

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

69. Jahrgang · Nr. 18/19 · Seite 579–626 · 25. September 1957

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Aufgaben und Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie

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

Nach einem Vortrag vom 22. Sept. 1956 auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg

Strahlenquellen ausreichender Leistung ermöglichen heute präparatives Arbeiten. Durch die andersartige und unspezifische Absorption der Energie ionisierender Strahlen ist die Radiations-Chemie von der Photochemie charakteristisch verschieden. Oft bestehen jedoch enge Beziehungen zwischen Photochemie und Radiations-Chemie durch prinzipiell gleichartige Zwischenprodukte. Als solche spielen elektronisch angeregte Moleküle (phototrop-isomere Diradikale) neben Atomen, Radikalen und radikalischen Ionen eine wesentliche Rolle, wie an ausgewählten, vor allem photochemischen Beispielen erläutert wird.

| | |
|--|--|
| 1. Einleitung | 11. Besondere Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie |
| 2. Historische Entwicklung | a) Diensynthesen mit O_2 |
| 3. Verfügbare Strahlenquellen | b) Hydroperoxyd-Synthese |
| 4. Einteilung strahlenchemischer Prozesse | c) Aminhydroperoxyd-Synthese |
| 5. Energieverhältnisse | d) Sulfinsäure-Synthese |
| 6. Zur Bestimmung des Primärprozesses | e) Photoreaktionen mit Azo-Verbindungen |
| 7. Elektronisch angeregte Moleküle und sonstige Zwischenprodukte | f) Phototropie und Radikalbildungsprozesse in Kunststoff-Folien |
| 8. Strahlenchemische Reaktionen, die photochemisch wie radiations-chemisch über gleiche Anregungsprodukte laufen | g) Reaktionen mit OH-Radikalen aus Uranylsulfat-sensibilisierter H_2O_2 -Photolyse |
| 9. Phototrop-isomere Diradikale als reagierende Zwischenstoffe | |
| 10. Chemismus der photosensibilisierten O_2 -Übertragung | 12. Schluß |

1. Einleitung

Durch die radioaktiven Spaltprodukte aus technischen Anlagen werden Quellen radioaktiver Strahlung in einem Umfange eröffnet, der noch vor wenigen Jahren reine Utopie schien.

So will man in England 1965 mittels Kernkraft 2000 Megawatt erzeugen¹⁾, d. h. man wird täglich 2 kg Spaltprodukte (entsprechend 0,7 t pro Jahr) produzieren. Jedes kg Spaltprodukte entspricht dabei anfangs einer Radioaktivität von rund $2 \cdot 10^6$ Curie, also der Strahlung von etwa 2 t Radium.

Eine künftige Energie-Erzeugung durch Kernkraft verlangt eine gefahrlose und möglichst wirtschaftliche Beseitigung dieser „Abfallstoffe“. Dazu müssen die Strahlungskapazitäten (besonders γ -Strahlung) zumindest im Bereich hoher und mittlerer Aktivitäten in physikalischen und in chemischen Prozessen technisch ausgenutzt werden. Die Ausnutzung chemischer Strahlenwirkungen wird vermutlich sehr hohe Strahlenleistungen aufnehmen. Als nicht-radioaktive Strahlenquellen wurden in den letzten 15 Jahren für verschiedene Strahlenarten Apparate mit Leistungen in Größenordnungen von mehreren Kilowatt entwickelt.

Die Strahlenchemie befaßt sich mit den extranuklearen chemischen Prozessen, die durch elektromagnetische Strahlung und Strahlen energiereicher Partikel hervorgerufen werden. Umgekehrt gehören zu ihr die von extranuklearen Anregungszuständen ausgehenden Strahlungsprozesse²⁾.

11. Besondere Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie

- a) Diensynthesen mit O_2
- b) Hydroperoxyd-Synthese
- c) Aminhydroperoxyd-Synthese
- d) Sulfinsäure-Synthese
- e) Photoreaktionen mit Azo-Verbindungen
- f) Phototropie und Radikalbildungsprozesse in Kunststoff-Folien
- g) Reaktionen mit OH-Radikalen aus Uranylsulfat-sensibilisierter H_2O_2 -Photolyse

12. Schluß

Der Strahlenchemie verwandt ist die Chemie elektrischer Entladungen³⁾, die vom Ozonator über die Glimmentladung bis zum Massenspektrometer reicht und weiter die Chemie der Flammen⁴⁾. Auch chemische Wirkungen des Ultraschalls⁵⁾ (Radikalbildung, Lumineszenzerscheinungen) können denen der Strahlenchemie entsprechen.

In der Strahlenchemie sind folgende Abgrenzungen gebräuchlich:

- A. Photochemie
- B. Radiations-Chemie (*radiation chemistry*)^{6, *)}
- 1. Chemische Wirkungen „ionisierender“ Strahlen außer Neutronen
- 2. Chemische Wirkungen von Neutronen.

Die Einwirkung von Neutronen — wegen ihrer vorläufig geringeren Bedeutung hier nicht ausführlich besprochen — unterscheidet sich nur im Primärschritt der Impulsübertragung von der der übrigen ionisierenden Strahlen, doch

Press Ltd., London 1954. c) S. C. Curran: Luminescence and the Scintillation Counter, Butterworth Scient. Publ., London 1953. d) Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951. e) P. Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence, Intersc. Publ., New York, London 1949. f) P. Pringsheim, M. Vogel: Lumineszenz von Flüssigkeiten u. festen Körpern, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1951.

³⁾ G. Glockler u. S. C. Lind: The Electrochemistry of Gases and other Dielectrics, John Wiley & Sons Inc., New York 1939.

⁴⁾ K. J. Laidler: The Chemical Kinetics of Excited States, Clarendon Press, Oxford 1955.

⁵⁾ L. Bergmann: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik, Hirsch-Verlag, Stuttgart 1949.

⁶⁾ M. Burton u. J. L. Magee, Naturwissenschaften 43, 433 [1956]; vgl. auch M. Ebert, diese Ztschr. 67, 169 [1955].

* Die Bezeichnung „Radiations-Chemie“ wurde von K. F. Bonhoeffer gelegentlich einer Diskussion mit M. Magat vorgeschlagen. Analog zur Photochemie wäre die ältere Bezeichnung „Radiochemie“ richtiger; sie stammt wie auch der Name des Elementes „Radium“ von den Wirkungen durchdringender Strahlen (radius = Strahl). Doch erhielt der Begriff „Radiochemie“ zugleich einen Inhalt, den man heute als „Kernchemie“ umfaßt. Im Interesse klarer begrifflicher Trennung hat man sich in der angelsächsischen Literatur auf die Bezeichnung „radiation chemistry“ (deutsch „Radiations-Chemie“) für das Gebiet der chemischen Wirkungen energiereicher (nicht optischer) Strahlen geeinigt.

¹⁾ K. E. Zimen, Naturwissenschaften 43, 381 [1956].
²⁾ a) F. Bandow: Lumineszenz, Ergebnisse und Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1950. b) J. B. Birks: Scintillation Counters, Pergamon

werden die gleichen Folgereaktionen ermöglicht wie bei diesen. Die Verhältnisse komplizieren sich dadurch, daß die Neutronen schließlich zu Kernumwandlungen führen und Neutronenströme größerer Intensitäten nur in Atomreaktoren zur Verfügung stehen.

Interessante technische Aussichten für die Zukunft besitzt eine mit Neutronen betriebene besondere Art kombinierter Strahlenchemie. Zur endothermen Synthese von NO aus N₂ und O₂ wird nach Vorschlag von P. Harteck⁷⁾ das Reaktionsgas zusammen mit fein verteilt (auf 90 % angereichertem) ²³⁵UO₂ im Kernreaktor bestrahlt. Die beim Uran-Zerfall im Reaktionsraum freiwerdende Kernenergie wird direkt dem endothermen chemischen Prozeß zugeführt. Das neue Prinzip bietet erstmals die Möglichkeit, großtechnisch Kernenergie in chemische Energie direkt und mit höherem Wirkungsgrad als sonst denkbar zu verwandeln.

2. Historische Entwicklung

Das älteste Gebiet der Strahlenchemie ist die Photochemie⁸⁾. Eine photochemische Reaktion liegt vor, wenn ein System durch Absorption (*Groththus-Draper*) optischer, d. h. ultravioletter, sichtbarer oder infraroter Strahlung chemisch verändert wird. Für die Absorption der Photonen gilt das *Lambert-Beersche* Gesetz. Die Quantenausbeute φ ist der Quotient Anzahl umgesetzter Moleküle/Anzahl absorbiert Lichtquanten.

Die Radiationschemie begann 1895, als C. W. Röntgen⁹⁾ fand, daß eine photographische Platte durch die von ihm entdeckten Strahlen geschrägt wurde. Hierdurch angeregt entdeckte H. Becquerel¹⁰⁾ entsprechend die Strahlung von Uransalzen. Zu den „ionisierenden“ Strahlen gehören die elektromagnetische Röntgen- und γ -Strahlung und (kinetisch-)energiereiche geladene Partikeln, vor allem α -Strahlen (Heliumkerne), β -Strahlen (Elektronen), ferner Protonen, Deuteronen usw.¹¹⁾. Als Kriterium radiations-chemischer Prozesse dient die „Energie-Ausbeute“ oder der „G-Wert“.

