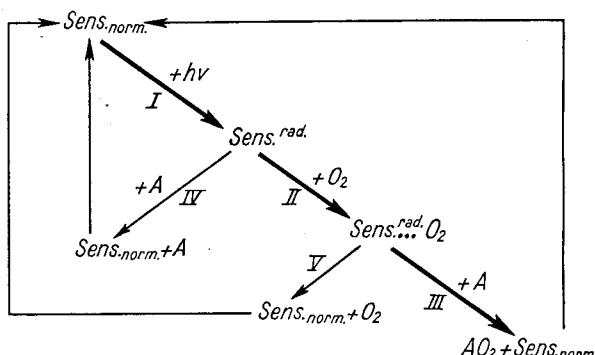
karidol-Synthese. Das synthetische Askaridol hat sich ja inzwischen bereits als Arzneimittel bewährt<sup>11)</sup>. 1 m<sup>2</sup> belichteter Fläche entspricht hier im Jahresergebnis mindestens etwa 1000 m<sup>2</sup> *Chenopodium*-Kultur in USA.

Die Sensibilisatorleistung des Chlorophylls bei der Askaridol-Synthese und die des Chlorophylls bei der Assimilation der Kohlensäure stehen nach unseren Untersuchungen dadurch in engstem Zusammenhang, daß die photochemischen Primärakte beider Reaktionen identisch sind<sup>12)</sup>. Wir fanden, daß hier die Wirkung des Photosensibilisators nicht auf eine reine Übertragung von Anregungsenergie auf einen der Reaktionsteilnehmer zurückgeht. Sie beruht vielmehr auf einer chemischen Reaktion des angeregten Sensibilisators mit einem Reaktionsteilnehmer. Photochemischer Primärakt ist hier der durch Aufnahme eines wirksamen Lichtquantes bewirkte Übergang des Sensibilisators im Grundzustand ( $Sens_{norm}$ ) in ein energiereicheres Isomeres ( $Sens^{rad}$ ) mit den chemischen Eigenschaften eines Diradikals. Auf Grund seiner Bildung habe ich letzteres als phototrop-isomeres Diradikal bezeichnet. Diese mit dem Sensibilisator im photochemischen wie auch im phosphoreszenzfähigen Anregungszustand identische Verbindung ( $Sens^{rad}$ ) greift dann in einer Dunkelreaktion in den Assimulationsprozeß wie auch in den Vorgang der Sauerstoff-Übertragung ein, aus dem sie als  $Sens_{norm}$  wieder zurückkehrt. Bei der Bildung von Askaridol bzw. der analogen Bildungsweise von Verbindungen  $AO_2$  aus Akzeptoren A (z. B. Monoolefine, Diolefine, Furane usw.) und  $O_2$  sind drei aufeinanderfolgende Schritte zu unterscheiden:

I. Der Sensibilisator im Grundzustand ( $\text{Sens}_{\text{norm}}$ ) geht durch Aufnahme eines Lichtquants  $h\nu$  in das phototrop-  
isomere Diradikal  $\text{Sens}^{\text{rad}}$  über.

II. Sens<sup>rad</sup> addiert O<sub>2</sub> zu einer labilen und eigentümlich reaktionsfähigen Verbindung Sens<sup>rad</sup> O<sub>2</sub>.

III.  $\text{Sens}^{\text{rad}} \text{O}_2$  setzt sich mit A um unter Bildung von  $\text{AO}_2$  und  $\text{Sens}_{\text{norm}}$ . Dabei wird Wärme frei, soweit nicht etwa die Bildung von  $\text{AO}_2$  endotherm ist.



Wie das Schema anschaulich macht, konkurrieren aber mit Reaktion II alle übrigen Prozesse (IV), die  $\text{Sens}^{\text{rad}}$  in  $\text{Sens}_{\text{norm}}$  (z. B. durch Strahlung, Löschvorgänge usw.) umwandeln. Ferner führen nicht alle gebildeten  $\text{Sens}^{\text{rad}} \text{O}_2$  nach Reaktion III zu  $\text{AO}_2$ , da mit III noch der exotherme Zerfall (V) von  $\text{Sens}^{\text{rad}} \text{O}_2$  zu  $\text{Sens}_{\text{norm}} + \text{O}_2$  in Konkurrenz steht. Unsere reaktionskinetischen Untersuchungen ergaben nun, daß unter den von uns bei der photosensibilisierten Autoxydation eingehaltenen Bedingungen praktisch nur zwei Prozesse zur Umwandlung von  $\text{Sens}^{\text{rad}}$  in  $\text{Sens}_{\text{norm}}$  führen: die Umsetzung II mit  $\text{O}_2$ , die nach III zu  $\text{AO}_2$  führen kann, und die nur inaktivierende Umsetzung

<sup>11)</sup> G. O. Schenck u. H. Schulze-Buschoff, Dtsch. med. Wschr. 73, 341 [1948]; R. Schubert, ebenda 73, 344 [1948].

<sup>12)</sup> G. O. Schenck, diese Ztschr. 61, 332 [1949].

IV mit A. Dementsprechend fanden wir folgende Beziehung<sup>9)</sup> gültig:

$$\frac{d[AO_2]}{dt} = \frac{J}{1 + \frac{k_{IV}[A]}{k_{II}[O_2]}} \cdot \frac{[A]}{[A] + \frac{k_V}{k_{III}}}$$

Bei unseren Messungen benutzten wir mit Vorteil eine für unsere photochemischen Zwecke umgebauten Warburg-Apparatur<sup>13)</sup> mit durchgezogener Leuchtstoffröhre, die 7 Reaktionsgefäß den gleichen ( $\pm 0,6\%$ ) Lichtstrom liefert. Wie Bild 2 erkennen läßt, kann die Leuchtröhre leicht gegen eine andere Strahlungsquelle, z. B. für Arbeiten mit ultravioletter Strahlung gegen eine Quarzquecksilber-Niederdrucklampe ausgetauscht werden.

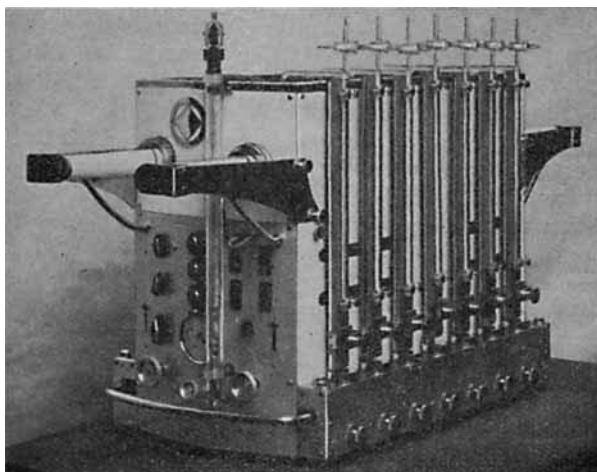


Bild 2. Warburg-Apparatur mit Beleuchtungseinrichtung

Für Messungen an kleinen präparativen Ansätzen ließen wir ein Ringmantelgefäß, das einen in einem Quarz- oder Glaszylinder fest angeordneten kleinen Quarzbrenner konzentrisch umgab, in einem Thermostaten so schütteln, daß der gesamte Strahlungsfluß stets in die Reaktionsflüssigkeit einstrahlte (Bild 3).

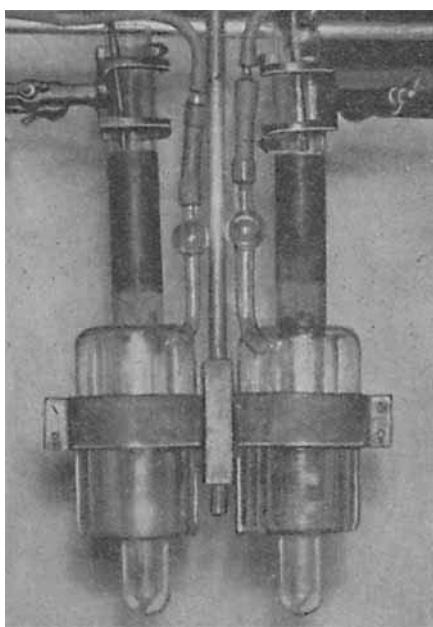
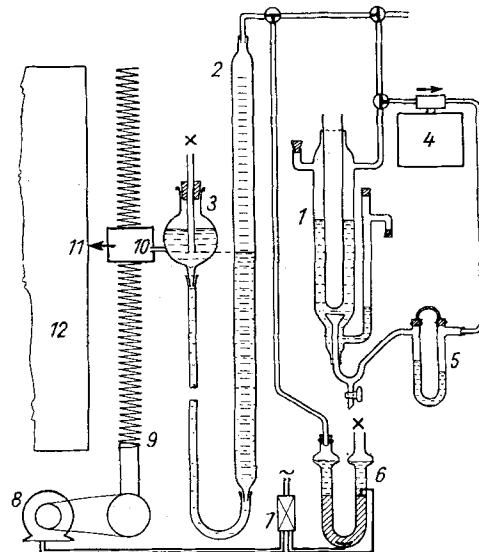


Bild 3. Ringmantel-Reaktionsgefäß

Für die Messung der  $O_2$ -Aufnahme entwickelten wir eine vielseitig verwendbare Methode zur automatischen Registrierung des Gasverbrauchs<sup>14)</sup>. Die durch das Schema (Bild 4) erläuterte Arbeitsweise liefert eine Kurve des zeitlichen Verlaufes der Sauerstoff-Aufnahme, indem der durch ein empfindliches Kontaktbarometer (6) gesteuerte Antrieb (8), z. B. über einen von der Spindel (9) geführten Wagen (10), Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit im Gasometer (2) und dem beweglichen Schenkel mit dem Niveaugefäß (3) einstellt. Gleichzeitig schreibt eine mit dem Wagen verbundene Barographenfeder dessen Höhe auf die mit Millimeterpapier bespannte Schreibtrommel eines Kymographen.<sup>15)</sup> Hersteller: B. Braun, Melsungen.