Die bekannteste und gefürchtetste Eigenschaft der ionisierenden Strahlen ist ihre physiologische Wirkung. Neben akuten und chronischen Erkrankungen vom Röntgenkater über Strahlenverbrennungen bis zum Strahlenkrebs können ionisierende Strahlen Mutationen auslösen und sich durch Erbschäden über Generationen auswirken. Hieraus ergibt sich die aktuelle Bedeutung der Strahlenbiologie¹²⁾ und Strahlengenetik.

Auch von optischen Strahlen sind toxische sowie allergische Wirkungen¹³⁾ bekannt, z. B. der Sonnenbrand, die

Lichtkrankheiten, die durch gewisse Porphyrine, Hypericin oder Fagopyrin oder auch Rose Bengal hervorgerufen werden, oder die „photodynamischen“ Wirkungen der gleichen Photosensibilisatoren gegenüber Paramäcien.

Die Gesamtenergie, die zur Erzielung einer bestimmten Wirkung nötig ist, liegt bei den stark durchdringenden ionisierenden Strahlen im allgemeinen um Zehnerpotenzen niedriger als bei den wirksamsten, aber bereits nahe der Einstrahlungsfläche völlig absorbierten optischen Strahlen. Systematische radiations-chemische Untersuchungen ließen zunächst eher Unterschiede der Wirkungsweisen optischer und ionisierender Strahlen als gemeinsame Merkmale erkennen. Ionisierung schien das wesentliche Prinzip radiationschemischer Wirkungen zu sein.

Dies hat sich seit 1936, als die grundlegenden theoretischen Untersuchungen¹⁴⁾ von Eyring¹⁵⁾, Hirschfelder und Taylor erschienen, als unrichtig erwiesen. Es besteht vielmehr^{11a)}, eine große Ähnlichkeit zwischen radiationschemischen und photochemischen Prozessen: „Elektronenrengung“ spielt in beiden Fällen eine wesentliche Rolle und die radiationschemisch angeregten Moleküle unterscheiden sich nicht von den angeregten Molekülen der Photochemie (vgl. C. B. Allsopp¹⁶⁾ und J. Weiss¹⁷⁾ sowie^{11a)}).

3. Verfügbare Strahlenquellen

Um strahlenchemische Produkte präparativ überhaupt faßbar zu machen, genügt es nicht, daß chemisch wirksame Strahlen der einen oder anderen Art oder etwa besonders hoher Energie angewandt werden. Vielmehr ist hierbei noch die verfügbare Strahlenleistung, ausgedrückt in Watt oder in kcal pro h, entscheidend.

Heute stehen Strahler zur Verfügung, die durchaus Arbeiten in präparativem Maßstab erlauben, auch wenn es sich nicht um Reaktionsketten oder Umwandlungen an Makromolekülen wie Vernetzungen oder Ppropfungen handelt.

Für Zwecke des Laboratoriums besonders günstig liegen die Verhältnisse bei der Photochemie. Hier können auf engstem Raum Strahlenleistungen von einigen Hundert Watt entsprechend einigen „Einstein“ bzw. „Molen“ = 6,02 · 10²³ optischer Photonen pro h eingesetzt werden.

Z. B. ließen sich mit der wassergekühlten Xenonhochdrucklampe Osram XBF 6000 bei einer Bogenlänge von nur 11 cm und Verwendung als Tauchlampe als photochemisch ausgenutzte Strahlenleistung 3,6 Mol Quanten pro h erzielen, was zur photochemischen Bildung von etwa 600 g Askaridol pro h führte. Die gleiche Leistung konnte aber auch durch die auf 1 m² Fläche eingestrahlte Sommermittags-Sonne erreicht werden. Eine Zusammenstellung der Daten der wichtigsten Strahler für die präparative Photochemie findet sich in den Tabellen 1 bis 6 des Beitrags G. O. Schenck: Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie¹⁸⁾.

Als präparativ nutzbare Strahlenquellen der Radiations-Chemie kommen in Betracht:

- künstlich radioaktive Stoffe, wie z. B. das wichtige ⁶⁰Co oder radioaktive Stoffe, wie sie in unmittelbarer Verbindung mit dem Betrieb von Kernreaktoren und in Form der Spaltprodukte verfügbar werden,
- Teilchen-Beschleuniger für Elektronen, Protonen usw.,
- starke Röntgenstrahler.

Als leistungsfähige und relativ wohlfeile Strahlenquelle für γ -Strahlen setzt sich in den letzten Jahren das ⁶⁰Co-Isotop allgemein durch [Halbwertszeit 5,26 Jahre]. Es liefert β -Strahlen mit 0,3–0,26 MeV und außerdem zwei γ -Photonen,

¹⁴⁾ anknüpfend an die von P. C. Capron (Ann. Soc. sci. Bruxelles Sér. B, 55, 222 [1935]) richtig auf die Bildung von H-Atomen zurückgeführte Ortho-Para-Wasserstoff-Umwandlung durch α -Strahlen.

¹⁵⁾ H. Eyring, J. O. Hirschfelder u. H. S. Taylor, J. chem. Physics 4, 479, 570 [1936].

¹⁶⁾ C. B. Allsopp, Trans. Faraday Soc. 40, 79 [1944].

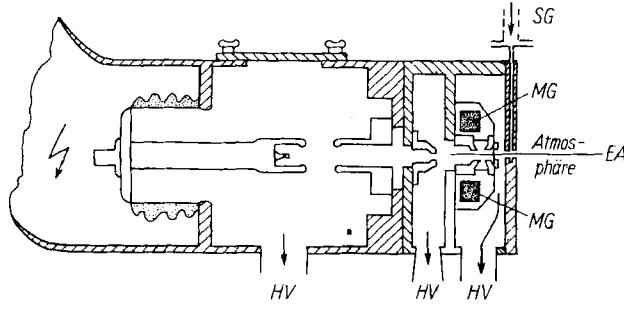
¹⁷⁾ J. Weiss [London] 153, 748 [1944].

das eine mit 1,17 MeV, das andere mit 1,33 MeV. Pro Curie ^{60}Co werden heute etwa 2,5–5 \$ veranschlagt, aber die Kosten für Schutz- und Fernbedienungsvorrichtungen können ein Vielfaches ausmachen. In manchen Laboratorien sind bereits Strahler mit 1000 bis 10000 Curie installiert¹⁸⁾. Die größte, jetzt in Oak Ridge fertiggestellte ^{60}Co -Strahlungsquelle soll 300000 Curie haben. Demgegenüber betrug der Gesamtbestand an natürlich radioaktiven Radiumpräparaten auf der ganzen Welt 1954 nur etwa 2400 Curie.

1 Curie, ursprünglich gedacht als das Strahlenäquivalent von 1 g Radium, ist heute definiert als die Radioaktivität, die pro sec. $3,7 \cdot 10^{10}$ einzelne Zerfallsakte gibt. Für die Angabe der Leistung muß aber auch noch die Energie der betrachteten Strahlung definiert sein. Werden z.B. pro sec $3,7 \cdot 10^{10}$ γ -Photonen mit einer Energie von 1 MeV ausgestrahlt, so beträgt die Leistung 1 MeV/Curie = = 5,893 mWatt. Bei 10000 Curie γ -Strahlung von 1 MeV hätten wir demnach eine Leistung von 10000 MeV Curie entsprechend 58,9 Watt bzw. 51,6 kcal pro h.

Interessante Möglichkeiten für eine präparative Radiations-Chemie mit nicht-radioaktiven Strahlern (vgl. Tabelle 1) bietet vor allem die Verwendung von Elektronenstrahlen, die z. B. im General Electric-Verfahren zur Härtung von Polyäthylen oder anderwärts zum Sterilisieren von Verpackungen etc. benutzt werden. Die Elektronen werden auf verschiedene Weise beschleunigt (van de Graaff-Generator, Resonanztransformator, Linear-, Kaskadenbeschleuniger) und durch ein Lenard-Fenster (aus z. B. Aluminium, Beryllium, Titan, V2A-Stahl) ins Freie geführt.

Ohne ein Fenstermaterial zu passieren, können Elektronen von ca. 150 KeV mit dem neuen Elektronengenerator (vgl. Bild 1) von Heraeus mittels Druckstufenstrecken¹⁹⁾ direkt in die Luft gelangen. Das Gerät kann Elektronenstrahlen mit einer Leistung von 3 KW entsprechend 500000 MeV-Curie abgeben. Dieses ist



A 827.1

Bild 1

Schema des Elektronengenerators Heraeus-Hanau
SG Schutzgas; MG magnetische Linse; HV Hochvakuum;
EA Austritt der Elektronen

¹⁸⁾ a) M. Burton, J. A. Ghormley u. C. J. Hochanadel, Nucleonics 13, 74 [1955]. b) J. A. Ghormley u. C. J. Hochanadel, Rev. sci. Instruments 22, 473 [1951]. c) vgl. a. Das neue Strahlenforschungslaboratorium der Esso Research and Engineering Company in Linden, New Jersey, USA, Ber. v. M. Peter in „Atomkern-Energie“ 1, 73 [1956]. d) Atompraxis 2, 373 [1956], zit. n. New Processing Tool. Chem. Eng. 7, 114 [1956].

noch fast das doppelte der Leistung des stärksten bisher installierten ^{60}Co -Strahlers und entspricht darin einigen 100 Kilogramm Radium.

Ein entscheidender Unterschied ist jedoch, daß die vom ^{60}Co ausgestrahlte γ -Strahlung eine außerordentlich durchdringende Art Röntgenstrahlung ist, die ohne weiteres selbst durch metallene Wände von Reaktionsgefäßen zur Einwirkung kommen kann. Die Elektronen des Heraeus-Generators werden dagegen in Wasser bereits in einer Schicht von nur wenigen Zehntel-Millimetern praktisch völlig absorbiert.

4. Einteilung strahlenchemischer Prozesse

Alle strahlenchemischen Prozesse werden eingeleitet durch die unmittelbar durch Absorption von Strahlenenergie bewirkten strahlenchemischen Primärreaktionen, die zu höchst reaktiven kurzlebigen Primärprodukten führen.

An die stark endothermen Primärreaktionen schließen sich Sekundärreaktionen und Folgereaktionen an. Diese sind normale thermische Reaktionen oder sogenannte Dunkelreaktionen. Schließlich entstehen als Endprodukte mehr oder weniger stabile Verbindungen, die man in Substanz fassen kann.

Alle Strahlenschäden an lebender Substanz sowie an sonstigem Material (z. B. Alterung und Brüchigwerden von Kunststoffen, Bleichen von Farbstoffen, Zerstörung von Textilien oder Kunststoffen durch Wechselwirkungen mit Farbstoffen, Weichmachern, Veränderungen an Halbleitern oder an den Kristallen von Szintillationszählern etc.) beginnen mit den strahlenchemischen Primärreaktionen. In diesen entstehen extrem reaktionsfähige, in ihren Eigenschaften noch wenig erforschte Primärprodukte, deren chemische Reaktionen (Sekundärreaktionen) und die weiteren oft sich anschließenden Folgereaktionen vielfach erst zu den manifesten Schäden führen. Soweit schädliche Strahlen nicht ferngehalten werden können, müssen die strahlenchemischen Primärprodukte oder Glieder der sich anschließenden Reaktionsfolgen durch geeignete Zusätze (Inhibitoren) abgefangen oder dezaktiviert und damit unschädlich gemacht werden.

Manche Verbindungen, vor allem solche mit S—H-Gruppen wie Cystein, Cysteamin usw. können auch *in vivo* einen gewissen Schutz gegen ionisierende Strahlen gewähren^{12a,20)}.

Folgende, aus der Photochemie stammende Einteilung strahlenchemischer Prozesse erscheint zweckmäßig:

I. Direkte und indirekte strahlenchemische Prozesse mit Quantenausbeuten $\Phi \leq 1$ und entsprechend zu interpretierenden niedrigen G-Werten (z. B. $G < 10$) (Definition s. S. 582–583).

¹⁹⁾ Zur Entwicklung des Elektronengenerators: a) A. Lorenz (W. C. Heraeus, Hanau): Die Erzeugung sehr starker Elektronenstrahlen an Luft mittels Druckstufenstrecken (Vortrag auf der Physiker-Tagung in Bad Nauheim 1956). b) W. E. Pauli, Physik XXI, 11 [1920]. c) B. Schumacher, Optik 10, 116 [1953].

²⁰⁾ a) U. Hagen u. R. Koch, Z. Naturforsch. 12b, 240 [1957]; b) vgl. a. R. Koch u. H. Langendorff, Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen Nuklearmedizin 86, 616 [1957].

| | Spannung | Strom | Strahlenleistung | Literatur |
|---|------------------|--|--|---|
| a) Elektronenbeschleuniger: | | | | |
| 1. Van de Graaff Generator High Voltage Engineering Corp. Cambridge, Massachusetts, USA | 3 MeV | 4 mA | 12000 W | F. L. Foster, D. R. Dewey II u. A. J. Gale, Nucleonics, Bd. II, Nr. 10, S. 14–17 [1953] |
| 2. Elektronengenerator (Heraeus, Hanau) | 150 kV | 20 mA | 3000 W | Heraeus, Firmenschrift ¹⁹⁾ |
| 3. Resonance Transformer (General Electric) | 1 MeV | 0,5 mA | 500 W | I. A. Knowlton, G. R. Mahn u. J. W. Ranft, Nucleonics, Bd. II, S. 64–66 [1953] |
| b) Röntgenstrahler: | | | | |
| Hochleistungsröntgenröhre mit Membran-Drehanode (B. Rajewsky und O. Heuse) | 40 kV | 1,6 A | 65000 W (Röhrenleistg.) Dosisleistg. 30000 r/sec | W. Schaafs: Erzeugg. von Röntgenstrahlen, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Bd. 30: Röntgenstrahlen S. 42, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. |
| c) ^{60}Co -Strahlungsquelle (Oak Ridge) | 1,17 1,33 MeV | Aktivität 85000 bis 300000 Curie | | Nucleonics, Bd. XV, Nr. 3, S. 98 [1957] |

Tabelle 1. Leistungsfähige Strahlenquellen für präparative Radiations-Chemie

- a) Direkte strahlenchemische Prozesse, in denen strahlenchemische Primärprodukte stöchiometrisch in die Endprodukte eingehen. (Photoisomerisierungen wie Ergosterin \rightarrow Vitamin D₂, Fumarsäure \rightarrow Maleinsäure, Anthracen-Dimerisation, Pikanon-Bildung aus Aceton + Isopropanol usw.).
- b) Indirekte strahlenchemische Prozesse, z. B. photosensibilisierte, in denen die strahlenchemischen Primärprodukte nicht in die Endprodukte eingehen. (Photosynthese in den Pflanzen, Askaridolsynthese als photosensibilisierte Diensynthese mit O₂, durch Benzophenon sensibilisierte Addition von Isopropanol an Fumarsäure zu Terebinsäure usw.).

II. Strahlen-induzierte Prozesse mit hohen Quantenausbeuten (z. B. $\Phi = 10^2$ – 10^4) bzw. entsprechend hohen G-Werten. Sie entsprechen völlig den rein chemisch durch freie Radikale induzierten Radikalkettenreaktionen, indem lediglich die strahlenchemischen Primärprodukte die Anfangsglieder thermischer Reaktionsketten bilden²¹⁾. Daher sind hier die strahlenchemischen Primärprodukte am Gesamtumsatz nur zu einem oft sehr kleinen Bruchteil beteiligt, der sich aus der mittleren Kettenlänge der chemischen Kettenreaktionen ergibt. (Chlorknallgas-Reaktion, Polymerisation, Halogenierung, Sulfochlorierung, Carbochlorierung, Kettenreaktionen mit O_2 , mit SO_2 , mit H_2S und Mercaptanen, mit Olefinen usw.).

5. Energieverhältnisse

Nach Bild 2 liegen die Energien der optischen Photonen größtenteils im Bereich der chemischen Bindungsenergien. Die optischen Photonen „passen“ also gerade in den Bereich chemischen Geschehens, in dem unter Abgabe von Energie durch Paarung zweier Elektronen eine

gebaut werden, bis seine Einzelportionen in den durch das bestrahlte System vorgegebenen chemischen und thermischen Energiebereich passen und dort verwertet und aufgehen können. Dies geschieht nun aber nicht etwa so, daß

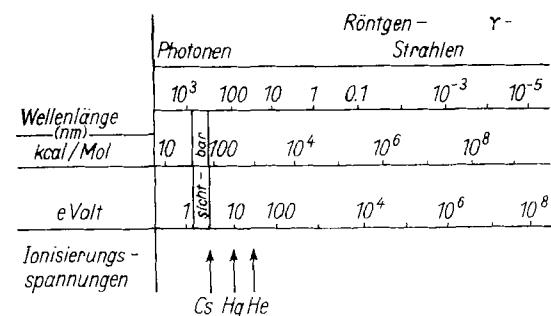


Bild 3. Energieskala der Strahlenchemie

jede mit dem großen Energiepaket in Wechselwirkung tretende Molek el sich etwa gerade soviel nimmt, wie sie z. B. als Aktivierungsenergie zur Spaltung einer chemischen Bindung verbrauchen könnte. Vielmehr werden aus dem Inneren der Elektronenhüllen der getroffenen Atome Elektronen minderer Energie herausgeschossen, die aber doch noch ein Vielfaches der Energie chemischer Bindungen besitzen und damit ihrerseits weiterwirken. Die so entstehenden „Sekundär-Elektronen“ sind also eine als Verästelung längs des Weges des großen Energiepaketes auftretende weitere Strahlenart, die nun eigentlich erst und schließlich die überwiegende Mehrzahl der strahlenchemischen Primärprodukte erzeugt. Daher haben wir es in der Radiations-Chemie praktisch immer mit den Wirkungen von Elektronen zu tun.

Jedes Teilchen, aus dessen extranuklearem Elektronensystem durch Strahlenenergie ein Elektron herausgeschossen wird, geht hierdurch in ein stärker elektronen-affines Teilchen der nächst höheren Oxydationsstufe über, bzw. geht jedes Teilchen, das ein solches Elektron aufnimmt, hierdurch in die nächst niedrigere Oxydationsstufe über. Sind aber solche Oxydations- oder Reduktions-Stufen im vorgegebenen thermischen Bereich nicht beständig, so verschwinden sie, in kondensierter Phase häufig in Zeiten $< 10^{-12}$ sec, bald wieder durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons. Die hierbei freiwerdende Energie führt oft zur Bildung energiereicher, elektronisch angeregter Teilchen, die mannigfaltig (Spaltung in Atome und Radikale, Addition, Isomerisierung, Lumineszenz) weiterreagieren können.