<sup>14)</sup> Abbildung einer Registrierkurve s. 9.

phions (12). Diese Vorrichtung erwies sich als sehr zeitsparend und genauer als die subjektive Einstellung und Ablesung.



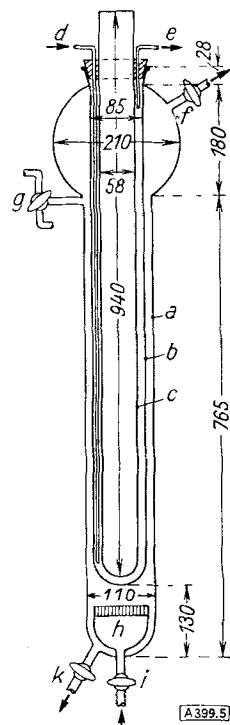
A 399.4 Bild 4. Schema einer Belichtungsapparatur mit automatischer Registrierung des Gasverbrauchs

## II. Photosensibilisierte Reaktionen mit $O_2$

Die durch fluoreszierende Farbstoffe wie Eosin, Methylenblau oder Chlorophyll photosensibilisierten, in geeigneter Verdünnung ablaufenden Umsetzungen mit  $O_2$  führen oft überraschend glatt zu Verbindungen, die auf anderem Wege schwer oder überhaupt nicht darstellbar sind. Hierbei finden sich bemerkenswerte Analogien zu Reaktionsweisen des Maleinsäure-anhydrids.

Diene mit konjugierten Doppelbindungen lagern den Sauerstoff meistens formal analog zur Diels-Alder-Reaktion zu cyclischen Peroxyden an, so daß man von Diensynthesen mit  $O_2$  sprechen kann. Diese von A. Windaus und H. Brunkens<sup>16)</sup> am Ergosterin entdeckte und von Windaus und Mitarbeitern<sup>17)</sup> sowie von Bergmann und Mitarb.<sup>18)</sup> an mehreren Dienen der Sterin-Reihe erprobte Reaktion schien, wie die eingehende Zusammenfassung von W. Bergmann und M. J. McLean<sup>19)</sup> zeigt, auf die auch sonst photochemisch interessante Sterin-Reihe beschränkt zu sein. Sie konnte von uns, wie die Zusammenstellung in Tabelle 4 a, b, c erkennen läßt, nach Entdeckung der für den Ablauf der Reaktion nötigen besonderen Versuchsbedingungen, auf breiter Basis verallgemeinert werden.

Ein interessanter Spezialfall der Diensynthese mit  $O_2$  konnte



A 399.5 Bild 5 Bestrahlungsgerät (Bauart Jenaer Glaswerke Schott u. Gen., VEB, Jena), a Reaktionsgefäß, b Kuhlmantel, c Lampenschacht, d Kühlwasser-eintritt, e Kühlwasser-austritt, f Gasaus-tritt, g Reaktionsgut-eintritt, h Glasfritte, i Gas-eintritt, j Reaktionsgut-austritt (nach Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chemie, III. Aufl.)

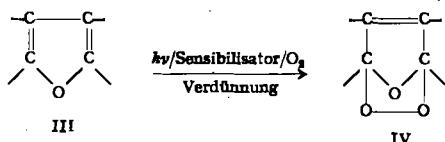
<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. 460, 225 [1928].

<sup>16)</sup> A. Windaus u. O. Linsert: Liebigs Ann. Chem. 465, 157 [1928]; A. Windaus u. R. Langer: ebenda 508, 105 [1933].

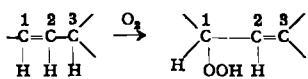
<sup>17)</sup> E. L. Skau u. W. Bergmann: J. Org. Chemistry 3, 166 [1938]; J. Amer. Chem. Soc. 60, 986 [1938].

<sup>18)</sup> Chem. Rev. 28, 367 [1941].

an Furanen (III)<sup>7, 10a, 10</sup> durch die Methode der photosensibilisierten Autoxydation verwirklicht werden. Sie führt nämlich zu Peroxyden vom Ozonid-Typ (IV) (Tabelle 5), die bei den von mir gefundenen mannigfaltigen Prozessen der unsensibilisierten Autoxydation<sup>20</sup> von Furanen nicht auftreten. Die sehr unbeständigen ozonid-artigen Peroxyde liefern Umwandlungsprodukte, die in manchen Fällen auch erhalten werden, ohne daß das ozonid-artige Zwischenprodukt in Erscheinung tritt.



Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen gehen bei der photosensibilisierten Reaktion mit  $O_2$  in Hydroperoxyde über. Für das Eintreten der Reaktion ist, im Gegensatz zur nicht sensibilisierten Autoxydation, die Allyl-Gruppierung notwendig. Die  $O_2$ -Molekel wird durch Sens<sup>rad</sup> (als Sens<sup>rad</sup>  $O_2$ ) an C-1 der Doppelbindung addiert, worauf ein H-Atom von C-3 (der „Allyl-Stellung“) an den Sauerstoff tritt, und zugleich die Doppelbindung nach

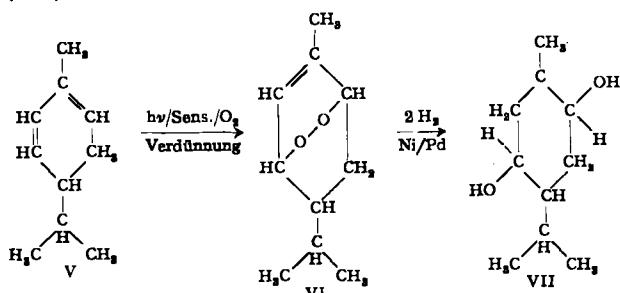


C-2 — C-3 wandert<sup>7, 8</sup>. Daher sind die Hydroperoxyde der unsensibilisierten Autoxydation und der nach unserer Arbeitsweise photosensibilisierten Reaktion mit  $O_2$  nur in Sonderfällen identisch.

K. Alder<sup>21</sup>) fand einen analogen Verlauf bei Umsetzungen des Maleinsäureanhydrids an der Allylgruppierung, den er als „indirekte substituierende Addition in der Allyl-Stellung“ bezeichnet. Wegen des dahinter stehenden allgemeineren Prinzips wollen wir diesen Ausdruck auch in unseren Fällen verwenden.

#### a) Diensynthesen mit $O_2$ durch photosensibilisierte Reaktion

Analog zur bereits angegebenen Photosynthese des Askaridols aus  $\alpha$ -Terpinen und Sauerstoff liefert  $\alpha$ -Phellandren (V)<sup>10b</sup>) mit 50% d. Th. ein mit dem Askaridol isomeres Endoperoxyd, das optisch aktive 2,5-Peroxido-p-menthen-(5) (VI). Es zeigt beim Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme eine charakteristische Selbstzerstörung unter Entflammung der Dämpfe und geht durch katalytische Hydrierung in das cis-2,5-Dioxy-p-menthan (VII) über.



$\alpha$ -Pyronen (VIII) und  $\beta$ -Pyronen (IX) bilden ebenfalls die entsprechenden Endoperoxyde, deren Chemie mit der des Askaridols viel Gemeinsames aufweist. Wie dieses zeigen sie beim Erhitzen im Reagensglas plötzliches, oft von Entflammung der Dämpfe begleitetes Aufsieden,

<sup>10</sup> G. O. Schenck, diese Ztschr. 58, 101 [1944], 60, 244 [1948].

<sup>10b</sup> G. O. Schenck, Naturwiss. 31, 387 [1943]; Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 661 [1944]; ebenda 80, 289 [1947].