Ein der Quantenausbeute in der Photochemie analoges Kriterium radiations-chemischer Vorgänge gibt es wegen dieser Verschiedenartigkeit der Primärprozesse nicht. Insbesondere entspricht das heute „Ionenpaar-Ausbeute“ genannte M/N -Verhältnis (M = Anzahl umgesetzter Moleküle, N = Anzahl gebildeter Ionenpaare) weder der Quantenausbeute noch lässt es sich entsprechend verwenden. Da die primäre Ionisation in kondensierter Phase nicht gemessen werden kann, bleibt die Angabe der Ionenpaar-Ausbeute ohnehin auf die Gasphase beschränkt. Sie befriedigt aber auch hier oft nicht, da sie die gleichzeitig in größerer (etwa doppelter) Menge auftretenden ungeladenen Primärprodukte (Atome, Radikale, angeregte Moleküle) nicht berücksichtigt.

Als allgemeines Kriterium radiations-chemischer Reaktionen ist von *M. Burton* die „Energie-Ausbeute“ mit dem Symbol G eingeführt worden. Der G-Wert gibt die Anzahl umgesetzter oder entstandener Moleküle pro 100 eV

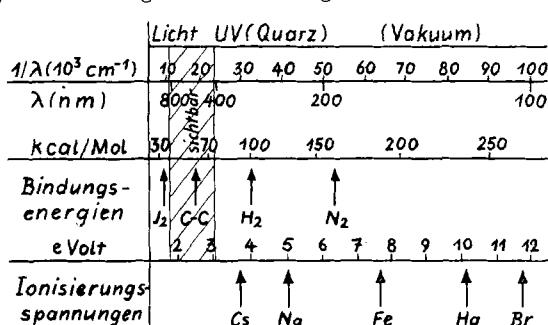


Bild 2. Energieskala der Photochemie

chemische Bindung entsteht, oder unter Aufnahme von Energie Elektronenpaare gespalten und dadurch σ - oder π -Bindungen gelöst werden. Charakteristisch werden optische Photonen in ganzen Quanten absorbiert. Hieraus ergibt sich die Bedeutung der Quantenausbeute.

Dagegen kann die Energie der Röntgen- und γ -Strahlen das Millionenfache optischer Photonen erreichen (Bild 3). Hier sind die Photonen als einzelne Energiepakete viel zu schwere Brocken, als daß sie auf einmal chemisch verkraftet werden könnten; sie „passen“ höchstens zu den im Vergleich zu den Elektronen des chemischen Bereichs unverhältnismäßig fester gebundenen inneren Elektronen der K-, L-, M- usw. -Schalen.

Nun ist es gleichgültig, ob die Energiepakete der Radiations-Chemie als α -Strahlen, Protonen oder Deuteronen usw., als β - oder als γ -Strahlen eingestrahlt werden: In jedem Falle muß das Energiepaket sukzessive solange ab-

² ¹⁾ *J. J. Martin*, Chem. Engng. News 33, T. 2, 1424 [1955].

absorbiertener Energie an. Das umgesetzte Material wird (wie z. B. unten für das Ferrosulfatdosimeter) in Klammern gesetzt und die Strahlenart als Subskriptum angegeben. Da 1 eV 23 kcal entspricht, sollten 4 eV bzw. 92 kcal zur Spaltung von 1 Mol kovalenter Bindungen ausreichen und daher G-Werte von 25 für die Spaltung kovalenter Bindungen möglich sein. Praktisch gefunden werden jedoch G (aliphatische Kohlenwasserstoffe) ~ 6 , G (aromatische Kohlenwasserstoffe) $< 0,3$. Sehr große G-Werte, z. B. über 25, häufig in Größenordnungen von 10^2 – 10^5 , sind ein Kriterium für Kettenreaktionen.

Die Geschwindigkeit der Energieabsorption bzw. der Dosisgeschwindigkeit in verdünnten wässrigen Lösungen oder Systemen äquivalenter Elektronendichte wird meist mit dem besonders gut vermessenen „Ferrosulfat-Dosimeter“²²⁾ bestimmt. Unter Standardbedingungen (10^{-3} bis 10^{-4} m Eisen(II)-sulfat, 0,8 n H_2SO_4 unter Luft oder O_2) ist z. B. G_γ (Fe^{3+}) = 15,5. Je nach Zweck werden andere chemische Reaktionen dosimetrisch verwendet. Durch Ausnutzung von Kettenreaktionen, z. B. beim Chloroform-Dosimeter mit G-Werten von 40 bis 6000 (je nach Zusammensetzung) lässt sich die Empfindlichkeit auf Kosten von Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erheblich steigern. Der Aufgabenbereich der chemischen Dosimetrie ionisierender Strahlen ist von dem der chemischen Aktinometrie optischer Strahlen zur Ermittlung der Quantenausbeute wesentlich verschieden.

Je nach Absorptionswahrscheinlichkeit und Eindringtiefe der einzelnen Strahlensorte können die radiationschemischen Primärprodukte im gleichen Milieu in sehr verschiedenen Abständen voneinander auftreten, wodurch das Bild der Sekundär- und Folgereaktionen wesentlich verändert werden kann. Z. B. dringen α -Teilchen nicht so tief ein wie Elektronen gleicher kinetischer Energie und erzeugen daher sehr viel höhere lokale Konzentrationen der Primärprodukte.

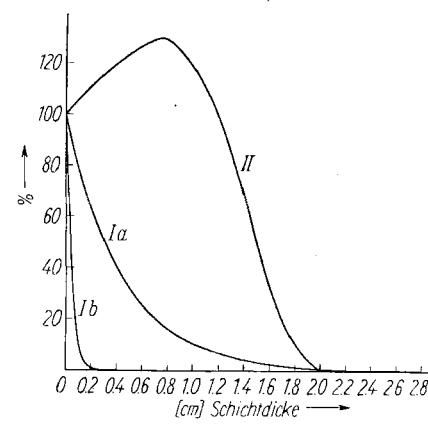
Im Bereich der Photochemie gilt für die Absorption der Photonen das *Lambert-Beersche Gesetz*. Hiernach wird die Einstrahlung I_0 in der zur Strahlrichtung senkrechten Schicht d (cm) einer c-molaren Substanz oder Lösung entsprechend dem für die betreffende Wellenlänge und Substanz bei der Versuchstemperatur charakteristischen molekularen dekadischen (Bunsenschen) Extinktionskoeffizienten auf den durch den Faktor $10^{-\epsilon cd}$ gegebenen Bruchteil geschwächt. Es ist die noch durchgehende Strahlung $I_D = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cd}$.

Praktisch ist die photochemische Reaktion meist auf eine dünne, an der Einstrahlungsfläche durch eine Fensterwand begrenzte Schicht beschränkt, deren Dicke oft nur Bruchteile eines Millimeters beträgt. Deshalb machen die Inhomogenität der photochemischen Reaktion (Bild 4) und die hieraus folgenden besonderen Verhältnisse an der Fensterwand präparativ solche Reaktionen gelegentlich schwierig.²³⁾

In der Radiationschemie dagegen verlaufen infolge des hohen Durchdringungsvermögens der ionisierenden Strahlen, vor allem der Röntgen- und γ -Strahlen, Reaktionen im durchstrahlten Material angenähert homogen. Angesichts der zunehmenden Anwendung künstlicher Elektronenstrahlen im Energiebereich von 1 MeV und darüber lohnt es, gerade die hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten der Absorption denen der Photochemie gegenüberzustellen.

Die maximale Schichtdicke eines Materials, die von einem Elektronenstrahl durchdrungen werden kann, ist direkt proportional der Beschleunigungsspannung des Strahls und umgekehrt proportional der Dichte des bestrahlten Gutes. Ein 1 MeV Elektronenstrahl kann etwa 0,5 cm Wasser, ein 4 MeV-Elektronenstrahl etwa 2 cm Wasser durchdringen. Während aber die absorbierte Dosis im optischen Bereich in der Strahlachse exponentiell abfällt, steigt sie bei den in Bild 4 und 5 gezeigten Elektronenstrahlen zunächst auf ein Maximum an, das in einer Tiefe von etwa

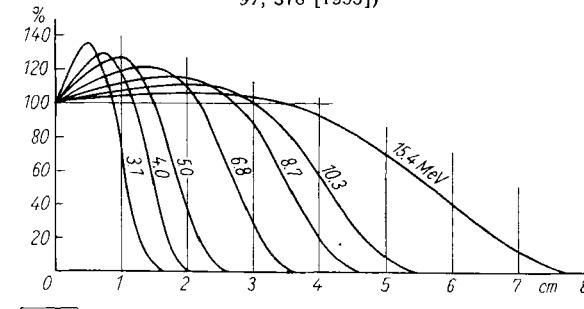
2 cm bei 4 MeV erreicht wird.