<sup>21</sup> K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 568, 73 [1949].

oxydieren Kaliumjodid in Eisessig, lassen sich thermisch isomerisieren und liefern bei der katalytischen Hydrierung gesättigte 1,4-Glykole. Das aus  $\alpha$ -Pyronen entstehende

#### a) Cycliche Kohlenwasserstoffe:

Cyclopentadien .....	Endoperoxyd
Cyclohexadien-(1,3) .....	"
2-Methylcyclohexadien-(1,3) .....	"
$\alpha$ -Terpinen .....	"
$\alpha$ -Phellandren .....	"
$\alpha$ -Pyronen .....	"
$\beta$ -Pyronen .....	"
7,8-Dichlor-bicyclo(0,2,4)-octadien-(2,4) .....	"
7,8-Diacetoxy-bicyclo(0,2,4)-octadien-(2,4) .....	"

#### b) Offenkettige Kohlenwasserstoffe:

Hexadien-(1,3) .....	Peroxyd
1,3-Dimethylbutadien .....	"
2,3-Dimethylbutadien .....	"
Alloocimen .....	"

#### c) Carbonsäure-Derivate:

Norcaradiencarbonsäure-methylester, -äthylester, -amid .....	Endoperoxyde
3-Methyl-norcaradiencarbonsäure-methylester, -amid .....	"
3,4-Dimethyl-norcaradiencarbonsäure-methylester, -amid .....	"
3,5-Dimethyl-norcaradiencarbonsäure-methylester, -amid .....	"
2,5-Dimethyl-norcaradiencarbonsäure-methylester, -amid .....	"
2-Methyl-5-isopropyl-norcaradiencarbonsäure-methylester .....	Endoperoxyd
1,2-Dihydrophthalsäure-dimethylester .....	"
Abietinsäure .....	"
Sorbinsäure-äthylester .....	Peroxyd

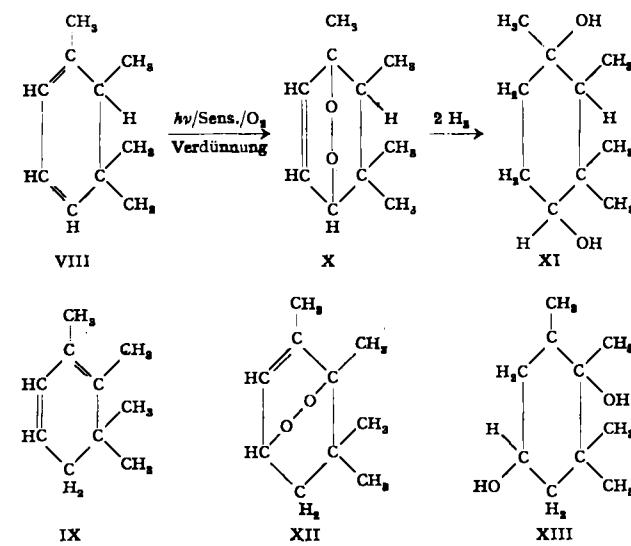
#### d) Fulvene:

Dimethylfulven .....	Peroxyd
Methyl-äthylfulven .....	"
Pentamethylfulven .....	"
Phenylfulven .....	"
Diphenylfulven .....	"

Tabelle 4

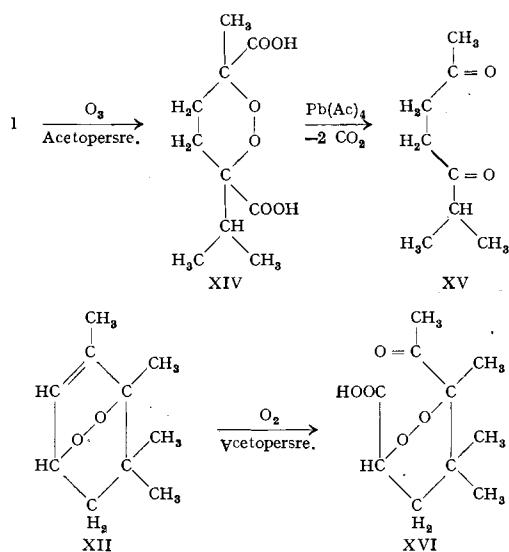
Verbindungen mit konjugierten, nicht aromatischen Doppelbindungen, die durch photosensibilisierte Reaktion mit  $O_2$  Peroxyde vom Typ C-O-O-C liefern

1,4-Peroxido-1,2,3,3-tetramethyl-cyclohexen-(5) (X) führt so zu cis-1,4-Dioxy-1,2,3,3-tetramethyl-cyclohexan (XI). Entsprechend liefert das aus  $\beta$ -Pyronen dargestellte 2,5-Peroxido-1,2,3,3-tetramethyl-cyclohexen-(6) (XII) das cis-2,5-Dioxy-1,2,3,3-tetramethyl-cyclohexan (XIII).



Beide Pyronen-endoperoxyde können ebenso wie Askaridol ohne Verlust der Peroxyd-Funktion ozonisiert werden. Das Ozonisierungsprodukt des Askaridols (I) führt

mit Acetopersäure über die schon in der Kälte  $\text{CO}_2$  abspaltende Peroxyd-dicarbonsäure (XIV) zu einer Peroxyd-monocarbonsäure, die mit Bleitetraacetat mit etwa 50% d. Th. das bekannte 1,1-Dimethyl-acetyl-aceton (XV) liefert. Analoge Verhältnisse finden sich bei der Ozon-Spaltung der Pyronen-endoperoxyde; aus dem Endoperoxyd (XII) des  $\beta$ -Pyronens entsteht dabei eine Peroxyd-ketocarbonsäure XVI, die mit p-Nitrophenylhydrazin ein bei 128–131° unter Zersetzung schmelzendes Derivat liefert.

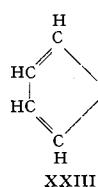


Furan .....	Peroxyd vom Ozonid-Typ
2-Methylfuran .....	" " "
2,5-Dimethylfuran .....	" " "
Brenzschleimsäure-methylester .....	" " "
2,5-Diphenylfuran .....	" " "
Furfurylacetion .....	" " "
Furfuryl-propionsäure .....	" " "
Brenzschleimsäure .....	Umgewandeltes Oxydationsprodukt
Furfurol .....	" " "
Furfuryl-methyläther .....	" " "
N-Acetyl-furfurylamin .....	" " "
Furfurylamin .....	" " "
Furfuryl-äthylurethan .....	" " "

Tabelle 5  
Photosensibilisierte Autoxydation von Furanen

a) Cyclische Verbindungen:

Cyclopenten .....	Hydroperoxyd
1-Methyl-cyclopenten-(1) .....	"
Cyclohexen .....	"
1-Methyl-cyclohexen-(1) .....	"
1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1) .....	"
Cycloocten .....	"
$\alpha$ -Pinen .....	"
$\beta$ -Pinen .....	"
Dipenten .....	"
Carvomenthen .....	"
Terpinolen .....	"
Limonen .....	"
Terpinylacetat .....	"
4,5-Dihydropyran .....	"
1,2-Dihydronaphthalin .....	"



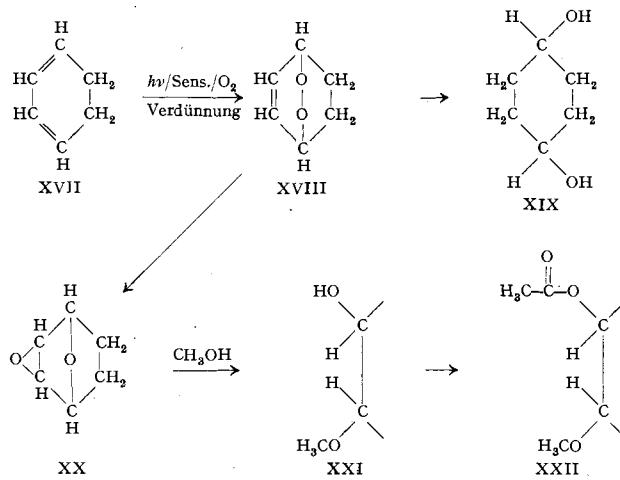
b) Offenkettige Verbindungen:

Hepten-(1).....	Hydroperoxyd
Octen-(1) .....	"
Octen-(6) .....	"
Dodecen-(1) .....	"
Hexadecen-(1) .....	"
Diisobutylene .....	"
Ölsäureester .....	"
Elaidinsäureester .....	"
Anethol .....	"