[A 827.4]

Bild 4

Absorptionskurven für Licht und β -Strahlung
 Ia: Absorptionskurve einer 10^{-4} m, wässrigen Lösung ($\epsilon = 10000$) in Abhängigkeit von der Schichtdicke
 Ib: Absorptionskurve einer 10^{-3} m, wässrigen Lösung ($\epsilon = 10000$) in Abhängigkeit von der Schichtdicke
 II: Kurve der rel. spezifischen Dosis auf der Strahlachse für 4 MeV-Elektronen, bezogen auf Wasser (nach B. Markus, Strahlentherapie 97, 378 [1955])



[A 827.5]

Bild 5

Relative spezifische Dosis auf der Strahlachse, bezogen auf Wasser, bei „großem“ Strahlquerschnitt (nach B. Markus, Strahlentherapie 97, 378 [1955])

einem Drittel des gesamten Durchdringungsvermögens liegt, fällt dann wieder ab und erreicht bei etwa knapp Zweidrittel der Gesamtreichweite wieder den gleichen Wert wie in der Einstrahlungsfläche. Soll also (z. B. für Sterilisierungszwecke) eine Mindestdosis im durchstrahlten Bereich garantiert sein, so geschieht dies, wenn man etwa Zweidrittel der Maximalreichweite durchstrahlt. Durch Einstrahlen von zwei gegenüberliegenden Seiten lässt sich der Bereich gleicher Mindestdosis nicht nur verdoppeln, sondern wegen der Überlappung der beiden letzten Drittelschichten noch auf etwa das 2,4-fache steigern.

Während im optischen Bereich bis etwa 5 eV die charakteristische selektive Absorption durch bestimmte Atomkombinationen unter Bildung angeregter Produkte erfolgt, treten bis ca. 50 keV primär vor allem photoelektrische Effekte ein. Bei höheren Energien nehmen Compton-Effekte (Absorption z. B. eines γ -Quants unter Emission eines sekundären energieärmeren γ -Quants und eines Rückstoß-Elektrons) immer mehr Raum ein; bei Energien über 20 MeV, also im allgemeinen außerhalb des Bereichs präparativer Strahlenchemie, überwiegen (Elektron-Positron-) Paarbildungsprozesse. Die Mehrzahl einzelner Primärreaktionen wird bewirkt durch Sekundärelektronen im Energiebereich bis etwa 100 eV. Eine nähere Behandlung der physikalischen Prozesse der Energieabsorption ist unter den chemischen Aspekten dieses Aufsatzes nicht nötig.

6. Zur Bestimmung des Primärprozesses

Während in der Photochemie eine klare gedankliche wie experimentelle Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundärprozessen sowie zwischen Primär- und Sekundärprodukten möglich ist, ergeben sich in der Radiations-Chemie wegen der andersartigen und sehr unselektiven

²²⁾ G. J. Hine u. G. L. Brownell: Radiation Dosimetry, Academic Press Inc., Publ., New York 1956.

Absorption der Strahlenenergie recht komplizierte Verhältnisse, die solche Abgrenzungen sehr erschweren. Ebenso schwierig wird hier oft die zunächst einfach scheinende Unterscheidung zwischen direkten und indirekten strahlen-chemischen Reaktionen. Dies hat vor allem seinen Grund in der experimentell gesicherten Übertragung von Ionisations- oder Anregungsenergie. Sie kann einmal von einer Moleköl auf eine andere, dann aber auch von einem Teil einer Moleköl auf einen anderen Teil derselben Moleköl stattfinden.

Photochemische und radiations-chemische Prozesse zeigen nun immer wieder gemeinsam die typischen Merkmale homolytischer Reaktionen²³⁾, die auf der vorübergehenden Bildung von Atomen, freien Radikalen oder Radikal-Ionen oder von „angeregten“ Molekeln mit den chemischen Eigenschaften von Diradikalen beruhen.

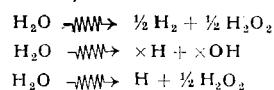
Charakteristisch für solche Zwischenprodukte ist ihre besondere Affinität gegenüber O₂, NO, SO₂, Diphenyl-pikryl-hydrazyl, Jod, Acrylnitril und anderen Radikalfängern, z. B. aromatischen Aminen, ferner ihre Fähigkeit zur Induktion von Radikalkettenreaktionen in Polymerisations-, Chlorierungs-, Sulfochlorierungs- oder Carbochlorierungsprozessen usw.

Die strahlenchemischen Reaktionen verlaufen also über Primär- oder möglicherweise Sekundär- und Folgeprodukte mit typischen Radikal-Eigenschaften, die durch

1. Anregung
2. Ionisation, durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen
3. Spaltung unter Bildung von Atomen und bzw. oder freien Radikalen entstehen können.

Diese Prozesse mögen sowohl nebeneinander als auch hintereinander in verschiedenen Reihenfolgen ablaufen.

Ohne über die etwa vorgelagerten Prozesse etwas auszusagen, bedeutet das Symbol $\xrightarrow{\text{WW}}$ in der Radiations-Chemie „liefert bei Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen“. Die frühesten nachweis- und meßbaren Reaktionen bei Bestrahlung von Wasser²⁴⁾ sind z. B.:



7. Elektronisch angeregte Moleköl und sonstige Zwischenprodukte

Atome oder Moleköl können außer im energieärmsten Normalzustand auch in „angeregten“ (oder aktivierten) Zuständen mit höherer Elektronenenergie existieren.

Bei „elektronisch angeregten“ Moleköl sind die verschiedenen Elektronenzustände durch Quantenbedingungen auf bestimmte Energiestufen und Spinkonfigurationen festgelegt²⁴⁾. Bei mehratomigen Moleköl gehört zu jedem Elektronenzustand eine bestimmte Kernkonfiguration.

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kernschwingungsterme der jeweiligen Elektronenzustände der Moleköl werden im thermodynamischen Gleichgewicht durch den Boltzmannschen Verteilungssatz beschrieben. Dieses Gleichgewicht innerhalb der Kernschwingungen stellt sich in Flüssigkeiten und in nicht zu verdünnten Gasen extrem schnell ein. Nach dem Franck-Condon-Prinzip bleiben nun während des unvergleichlich rascheren, quantenhaft erfolgenden Übergangs zwischen zwei verschiedenen Elektronenzuständen die Lagen und Impulse der trägen Atomkerne zunächst unverändert. D. h. eine in der Kengleichgewichtslage des Ausgangszustandes befindliche Moleköl

²³⁾ a) E. W. R. Steacie: *Atomic and Free Radical Reactions*, Bd. 1 u. 2, Reinhold Publ. Corp., New York 1954. b) W. A. Waters: *The Chemistry of Free Radicals*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1948.

²⁴⁾ S. hierzu insbes. Th. Förster, Fußnote 2d.

ist im ersten Moment des neuen Zustandes noch in der Ausgangskernkonfiguration in Ruhe. Von dieser weicht die Gleichgewichtslage des neuen Elektronenzustandes um definierte Beträge der einzelnen Kernkoordinaten ab. Unter Abgabe von Energie an die Umgebung stellt sich nun das neue thermodynamische Gleichgewicht ein (Thermalisierung).

Z. B. ist die bei optischer Anregung von Fluoreszenzen aufgenommene Kernschwingungsenergie, soweit sie die mittlere thermische Energie der Umgebung überschreitet, im allgemeinen bereits vor der Emission durch Molekölzusammenstöße abgeführt, es ist dann das Emissionsspektrum von der erregenden Wellenlänge unabhängig. Der Schwerpunkt des Emissionsspektrums liegt daher nach der Stokeschen Regel bei längeren Wellen als der des Absorptionsspektrums.

Bei der Photo-radikaldissociation einer Cl₂-Moleköl entstehen ein angeregtes (Cl (2P_{1/2})) und ein unangeregtes (Cl (2P_{3/2})) Chlor-Atom²⁵⁾, für die eine chemische Unterscheidung nicht bekannt geworden ist.

Analog liegt das aus J⁻ durch $\lambda = 225$ nm erzeugte Jod-Atom im Grundzustand (2P_{3/2}) vor, während das durch $\lambda = 192$ nm erzeugte Jod-Atom primär als angeregtes (2P_{1/2}) auftritt.

Obwohl innerhalb eines jeden Elektronenzustandes zahlreiche Moleköl mit verschiedenen Energieinhalten vorliegen, wird vom chemischen Standpunkt aus der Ausdruck „Moleköl im Normalzustand“ als Sammelbegriff aller im normalen Elektronenzustand vorhandenen momentan verschiedenen temperierten Teilchen der gleichen Molekölart verwendet.

Wird die Aktivierungsenergie von der thermischen Energie des Systems aufgebracht, so sprechen wir von einer thermischen oder Dunkel-Reaktion. Wenn sie jedoch durch optische Photonen bzw. durch Strahlen mit einer Mindestenergie optischer Photonen geliefert wird, so liegt eine photochemische bzw. strahlen-chemische Reaktion vor.