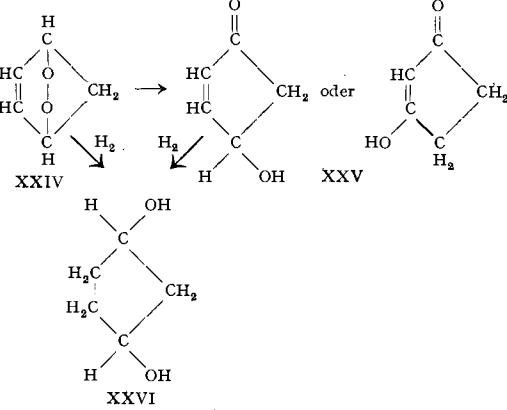
Tabelle 6

Photosensibilisierte Autoxydation an der Allylgruppierung zu Hydroperoxyden

Als Grundkörper der Endo-peroxyde ist das aus Cyclohexadien-(1,3) (XVII) entstehende Noraskaridol (1,4-Peroxyd-cyclohexen-(2)) (XVIII) aufzufassen. Die vorgezüglich kristallisierende ( $\text{Fp } 88,5^\circ$ ) und äußerst flüchtige Verbindung kann bereits bei 100° explodieren. Sie besitzt im Gegensatz zum Askaridol eine sehr hohe kryoskopische Konstante (50), die die Molekulargewichtsbestimmung des von uns aufgefundenen monomeren Abietinsäure-photo-peroxyds ermöglichte. Die katalytische Hydrierung des Noraskaridols führt zum cis-Chinit (XIX), die thermische Isomerisierung zu einem dem Isoaskaridol weitgehend analogen Dioxyd (XX), das mit Methanol zum 1,4-Oxido-2-oxy-3-methoxy-cyclohexan (XXI) veräthert wird; hieraus durch Acetylierung 1,4-Oxido-3-acetoxy-2-methoxy-cyclohexan (XXII).



Die photosensibilisierte Autoxydation des Cyclopentadiens (XXIII) zeigt in ihrem Verlauf keinen wesentlichen Unterschied von der des Cyclohexadien-(1,3). Aber das hier entstehende Endoperoxyd (XXIV) weist mit dem Norascaridol nur wenig Ähnlichkeit auf. Es isomerisiert sich bereits bei Zimmertemperatur ungewöhnlich rasch und verliert die Eigenschaft, beim Erhitzen im Reagensglas zu entflammen, bereits im Verlauf von 1–2 h nach der Destillation. Auch ist die chemische Natur des Isomerisierungsproduktes von der des Iso-askaridols und der des Iso-norascaridols (XX) völlig verschieden. Das aus Cyclopentadien durch photosensibilisierte Autoxydation und



nachfolgende Isomerisierung entstehende stabile Oxydationsprodukt ist ein ungesättigtes Oxyketon (XXV?), das ein bei 67° schmelzendes Phenylhydrazone liefert. Katalytische Hydrierung führt zum 1,3-Dioxy-cylopentan (XXVI).

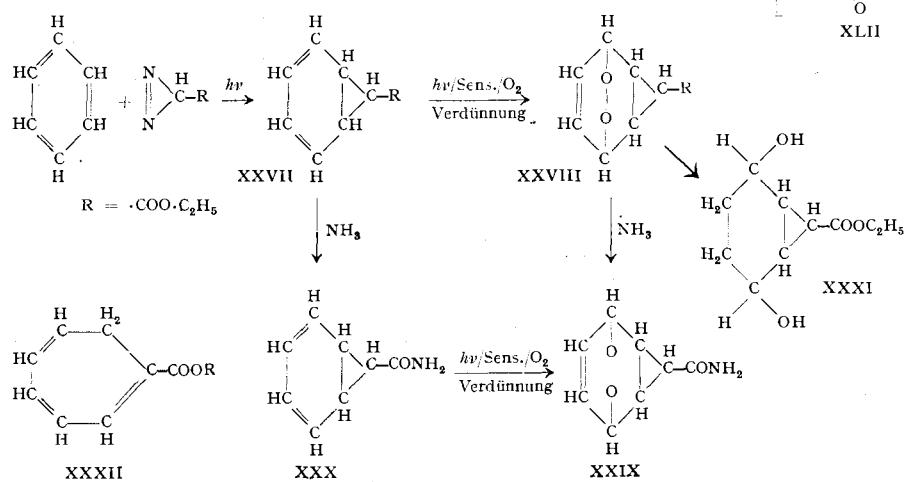
Durch besondere Beständigkeit unterscheiden sich die Endoperoxyde der Norcaradien-carbonsäure-ester

und -amide<sup>22)</sup> von den sonstigen von uns untersuchten Endoperoxyden. Mit 80–90% d. Th. entsteht aus dem Norcaradiencarbonsäure-äthylester (XXVII) der bei 90° schmelzende 1,4-Peroxido-norcaren-(2)-carbonsäure-(7)-äthylester (XXVIII). Dieser liefert mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak das gleiche bei 280° (!) schmelzende Endoperoxyd-carbonsäure-amid (XXIX), das auch durch photosensibilisierte Autoxydation des Norcaradien-carbonsäure-amids (XXX) entsteht. Um die Endoperoxyde der Norcaradien-Reihe in der Kälte mit Raney-Nickel oder Pd-Katalysator zu hydrieren, muß mit Wasserstoff unter Druck gearbeitet werden; dabei entstehen die entsprechenden gesättigten, z. T. gut kristallisierenden 1,4-Glykole, wie XXXI aus dem Endoperoxyd XXVII.

Zur Darstellung der Norcaradien-carbonsäure-ester bedienten wir uns der photochemischen Zersetzung<sup>22)</sup> von Diazoessigsäureestern in den entsprechenden Benzol-Kohlenwasserstoffen. In vervielfachten Ausbeuten erhielten wir so erstmalig reine Norcaradiencarbonsäure-ester, die im Gegensatz zu den thermisch nach *Buchner*<sup>23)</sup> und nach *Loose*<sup>24)</sup> erhältlichen Präparaten frei von den isomeren Cycloheptatrien-Derivaten (XXXII) waren. Letztere nehmen bei der photosensibilisierten Autoxydation nur langsam Sauerstoff auf zu noch nicht näher untersuchten Oxydationsprodukten, die mit den analog aus den isomeren Norcaradien-Derivaten entstehenden Endoperoxyden nicht identisch sind.

Interessante Verhältnisse finden sich auch bei den Dihydro-phthalsäuren. Während der 1,2-Dihydro-phthalsäure-dimethylester (XXXIII) wie erwartet bei der photosensibilisierten Autoxydation zum flüssigen 3,6-Peroxido-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure-dimethylester (XXXIV) und hieraus durch katalytische Hydrierung zu dem kristallisierenden 3,6-Dioxy-hexahydro-phthalsäure-dimethylester (XXXV) führt, erwies sich der 5,6-Dihydro-phthalsäure-dimethylester (XXXVI) in unseren bisherigen Versuchen zur Bildung eines Endoperoxyds nicht befähigt. Er liefert dagegen leicht durch unsensibilisierte Autoxydation ein Hydroperoxyd, für das wir Formel XXXVII in Betracht ziehen müssen.

Überraschenderweise erhielten wir auch aus der Abietinsäure (XXXVIII) durch photosensibilisierte Autoxydation ein von den bisher bekannten Autoxydationsprodukten verschiedenes Peroxyd, das auf Grund seiner Hydrierung zu einem gesättigten 1,4-Glykol als Endoperoxyd anzusprechen ist. Wenn auch hier die Bildung des Endoperoxyds völlig analog zur Anlagerung von Maleinsäure-

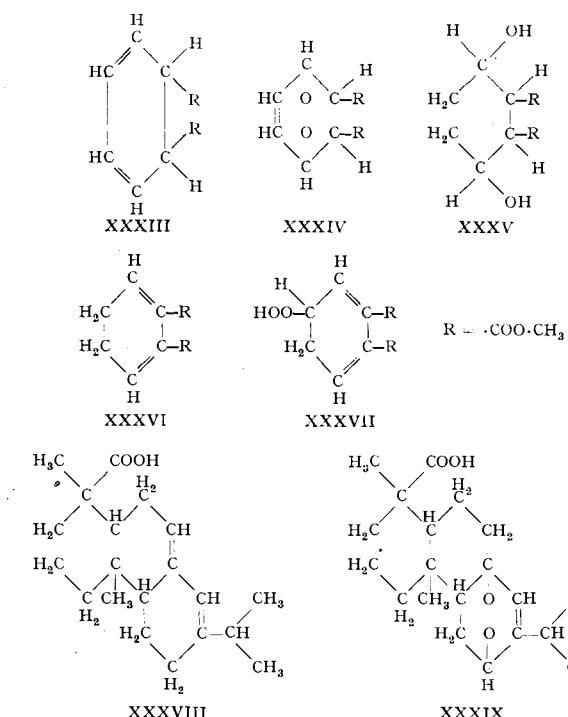


<sup>22)</sup> G. O. Schenck u. H. Ziegler, Naturwiss. 38, 356 [1951].

<sup>23)</sup> E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2377 [1885].