Selbst wenn eine Moleköl thermisch und optisch den gleichen Energiebetrag als Aktivierungsenergie erhält, braucht sie nicht diesen Aktivierungszustände auszubilden. Das besondere der strahlenchemischen Reaktion ergibt sich vielmehr gerade aus der besonderen Art der Energiezufuhr. Z. B. kann man auch einer Uhr auf verschiedene Weise Energie zuführen, indem man sie entweder erwärmt oder mit einer zweiten Uhr zusammenstoßen lässt, oder indem man sie durch Spannung der Feder bis zum Einrasten in einem höheren Spannungszustand aufzieht. Für den Betrieb der Uhr ist nur die „Anregung“ durch Federspannung die adäquate Energiezufuhr.

Soweit in den strahlenchemischen Primärprozessen thermalisierte, elektronisch angeregte Moleköl auftreten, sind deren Eigenschaften unabhängig von der erzeugenden Strahlenart jeweils dieselben, entsprechend den durch Quantenbedingungen festgelegten Elektronenzuständen und Kernkonfigurationen. Während aber die optische Anregung im allgemeinen nur die energetisch niedrigsten und daher relativ stabilsten (Singulett- und Triplett-)Anregungszustände liefert, können in besonderen sehr seltenen Fällen, optisch vor allem unter extremen Einstrahlungsdichten, mit ionisierenden Strahlen unter geeigneten Ionisierungsdichten auch energetisch höher liegende Anregungszustände, z. B. auch durch successive Anregung vom ersten zum zweiten²⁶⁾ usw. Anregungszustand ausgebildet werden.

Bei allen Umwandlungen strahlenchemischer Primärprodukte sind zu unterscheiden:

a) Reaktionen noch nicht thermalisierter Primärprodukte; sie sind charakterisiert durch Unabhängigkeit von der Temperatur und Abhängigkeit von der Größe des aufgenommenen Energiebetrages. Solche Reaktionen sind entweder rein

²⁵⁾ G. Scheibe, Strahlentherapie 101, 569 [1956].

²⁶⁾ M. Burton u. J. L. Magee: J. chem. Physics, 23, 2194 [1955].

monomolekular oder durch Reaktion mit dem unmittelbar umgebenden Lösungsmittel pseudo-monomolekulare Prozesse. (Hierher gehören ihrem Wesen nach auch die „Energieketten“ im Sinne von Christiansen, die bei hohen Temperaturen und besonders stark exothermen Reaktionen einen kettenartigen Zusammenhang von Elementarreaktionen hervorrufen).

b) Reaktionen thermalisierter Primärprodukte. Sie weisen die typischen Merkmale chemischer Dunkelreaktionen auf. Da sie in Lösungen und nicht zu verdünnten Gasen dominieren, spielen sie im Bereich der präparativen Strahlenchemie im allgemeinen die wesentliche Rolle. Echte bimolekulare Reaktionen in Lösung sind wegen der vorgelegten Diffusionsprozesse nur bei thermalisierten Primär- und Folgeprodukten möglich. Aus dem Nachweis diffusionskontrollierter Teilprozesse strahlenchemischer Reaktionen folgt deshalb umgekehrt, daß thermalisierte Zwischenprodukte auftreten.

Wenn nun das absorbierende Elektronensystem einer Moleköl durch Absorption eines Lichtquants einen Energiebetrag von der Größe einer Bindungsenergie innerhalb dieses Systems absorbiert, so verschwindet momentan eine chemische Einfachbindung oder was meistens weniger Energie erfordert, eine π -Bindung eines ungesättigten Systems, und die gesamte Moleköl muß sich auf die neue Situation einstellen.

Zweiatomige Moleköl, deren Atome nur durch eine Einfachbindung verbunden sind, z. B. Chlor, gehen also nach Absorption eines wirksamen Lichtquants in zwei Chlor-Atome über, die sich in die neuen energetischen Verhältnisse zunächst dadurch einfügen müssen, daß sie sich voneinander entfernen. Da zwischen den beiden Chlor-Atomen keine chemischen Bindekräfte mehr bestehen, können sie auseinander diffundieren, sie können sich aber auch in stark exothermer Reaktion wieder zu Chlor-Moleköl ver-einigen. Nach dem Franck-Rabinowitch-Prinzip ist die Chance für die Rückbildung von Cl_2 am größten, solange sich die Chlor-Atome noch ganz nahe, also in Lösung gemeinsam in einem Käfig von der Spaltung her umgebender Lösungsmittelmoleköl befinden. Diese Rückreaktion wird als primäre Rekombination bezeichnet. Man erklärt dadurch, daß die Quantenausbeuten mancher Photoradikaldiassoziationen, wie die Spaltung von Cl_2 oder von Aceton, kleiner oder oft wesentlich kleiner gefunden werden als theoretisch zu erwarten.

Über die Eigenschaften der bei strahlen-chemischen Prozessen als Zwischenprodukte auftretenden thermalisierten Atome oder freien Radikale²³⁾ wissen wir aus anderen Quellen (Chemie freier Radikale seit Gomberg 1900, Radikalkettenreaktionen, Polymerisationskinetik²⁷), Elektrodenprozesse, elektrische Entladungen, Inhibitorwirkungen usw.) gut Bescheid. Reaktionen, die über Atome oder Radikale ablaufen, werden allgemein als homolytische bezeichnet.

Dagegen sind unsere Kenntnisse von den chemischen Eigenschaften thermalisierter elektronisch angeregter Moleköl noch in den Anfängen. Die photochemische Anregung geschieht meist durch einen optisch erlaubten Übergang zwischen einem Singulett-Grundzustand M (Elektronenspin $\uparrow\downarrow$) und dem sehr kurzlebigen (ca. 10^{-9} sec) ersten angeregten Singulett-Zustand M^* (Elektronenspin $\uparrow\downarrow$), den man mit dem thermalisierten fluoreszenzfähigen Anregungszustand der Moleköl M identifiziert. Dieser kann sehr schnell in den etwas energieärmeren metastabilen ersten Triplet-Anregungszustand M^{**} (Elektronenspin $\uparrow\uparrow$) übergehen, der nach G. N. Lewis^{28a-d} und M.

Kasha mit dem phosphoreszenzfähigen Anregungszustand identisch sein soll (vgl. Termschema, Bild 6 und 7). M^{**} kann auch direkt aus M hervorgehen; wegen des „verbetenen“ Überganges zwischen zwei Elektronenzuständen verschiedener Multiplizität besteht jedoch für derartige Prozesse nur eine sehr viel geringere Absorptionswahrscheinlichkeit.

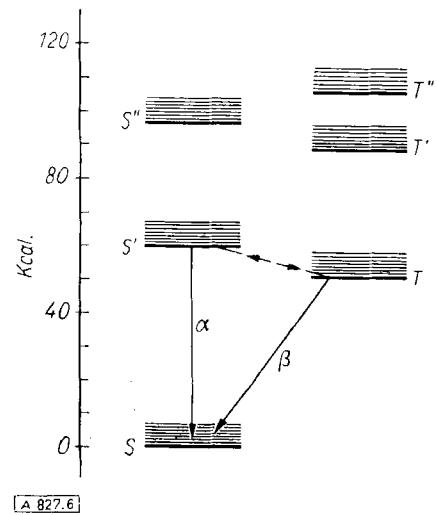


Bild 6
Jablonski-Diagramm für Fluorescein in Borsäure-Glas (nach G. N. Lewis und M. Kasha^{28a}))

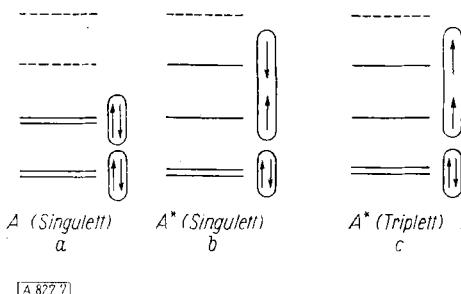


Bild 7
Termschema (nach Th. Förster²⁴). Besetzung der molekularen Bahneigenfunktionen in verschiedenen Elektronenzuständen einer Moleköl. --- freie Bahnen; — einfach besetzte Bahnen; == doppelt besetzte Bahnen; () gekoppelte Spins

Elektronisch angeregte Moleköl können entweder unter Emission von Lichtquanten in den Grundzustand übergehen oder anderweitig chemisch reagieren. Eine häufige chemische Reaktion angeregter Moleköl ist der strahlunglose Übergang in die Grundmoleköl, bei dem die aufgenommene Strahlenenergie als Wärme abgegeben wird.

Ionisierende Strahlen^{25,26} erregen häufig bei lumineszenzfähigen Stoffen praktisch die gleichen Lumineszenzen wie optische Anregung. Hier werden also durch Sekundärelektronen und durch optische Quanten die gleichen lumineszenzfähigen Anregungszustände in prinzipiell verschiedenen Prozessen ausgebildet. Langsame (subexcitation-)Elektronen, deren Energie für die Erreichung des ersten Singulett-Anregungszustandes nicht mehr genügt, sollen nach neuesten theoretischen Untersuchungen²⁹ direkt von M (Singulett) zu M^{**} (Triplet) führen.

Die physikalische Theorie elektronisch angeregter Moleköl beschäftigte sich fast ausschließlich mit deren Lumineszenz-Eigenschaften²), liefert aber keine Hinweise für eine chemische Erkennung und Unterscheidung elektronisch angeregter Moleköl.

²⁷⁾ L. Küchler: Polymerisationskinetik, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951.

²⁸⁾ a) G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 66, 2100 [1944]. b) G. N. Lewis u. M. Kasha, ebenda 67, 994 [1945]. c) G. N. Lewis, D. Lipkin u. T. T. Magel, ebenda 63, 3005 [1941]. d) G. N. Lewis u. M. Calvin, ebenda 67, 1232 [1945]. e) Th. Förster, Naturwissenschaften 36, 240 [1949]. f) D. S. McClure, J. chem. Physics 17, 905 [1949].

²⁹⁾ Vgl. M. Burton u. J. L. Magee, Naturwissenschaften 43, 433 [1956].

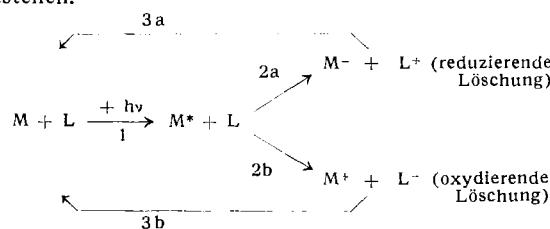
Die Quanten- und Energieausbeuten der Lumineszenzprozesse sind im Bereich der präparativen Strahlenchemie wie der Strahlenbiologie, meist nur sehr niedrig. Man kann daher durch Lumineszenzuntersuchungen nur über Nebenreaktionen etwas aussagen, die höchstens etwa 5%, meistens aber weniger als 1% ausmachen.

Es lassen sich jedoch wichtige Rückschlüsse auf die chemischen Eigenschaften von Molekülen in strahlungsfähigen Anregungszuständen ziehen. So spalten gewisse Phenole und aromatische Amine während der kurzen Dauer ihrer fluoreszenzfähigen Anregungszustände Protonen ab, sind also stärker sauer als im Normalzustand (Förster*) und Mitarbeiter). In bestimmten p_{H} -Bereichen können daher das Absorptionsspektrum des undissozierten Phenols, das Fluoreszenzspektrum des Phenolat-Anions und mit Hilfe der Porterschen Blitzspektroskopie gleichzeitig auch das Absorptionsspektrum des angeregten Phenolat-Anions gefunden werden. Analog sind aromatische Ketone und Carbonsäuren, die im fluoreszenzfähigen Anregungszustand Protonen addieren können, basischer als im Normalzustand.

Weiter kann man aus Lumineszenz-Löscherprozessen, soweit sie als chemische Reaktionen zwischen angeregten Molekülen M^* und Löschsubstanz L angesehen werden dürfen, Rückschlüsse auf chemische Eigenschaften von M^* ziehen.

Auffallend ist zunächst, daß stark wirksame Löscher, wie Phenole, Chinone, aromatische Amine, NO, SO_2 , O_2 usw. stets auch als typische Inhibitoren von Radikalkettenreaktionen wirken können. Soweit diese Parallelen gelten, zeigen also die „Löscherreaktionen“ charakteristische Merkmale homolytischer Reaktionen. So läßt sich auch die Einteilung von Löscherprozessen in reduzierende und in oxydierende, je nachdem, ob die Löscher hierbei als Elektronen-Donatoren oder -Acceptoren wirken können, interpretieren.

Heute bevorzugt man die chemische Deutung^{2d)}, daß M^* vorübergehend vom Löscher ein Elektron empfängt oder an diesen abgibt, so daß aus einer angeregten und einer Normalmolekel in exothermer Reaktion zwei monoradikalische Teilchen, Radikal-Ionen von der Art der Semichinone, entstehen.



Da $(M^- + L^+)$ bzw. $(M^+ + L^-)$ energetisch niedriger liegen als $(M^* + L)$ aber höher als $(M + L)$, gehen sie wieder in $M + L$ über, so daß der Löscherprozeß ohne meßbaren chemischen Umsatz erfolgt.

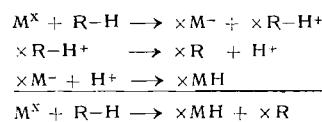
Es ist wohl nicht immer nötig, für 2a und 2b jeweils einen vollständigen Elektronenübergang anzunehmen, wenn man entsprechende kurzlebige Anlagerungsprodukte $M^* \cdot L$ annimmt, die exotherm in $M + L$ zerfallen.

Wenn z. B. die reduzierende Löschmoleköl N-Tetramethyl-p-phenylen-diamin (Wurster-Blau-Base) wäre, (vgl. Abschnitt 11 f) so ginge diese durch Abgabe eines Elektrons in das stabile Radikal-Kation des Wursterschen Blau über und es entstünden aus $M^* + L$ zwei Semichinone.

Ist die Löschmoleköl jedoch ein H-Donator R-H, z. B. von der Art des p-Phenylendiamins, so kann das zunächst analog durch Abgabe eines Elektrons entstandene Radikal-Kation durch Abspaltung eines Protons in ein ungeladenes Radikal übergehen, und ebenso vermag dann das aus M^* gebildete Radikal-Anion ein Proton anzulagern und so ein ungeladenes Radikal zu liefern. Es

*) K. Breitschwert, Th. Förster u. A. Weller, Naturwissenschaften 43, 443 [1956].

entstehen hier also durch einen Übergang eines Elektrons und eines Protons, d. h. durch univalente Hydrierung bzw. Dehydrierung, zwei neutrale Radikale von der Art der Semipinakone.



Als möglicher Gegentyp der univalenten Hydrierung bzw. Dehydrierung ist noch die im Prinzip gleichartige univalente Halogenierung (anstelle von R-H mit Halogenendonatoren z. B. R-Cl) bzw. Dehalogenierung zu diskutieren. Es sei z. B. $M^* = \text{N-Tetramethyl-p-phenylen-diamin}$ und $R-Cl = \text{CCl}_4$. Zunächst entstehen durch Übergang eines Elektrons von M^* auf die oxydierende Löschmoleköl R-Cl zwei Radikal-Ionen; das Anion CCl_4^- geht dann unter Abspaltung von Cl^- in das ungeladene Radikal $\times \text{CCl}_3$ über. Diese Reaktion kann im Sinne der oben angeführten chemischen Auffassung der Fluoreszenzlöscherung ebenfalls reversibel sein, wenn man durch Arbeiten in einem hinreichend viscosen Medium das Zusammendiffundieren von $\times \text{CCl}_3$ -Radikalen und damit die Bildung von Hexachloräthan hemmt.

Oxydierende und reduzierende Löscherung lassen sich nach Th. Förster durch Verwendung des Termschemas einzelner Elektronen in der Moleköl darstellen. Da in der angeregten Moleköl zwei Elektronenbahnen einfach besetzt sind (Bild 7 und 8), besteht der Löscherprozeß entweder (a = reduzierende Löscherung) in der Auffüllung der Bahn niedrigerer Energie aus einer Bahn höherer Energie in der Löschmoleköl, oder (b = oxydierende Löscherung) in dem Übergang des Elektrons aus der Bahn höherer Energie in eine freie Bahn geringerer Energie der Löschmoleköl.

Wie Bild 8 zeigt, führt der Elektronenübergang in einem derartigen Löscherprozeß zu den gleichen Produkten, unabhängig davon, ob der angeregte Zustand ein Singulett- oder Triplet-Zustand ist.

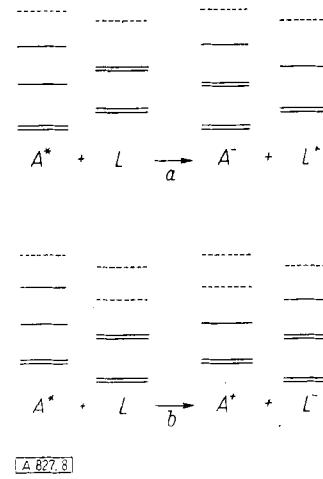


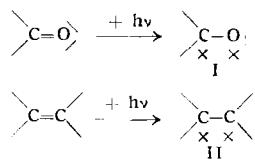
Bild 8. Verschiedene Löschermechanismen im Termschema einzelner Elektronen der beteiligten Molekülen, (nach Th. Förster^{2d)}); a) reduzierende, b) oxydierende Löscherreaktion

Ist definitionsgemäß die Kernkonfiguration in beiden Anregungszuständen praktisch gleich, so unterscheiden sich ihre Reaktionen energetisch nur darin, daß der angeregte Singulett-Zustand etwas höhere Energie besitzt als der angeregte Triplet-Zustand, chemisch betrachtet also in seinem Elektronensystem noch eine spezifische Aktivierungsenergie fixiert ist.

Der angeregte Singulett-Zustand gehört trotz der antiparallelen Spins aller Elektronenpaare nicht zur Mesomerie des (Singulett-)Grundzustandes. Da eine Unterscheidung angeregter Singulett- und Triplet-Zustände mit chemischen Mitteln im allgemeinen nicht möglich ist, wird im folgenden soweit als Vereinfachung zulässig der Sammelbegriff von „Moleköl in einem biradikalischen Anregungszustand“ verwendet. Durch die „Anregung“ wird momentan

ein π -Elektronenpaar in zwei Einzelelektronen in zwei einfach besetzten Bahnen gespalten und von einer Doppelbindung bleibt eine Einfachbindung zurück.