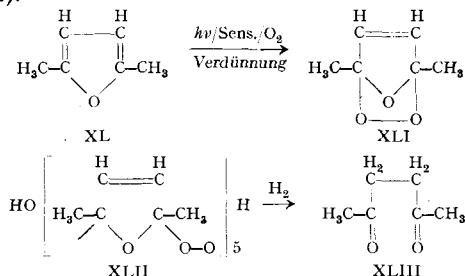
<sup>24)</sup> A. Loose, J. prakt. Chem. N.F. 79, 509 [1909].

anhydrid unter Verlagerung der Doppelbindungen abläuft, so besitzt das Abietinsäure-endoperoxyd die sonst unwahrscheinliche Formel XXXIX.



### b) Photosensibilisierte Reaktionen von O<sub>2</sub> mit Furanen

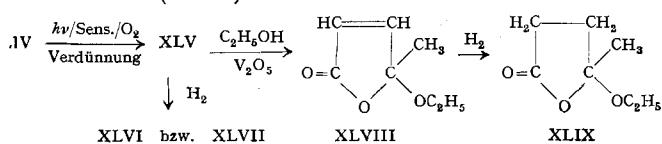
2,5-Dimethylfuran (XL)<sup>10a)</sup> geht durch Diensynthese mit O<sub>2</sub> in ein Peroxyd mit der Ozonid-Struktur (XLI) über, das beim Einengen und längeren Stehen in ein kristallinisches, bei 123–125° schmelzendes und beim weiteren Erhitzen explodierendes Penta- oder Tetramer des Art (XLII) umgewandelt wird. Dieses liefert bei der katalytischen Hydrierung praktisch quantitativ Acetonylaceteton (XLIII).



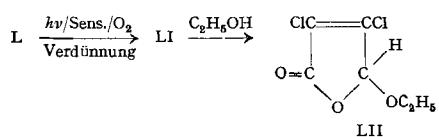
Analog verläuft die photosensibilisierte Autoxydation des 2-Methylfurans (XLIV) unter Bildung eines ozonidartigen Peroxyds (XLV), das bei der katalytischen Hydrierung Lävulin-aldehyd (XLVI) neben wenig Lävulinsäure (XLVII) liefert. In alkoholischer Lösung tritt beim Erwärmen (zweckmäßig in Gegenwart von etwas Divanadium-pentoxyd) Disproportionierung ein. Es entsteht in guter Ausbeute der β-Acetylacrylsäure-pseudoäthylester (XLVIII), der leicht durch saure Hydrolyse über die cis-β-Acetylacrylsäure zur trans-β-Acetylacrylsäure führt. Katalytische Hydrierung des β-Acetyl-acrylsäurepseudoesters führt zu

leicht durch saure Hydrolyse über die cis-β-Acetylacrylsäure zur trans-β-Acetylacrylsäure führt. Katalytische Hydrierung des β-Acetyl-acrylsäurepseudoesters führt zu

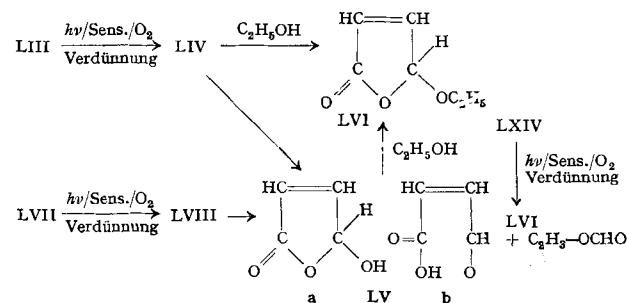
den ebenfalls bisher unbekannten Lävulinsäure-pseudoester. (XLIX).



3,4-Dichlor-furan (L) geht durch Diensynthese mit O<sub>2</sub> in Äthanol über das ozonid-artige Peroxyd (LI) in den bekannten Mucochlorsäure-pseudoäthylester (LII) über.

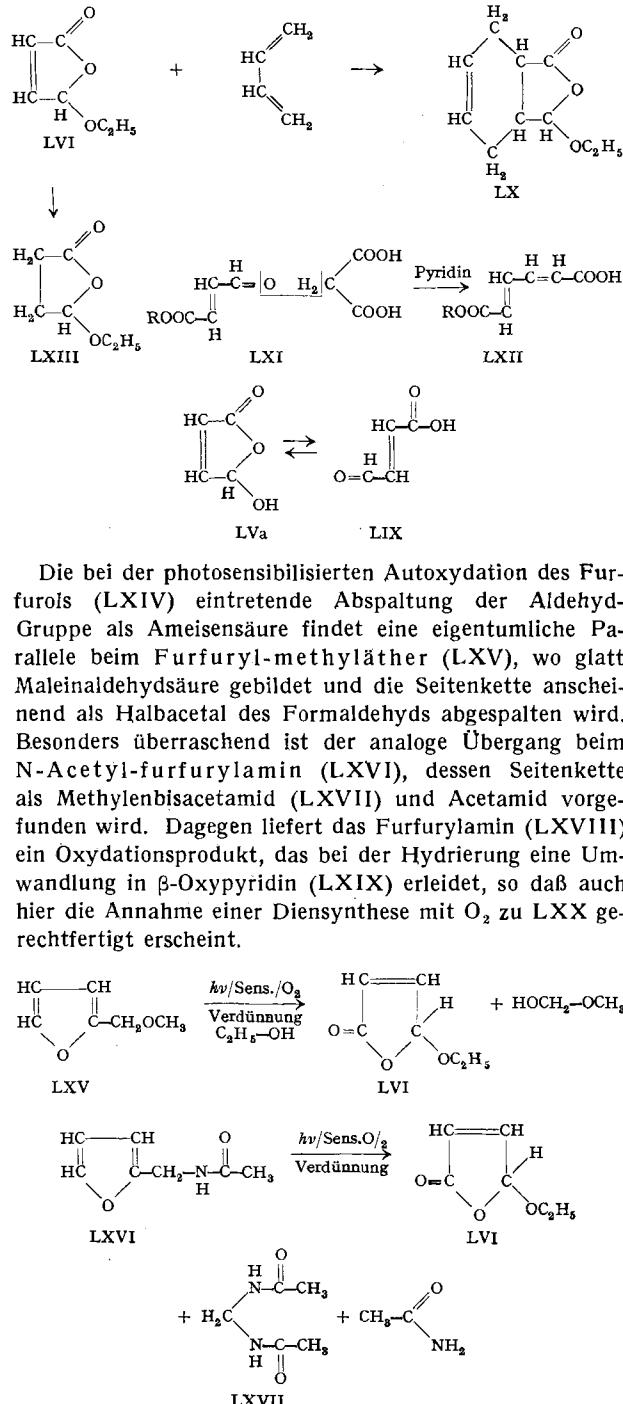


Die photosensibilisierte Reaktion von O<sub>2</sub> mit Furan (LIII)<sup>10a</sup>) führt zu einem Peroxyd vom Ozonid-Typ (LIV) bzw. zu einem hiervon sich ableitenden polymeren ozonidartigen Peroxyd, das sich schon wenig über Zimmertemperatur rasch in Malein-aldehydsäure (LV) umlagert. Glatt tritt diese Isomerisierung in Äthanol ein, wo dann der Maleinaldehydsäure-pseudoäthylester (LVI) mit etwa 70% d. Th. entsteht. Diese Verbindung wird praktisch quantitativ erhalten, wenn man statt Furan Brenzschleimsäure (LVII) verwendet. Hier verläuft in einer mit der Sauerstoff-Aufnahme offenbar unmittelbar gekoppelten Reaktion die Decarboxylierung, so daß die als Zwischenprodukt anzunehmende Peroxydcarbonsäure (LVIII) nicht nachgewiesen werden kann. (Vgl. hierzu die leichte Decarboxylierung der aus Askaridol erhaltenen Peroxydicarbonsäure (XIV)). Die photosensibilisierte Autoxydation von Brenzschleimsäure in Wasser führt direkt zur freien Maleinaldehydsäure (LVb), die auch in wäßriger Lösung in der Pseudoform LVa vorliegt. Am vorteilhaftesten (80–90% d. Th.) stellt man die sonst sehr schwer zugängliche Maleinaldehydsäure über ihren Pseudoester durch photosensibilisierte Autoxydation des billigen Furfurols LXIV in Äthanol dar. Dabei greift der Sauerstoff primär am Furan-System und nicht an der sonst autoxydablen Aldehyd-Gruppe an. Diese wird nicht zur Carboxyl-Gruppe oxydiert, sondern (beim Arbeiten in Alkohol) als Ameisensäureester vorgefunden. Die Reaktion läuft demnach über ein Mischanhydrid von Maleinaldehydsäure und Ameisensäure.



Die nun leicht zugängliche Maleinaldehydsäure und die daraus durch cis-trans-Umlagerung erhältliche Fumaraldehydsäure (LIX)<sup>25)</sup> sind durch ihre drei funktionellen Gruppen ein interessantes Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen. Die Anlagerung von Dienen an Maleinaldehydsäure-pseudoester führt in vielen Fällen sehr glatt in die Reihe der hydrierten Phthalaldehydsäuren (LX)<sup>10a</sup>). Die freie Aldehyd-Gruppe des Fumaraldehydsäure-esters (LXI) ist zu Kondensationsreak-

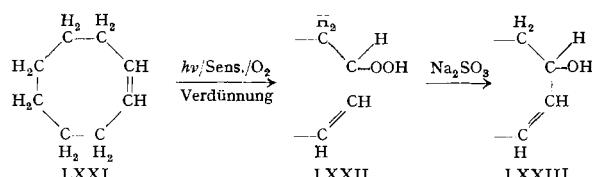
tionen bereit. Z. B. wird mit Malonsäure Muconsäurehalbester (LXII)<sup>10a</sup>) erhalten. Durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung erhält man Derivate der Succinaldehydsäure, z. B. aus Maleinaldehydsäure-pseudoester (LVI) den bisher noch nicht bekannten Succinaldehydsäure-pseudoester (LXIII)<sup>10a</sup>).



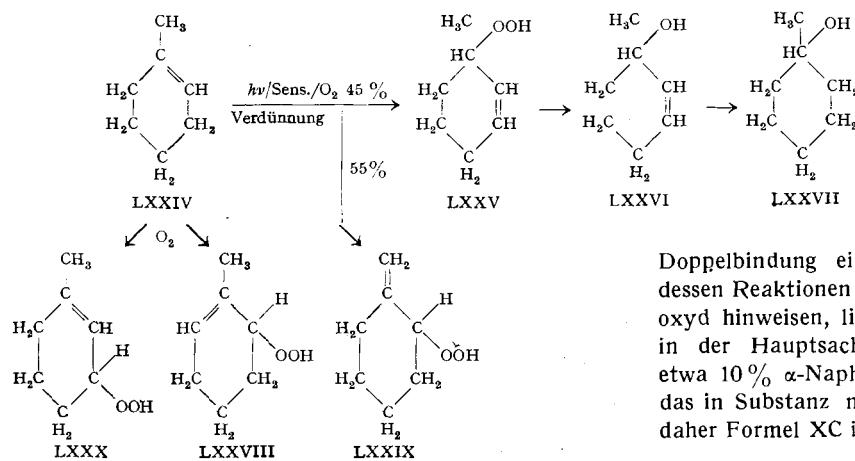
<sup>25)</sup> G. O. Schenck u. R. Appel, Naturwiss. 33, 122 [1946].

### C. Hydroperoxyde durch photosensibilisierte Reaktion von $O_2$ mit der Allylgruppierung

In besonderen Fällen, z. B. bei Cyclopenten und Cyclohexen entstehen die gleichen Hydroperoxyde wie bei der unsensibilisierten Autoxydation. Die photosensibilisierte Reaktion mit  $O_2$  kann aber auch hier präparative Bedeutung besitzen, da die Ausbeuten oft besser sind, oder weil mit kleineren Mengen gearbeitet werden kann. Dies gilt z. B. für die photosensibilisierte Autoxydation des Cyclooctens (LXXI), die zum unzersetzt im Hochvakuum destillierbaren Cyclooctenyl-hydroperoxyd (LXXII) führt, das durch Reduktion mit Natriumsulfit Cyclooctenol (LXXIII) (Phenylurethan Fp 94°) gibt.



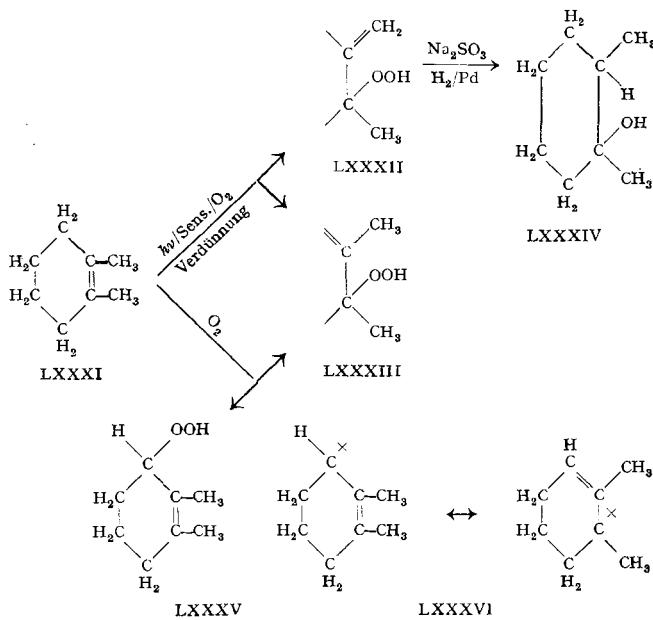
Die photosensibilisierte Reaktion von 1-Methyl-cyclohexen (LXXIV) und  $O_2$  führt zu einem Gemisch von Hydroperoxyden, das zu etwa 45% das tertiäre Hydroperoxyd (LXXV) (1-Methyl- $\Delta_3$ -cyclohexenyl-(1)-hydroperoxyd) enthält. Dieses liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfit das tertiäre 1-Methyl-cyclohexen-(3)ol-(1) (LXXVI), das leicht Wasser abspaltet zum 2-Methyl-cyclohexadien-(1,3) und katalytisch hydriert 1-Methyl-cyclohexanol-(1) (LXXVII) bildet. Etwa 55% des obigen Hydroperoxyd-Gemisches bestehen aus den beiden ebenfalls durch indirekte substituierende Addition in der Allyl-Stellung gebildeten Hydroperoxyden LXXVIII und LXXIX. Dagegen bestehen die Hydroperoxyde der bekannten unsensibilisierten Autoxydation<sup>26)</sup> des 1-Methyl-cyclohexens-(1) im wesentlichen aus den zwei sekundären Hydroperoxyden LXXVIII und LXXX, von denen letzteres nur durch direkte Substitution in der Allyl-Stellung entstehen kann. Analoge Verhältnisse finden sich bei der sensibilisierten und unsensibilisierten Autoxydation des 1-Methyl-cyclopentens.



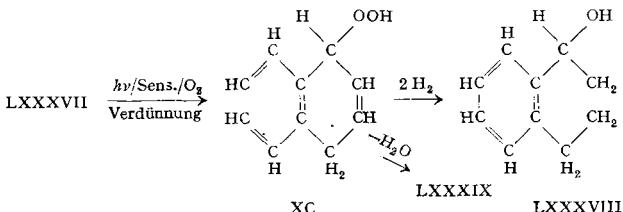
Daß die photosensibilisierte Reaktion mit  $O_2$  ausschließlich als indirekte substituierende Addition in der Allyl-Stellung eintritt, zeigt das 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1) (LXXXI), das mit 90% d. Th., bezogen auf den aufgenommenen Sauerstoff, zu einem Gemisch der beiden nach unseren Vorstellungen allein zu erwartenden tertiären Hydroperoxyde LXXXII und LXXXIII führt,

<sup>26)</sup> R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939]. E. H. Farmer u. A. Sundralingam, J. Chem. Soc. [London] 1942, 121.

die durch Reduktion mit Sulfit und nachfolgende katalytische Hydrierung ein Gemisch der beiden stereoisomeren Dimethylcyclohexanole LXXXIV liefern. Demgegenüber entsteht bei der unsensibilisierten Autoxydation<sup>27)</sup> nach Farmer zu etwa gleichen Teilen das nur durch Substitution in der Allyl-Stellung zugängliche sekundäre Dimethylcyclohexenhydroperoxyd LXXXV und das auch von uns erhaltene tertiäre Hydroperoxyd (LXXXIII). Die Bildung dieses tertiären Hydroperoxyds erklärt Farmer so, daß die Reaktion zu beiden Hydroperoxyden über das nach dem R-H-Schema als Zwischenprodukt anzunehmende mesomere Radikal (LXXXVI) führe. Wir sehen, daß in jedem, formal dem Schema der indirekten substituierenden Addition in der Allyl-Stellung folgenden Falle zwischen zwei prinzipiell verschiedenen Chemismen unterschieden werden muß.



Ein theoretisch interessanter Unterschied findet sich im Verhalten des 1,2-Dihydro-naphthalins (LXXXVII) bei der photosensibilisierten und nichtsensibilisierten Autoxydation. Während im letzteren Falle nach H. Hock und F. Depke<sup>28)</sup> das  $\beta$ -C-Atom der olefinischen Doppelbindung als Ort des Eintritts des Sauerstoffs gesichert ist, tritt der Sauerstoff bei der photosensibilisierten Reaktion am  $\alpha$ -C-Atom der gleichen Doppelbindung ein. Das rohe Photoxydationsprodukt, dessen Reaktionen auf ein sehr empfindliches Hydroperoxyd hinweisen, liefert bei der katalytischen Hydrierung in der Hauptsache  $\alpha$ -Tetralol (LXXXVIII), das mit etwa 10%  $\alpha$ -Naphthol (LXXXIX) verunreinigt ist. Für das in Substanz noch nicht gefaßte Hydroperoxyd muß daher Formel XC in Betracht gezogen werden.



<sup>27)</sup> E. H. Farmer, H. P. Koch u. D. A. Sutton, J. Chem. Soc. [London] 1943, 541. E. H. Farmer u. D. A. Sutton, ebenda 1946, 10.

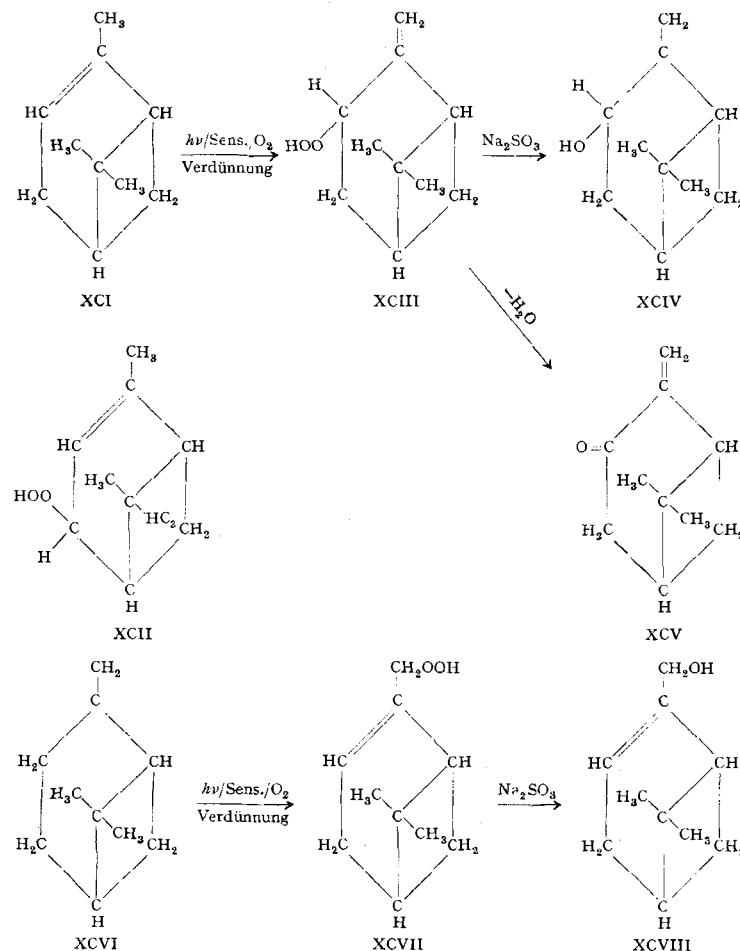
<sup>28)</sup> H. Hock u. F. Depke, Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 327 [1950]; vgl. auch diese Ztschr. 63, 243 [1951].

thode für die Darstellung von Hydroperoxyden, Alkoholen und Ketonen der Terpen-Reihe, die sonst schwer oder gar nicht zugänglich sind. So verläuft die Anlagerung des Sauerstoffs beim  $\alpha$ -Pinen (XCI), dessen normale Autoxydation<sup>29)</sup> über das Verbenylhydroperoxyd (XCII) eintritt, durch photosensibilisierte Reaktion strukturell und sterisch einheitlich (bis 80 % d. Th.) zum trans-Pinocarveyl-hydroperoxyd XCIII, das durch Reduktion mit Sulfit in das sonst schwer zugängliche trans-Pinocarveol XCIV übergeht, und das durch Wasserabspaltung mittels Keten Pinocarvon (XCV) bildet.

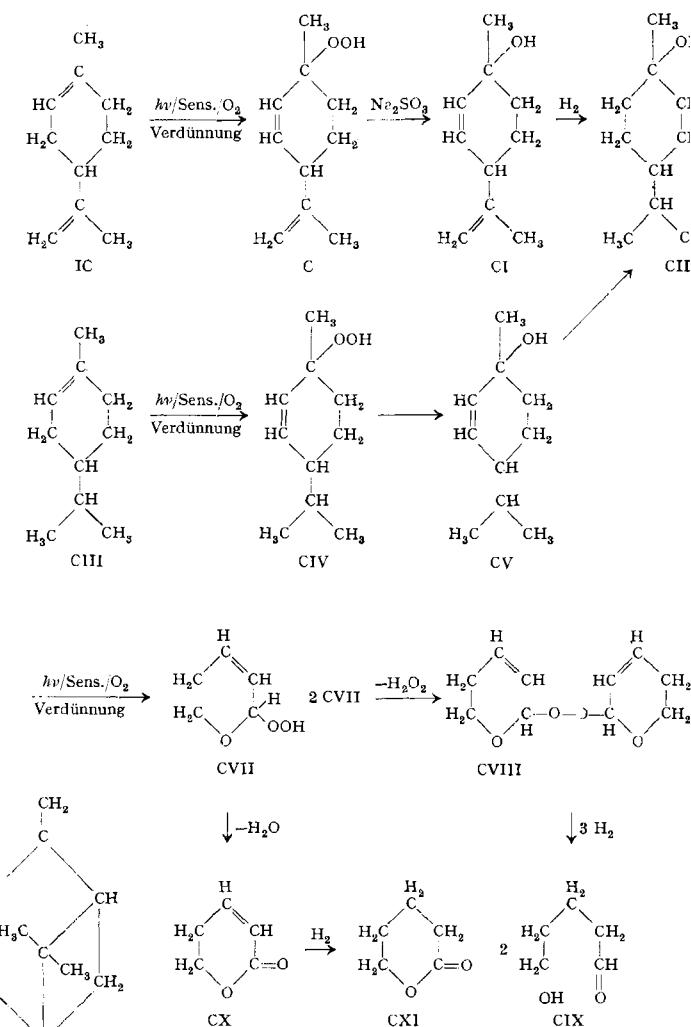
Analog liefert  $\beta$ -Pinen (XCVI) mit 80 % d. Th. das Myrtenyl-hydroperoxyd (XCVII), aus dem mit Natriumsulfit sehr glatt das Myrtenol (XCVIII) hervorgeht. Diese einfache Myrtenol-Synthese lenkt auch zu der Frage, ob solche Reaktionen sich auch in der Pflanze unter der Mitwirkung des Chlorophylls abspielen.

Auch Limonen, Terpinolen, Carvomenthen und andere Terpene mit der Allyl-Gruppierung gehen bei der photosensibilisierten Reaktion mit  $O_2$  mit guten Ausbeuten in Hydroperoxyde über. Da die photosensibilisierte Autoxydation nach unseren bisherigen Erfahrungen endständige Doppelbindungen langsam angreift, entsteht beim Dipenten (IC) das Hydroperoxyd durch Addition von  $O_2$  an der im Ring befindlichen Doppelbindung. Das Dipenten-hydroperoxyd ist überwiegend tertiar (C) und liefert durch Reduktion mit Sulfit CI und durch katalytische Hydrierung den schon von Wallach beschriebenen tertären Alkohol CII. CII

<sup>29)</sup> K. Suzuki, Chem. Zbl. 1935, II, 526; 1937, I, 2612.



Hydroperoxyd CIV, dessen Sulfit-Reduktion zu CV führt, durch katalytische Hydrierung gebildet.



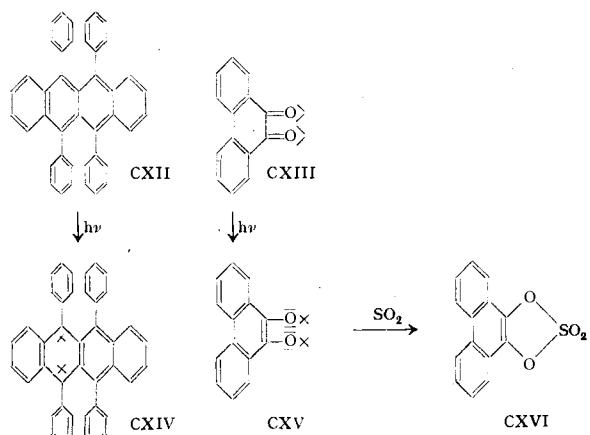
Besondere Merkmale finden sich bei der photosensibilisierten Autoxydation von Verbindungen, die die Vinyläther-Gruppierung  $R-OCH=CH-CH-$  enthalten. 3,4-Dihydropyran (CVI) lagert in der zu erwartenden Weise  $O_2$  unter Verschiebung von H-Atom und Doppelbindung zu einem Hydroperoxyd CVII an, das im Hochvakuum trotz geringfügiger Zersetzung destillierbar ist. Es spaltet unter dem Einfluß von Spuren Säure aus 2 Molekülen Hydroperoxyd eine Molekel  $H_2O_2$  ab und geht so in das vorzüglich kristallisierende Peroxyd (CVIII) über. Dieses liefert bei der katalytischen Hydrierung glatt den  $\delta$ -Oxyvaleraldehyd (CIX); das Hydroperoxyd (CVII) spaltet bei der Einwirkung von Keten Wasser ab zum ungesättigten Lakton CX, dessen katalytische Hydrierung das  $\delta$ -Valerolakton CXI ergibt.

### III. Weitere Reaktionen phototrop-isomerer Diradikale

Die obigen Beispiele photosensibilisierter Reaktionen mit  $O_2$  sind nach präparativen Gesichtspunkten ausgewählt und geben daher nur ein unvollkommenes Bild von der mannigfaltigen Problematik der photosensibilisierten Reaktionen mit  $O_2$ , die hier im einzelnen nicht behandelt werden kann. Erwähnt sei nur noch, daß wir auch die Faktoren kennlernten, die zusammenwirken müssen, damit die durch das Eingreifen von  $Sens^{rad}$  aus A und  $O_2$  entstehenden Peroxyde sich anreichern und überhaupt präparativ zugänglich werden<sup>20)</sup>. Z. B. wird das aus  $\alpha$ -Terpinen und  $O_2$  photosynthetisch zugängliche Askaridol bei Belichtung in Abwesenheit von Sensibilisator und von Sauerstoff isomerisiert, in Gegenwart von  $O_2$  und in Abwesenheit von Sensibilisator aber autoxydiert. Belichtet man nun unter den Bedingungen der Askaridol-Synthese, z. B. in Gegenwart von Methylenblau unter  $O_2$ , so sind Isomerisierung und Autoxydation des Askaridols völlig inhibiert; der Farbstoff wirkt dabei als gelöstes Lichtfilter. Hierzu ist er aber nur in Gegenwart von  $O_2$ , der  $Sens^{rad}$  abhängt, befähigt. In Abwesenheit von  $O_2$  reagiert der photochemisch angeregte Sensibilisator mit dem Askaridol und bleicht dabei selbst oxydativ aus.

Wie leicht einzusehen, kann das photochemische, oxydative Ausbleichen in Gegenwart von Peroxyden nur bei solchen Farbstoffen durch  $O_2$  gehemmt werden, die zur Bildung Sauerstoff-affiner, phototrop-isomerer Diradikale befähigt sind. Antrachinon und Eosin vermögen unter Belichtung dehydrierend zu wirken, aber nur bei Eosin kann diese Dehydrierungswirkung durch  $O_2$  unterdrückt werden.

In jedem einzelnen Falle der Bildung phototrop-isomerer Diradikale muß daher geprüft werden, ob eine oder die beiden Radikalqualitäten mehr den Charakter des Triphenylmethyls bzw. von Alkalimetallatomen als Elektronendonatoren, oder mehr den Charakter von Halogenatomen als Elektronakzeptoren besitzen. Diesen Unterschied zeigt anschaulich eine Gegenüberstellung der aus Rubren (CXII) und aus 9,10-Phenanthrenchinon (CXIII) entstehenden phototrop-isomeren Diradikale (CXIV) und (CXV), von denen nur das erste (CXIV) eine Affinität gegenüber  $O_2$  besitzt. Beim zweiten (CXV) sollten zwei ausgesprochene Halogenatom-Qualitäten vorliegen. Da Chlor-Atome, nicht Chlor-Moleküle, an  $SO_2$  zu Sulfurylchlorid addiert werden<sup>20a)</sup>, erwarteten wir eine analoge photochemische Addition von Phenanthrenchinon und anderen o-Chinonen an  $SO_2$  zu cyclischen o-Arylen-sulfaten. Wir



<sup>20a)</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. f. Physik 13, 94 [1923].

<sup>20b)</sup> G. O. Schenck u. K. G. Kinkel, Naturwiss., 38, 503 [1951].

fanden diese Reaktion, die zu einer neuen Verbindungs-klasse führt, bei 9,10-Phenanthrenchinon und konnten sie inzwischen auch auf o-Chinone der Benzol-, Naphthalin- und Chrysene-Reihe ausdehnen (Tabelle 7). 9,10-Phenanthrylen-cyclo-sulfat (CXVI) schmilzt bei 202° unter Spaltung in die Ausgangskomponenten, aus denen es beim Belichten in  $SO_2$ -gesättigtem Benzol praktisch quantitativ entsteht.

Tetrachlor-o-chinon  
Tetrabrom-o-chinon  
1,2-Naphthochinon  
3-Nitro-1,2-naphthochinon  
9,10-Phenanthrenchinon  
2-Nitro-9,10-phenanthrenchinon  
Chrysencchinon

Tabelle 7  
o-Chinone, die photochemisch  $SO_2$  zu Cyclosulfaten addieren

### C. Beispiele

#### 1. Darstellung von Maleinaldehydsäure-pseudoäthylester (LVI)

Vielseitig verwendbar ist der mit einer Begasungsrinne ausgestattete „Bestrahlungsdurchlaufer“ (Bild 5) der Jenaer Glaswerke Schott & Gen. (VEB), dessen mittlerer, mit dem Außenzylinder oben verschmolzener Zylinder aus Uviolglas ist. Im vorliegenden Falle wird das mit Wasserinnenkühlung versehene Gerät mit zwei übereinander hängenden Quecksilber-Dampflampen HgH 1000 verwendet. 600 g Furfural in 2500 cm<sup>3</sup> Äthanol, das 6 g Eosin enthält, werden 24 h unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff belichtet. Aufarbeitung durch Destillieren ergibt 320–340 g Maleinaldehydsäure-pseudo-äthylester.

#### 2. Darstellung von Myrtenyl-hydroperoxyd (XCVII)

Apparative Anordnung wie oben. 217 g  $\beta$ -Pinen werden in Gegenwart von 1 g Methylenblau in 2800 cm<sup>3</sup> Isopropanol belichtet und gleichzeitig Sauerstoff im Kreislauf umgepumpt. In 46 h werden 10,75 l Sauerstoff aufgenommen. Entfernung von Lösungsmittel und nicht umgesetztem Material im Vakuum (Bad nicht über 50°), anschließend gehen bei 68–70°/0,01 mm 62 g Myrtenyl-hydroperoxyd über.

#### 3. Norcaradien-carbonsäure-äthylester (XXVII)

200 cm<sup>3</sup> Benzol mit 20 g Diazoessigsäure-äthylester mit Brenner H QA 500, der von einem unten geschlossenen Glaszyylinder umgeben in die Flüssigkeit eintaucht, 28 h bei 62° belichtet. Ausbeute 8,6 g Norcaradien-carbonsäure-äthylester. Ausbeute an reinem Produkt 24% d. Th.; thermisch 4% d. Th., da Hauptanteil Cycloheptatrien-carbonsäureester.

#### 4. Endoperoxyd des Norcaradien-carbonsäure-äthylesters (XXVIII)

3,28 g des obigen Ausgangsproduktes in 75 cm<sup>3</sup> Methanol in Gegenwart von 37,5 mg Methylenblau unter Durchleiten von  $O_2$  mit dem Gesamtlichtstrom der H QA 500 bei 15° 5 h belichten. Aufarbeitung ergibt 3,6 g Endoperoxyd, das langsam durchkristallisiert. Fp nach Abpressen auf Ton 89°.

#### 5. Photoaddition von Phenanthrenchinon an $SO_2$ (CXVI)

Versuchsanordnung wie unter 4., Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. 2 g Phenanthrenchinon in 100 cm<sup>3</sup> abs. mit  $SO_2$  gesättigten Benzols 12–15 h belichten. Ausbeute 1,6 g 9,10-Phenanthrylen-cyclo-sulfat. Ausbeute praktisch quantitativ, da nicht umgesetztes Phenanthrenchinon fast vollständig zurück.

#### 6. Photoaddition von Phenanthrenchinon an as-Diphenyläthylen

a) Nach A. Schönberg und A. Mustafa<sup>31)</sup> werden 1 g Phenanthrenchinon mit 1,5 g as-Diphenyläthylen in 50 cm<sup>3</sup> Benzol 16 Tage (Oktober/November) der Sonne Ägyptens ausgesetzt. Keine Ausbeuteangabe, geschätzt nicht über 50% Additionsprodukt.

b) Der doppelte Ansatz von 6 a wird in der unter 4. angegebenen Apparatur 15 h belichtet. Ausbeute 1,8 g reine Additionsverbindung.

Eingegangen am 18. Oktober 1951 [A 399]

<sup>31)</sup> J. Chem. Soc. [London] 1944, 387.