Denkt man sich die Äthylen-Doppelbindung der Fumarsäure oder des trans-Stilbens aufgehoben, so vergrößert sich der Abstand zwischen den C-Atomen, vor allem tritt



aber freie Drehbarkeit der Carboxyl- oder Phenyl-Gruppen um die neue Einfachbindung ein. Diese stellen sich auf die nun energieärmste Lage ein, die bei einer Verdrehung um 90° liegt; so kann also eine cis-trans-Isomerisierung eingeleitet werden. Nach dem Franck-Rabinowitch-Prinzip besitzt die Desaktivierung unter Ausbildung der ursprünglichen sterischen Form eine größere Chance als die sterische Umlagerung, weshalb die Quantenausbeute solcher Isomerisierungen stets kleiner als 0,5 ist.

Ist die freie Drehbarkeit, z. B. durch einen Ring oder durch feste Orientierung der Gruppen in einem glasig erstarnten Medium oder an einem Adsorbat erschwert oder aufgehoben, so kann die für Ausstrahlung von Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzquanten erforderliche Kernkonfiguration des angeregten Singulett- und Tripletzustandes leicht erreicht werden und hierdurch die Quanten- bzw. Energieausbeute solcher Prozesse ansteigen. Die Chance strahlungloser Übergänge in den Grundzustand vergrößert sich umgekehrt mit der Lebensdauer der angeregten Zustände vor allem wegen der nun möglichen anderweitigen chemischen Reaktionen bzw. chemischen Löschprozesse.

Eine chemische Unterscheidung zwischen Molekülen im biradikalischen „Tripletz-Anregungszustand“ und aus diesen hervorgehenden ebenfalls biradikalischen Anregungsprodukten mit mehr oder weniger gegenseitig verdrehten Kernen und Gruppen ist zur Zeit nicht möglich. Deshalb scheint es uns vorläufig am zweckmäßigsten, alle chemisch gleichartig biradikalisch sich benehmenden, thermalisierten, chemisch und kinetisch nachweisbaren Anregungsprodukte unter dem Sammelbegriff „phototrop-isomere Diradikale“ zusammenzufassen.

Das Symbol „rad“ in Verbindung mit der Bezeichnung einer Substanz, z. B. „A^{rad}“ bedeutet „phototrop-isomeres Diradikal von A“. Cis-Stilben^{rad} und trans-Stilben^{rad} sind nicht identisch; die Frage ihres gegenseitigen Überganges ist noch offen.

Innerhalb der biradikalischen Anregungszustände ist nur der angeregte Singulettzustand infolge der antiparallelen Spins sämtlicher Elektronenpaare nicht paramagnetisch. Im stationären Zustand der phototropisomeren Diradikale überwiegen daher, solange keine besonderen Reaktionspartner in hinreichenden Konzentrationen vorliegen, die paramagnetischen Anregungszustände etwa im Verhältnis ihrer Lebensdauer.

Außer reaktionskinetischen Daten der phototropisomeren Diradikale und ihrer mindestens ebenso kurzlebigen (O_2 - usw.). Additionsprodukte wären möglichst quantitative Angaben über Oxydations- und Reduktionsvermögen, UV- und IR-Absorption sowie über Acidität, Basizität usw. und ihre magnetischen Eigenschaften erwünscht. Doch sind bei Lebensdauern von 10^{-5} bis 10^{-9} sec und Reaktionsgeschwindigkeiten von 10^{-7} bis 10^{-10} sec die üblichen physikalischen Methoden nicht anwendbar, da selbst unter extremen Einstrahlungsdichten nur minimale stationäre Konzentrationen erreichbar sind.

Lediglich die Norrish-Portersche Blitz-Absorptionspektroskopie³⁰⁾ konnte bis in den Bereich von 10^{-6} sec vordringen. Auf die enge Beziehung der phototrop-isomeren Diradikale zu den mit dieser Methode nachgewiesenen Anregungszuständen sei besonders hingewiesen. So hatte sich das von Porter und Windsor³¹⁾ untersuchte Anthracen als ein über phototrop-isomere Diradikale O_2 -übertragender Photosensibilisator erwiesen. Analoges gilt für die von Porter und Livingston³²⁾ blitz-spektroskopisch nachgewiesenen Anregungszustände der Chlorophylle, die als angelegte Tripletzustände im Sinne von Lewis und Kasha^{28a} und b) aufgefaßt werden.

8. Strahlenchemische Reaktionen, die photochemisch wie radiations-chemisch über gleiche Anregungsprodukte ablaufen

Wenn bei Anregung einer Molekelart M mit optischen wie mit ionisierenden Strahlen die gleichen Lumineszenzen auftreten, so müssen, wenn auch über verschiedene vorgelegte Prozesse und Zwischenprodukte, die gleichen lumineszenzfähigen Anregungsprodukte M^Y entstehen. Sind die M^Y überdies Primär- oder Sekundärprodukte weiterer chemischer Reaktionen, so werden diese stets konkurrieren, unabhängig vom Wege der Anregung. Es entstehen dann auch die gleichen Endprodukte.

Umgekehrt darf aber nicht geschlossen werden, daß gleiche photo- und radiations-chemische Umsetzungsprodukte über mindestens ein gemeinsames Zwischenprodukt entstehen müßten. Dies kann zwar, muß aber nicht so sein, wie die strahlen-chemischen Reaktionen aromatischer Amine mit Halogen-Verbindungen erkennen lassen (siehe unten).

Vergleichende photo- und radiations-chemische Untersuchungen sind daher oft unerlässlich. Zweckmäßig sind folgende Fälle zu unterscheiden:

- 1) Die durch optische oder ionisierende Strahlen erzeugten Umsetzungsprodukte sind gleich und entstehen entweder
 - a) über mindestens ein gemeinsames Zwischenprodukt oder
 - b) über kein gemeinsames Zwischenprodukt.
- 2) Die durch optische oder ionisierende Strahlen erzeugten Umsetzungsprodukte sind verschieden. Hier sind auch sämtliche photo- und radiations-chemisch auftretenden Zwischenprodukte verschieden.

In den folgenden Beispielen sind phototrop-isomere Diradikale die reagierenden Zwischenstoffe photochemischer wie radiations-chemischer Prozesse:

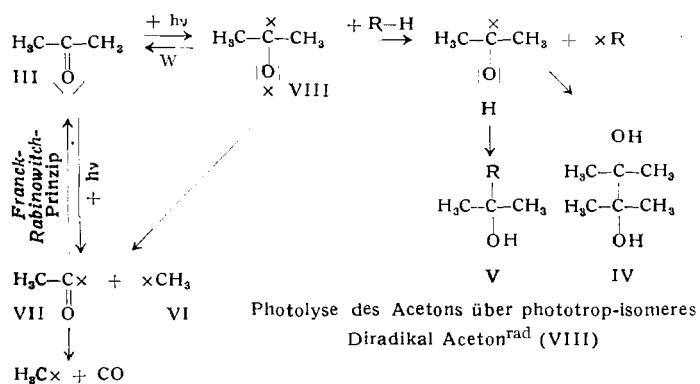
Ergosterin³³⁾ kann statt durch UV-Strahlen auch durch Röntgenstrahlung antirachitisch aktiviert werden. Im System Maleinsäure-Fumarsäure wird radiations-chemisch³⁴⁾ das gleiche stationäre Verhältnis der Stereo-isomeren erreicht wie photochemisch. Anthracen zeigt mit UV- und ionisierenden Strahlen die gleiche Lumineszenz^{2b, 2c)} und bildet mit den verschiedenen Strahlenarten das gleiche Dimere³⁵⁾. Auch bei 1,3-Diphenyliobenzofuran, 1,2-Benzpyren, 3,4-Benzpyren, 20-Methyleholanthren beobachteten wir bei Anregung mit Röntgenstrahlen gleiche Lumineszenzen wie bei optischer Anregung. Anthracen und die weiteren genannten lumineszenzfähigen Stoffe können auf Grund der O_2 -Affinität ihrer phototrop-isomeren Diradikale als Sensibilisatoren O_2 auf geeignete Aczeptoren übertragen. Gleiche Ursache hat die O_2 -Affinität des mit ionisierenden Strahlen angeregten Anthracens etc. und die damit zusammenhängende Lumineszenztilgung durch O_2 .

- 30) a) R. G. W. Norrish u. G. Porter, Nature [London] 164, 658 [1949].
b) R. G. W. Norrish, Z. Elektrochem. 56, 705 [1952].
- 31) a) G. Porter u. F. J. Wright, Trans. Farad. Soc. 51, 1205 [1955].
b) G. Porter u. M. Windsor, Farad. Soc. Disc. 1954, 178.
- 32) R. Livingston, G. Porter u. M. Windsor, Nature [London] 173, 485 [1954].
- 33) a) R. M. Hoffmann u. F. Daniels, J. biol. Chem. 775, 119 [1936].
b) A. Knudsen u. C. N. Moore, ebenda 81, 49 [1929]. c) R. B. Moore u. T. De Vries, J. Amer. chem. Soc. 53, 2676 [1931].
- 34) a) A. Kaitan, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa, 123, 1427 [1914]. b) A. Kaitan, Z. physik. Chem. 95, 215 [1920].
- 35) F. H. Krenz, Nature [London] 176, 1113 [1955].

9. Phototrop-isomere Diradikale als reagierende Zwischenstoffe

Die Mannigfalt der Reaktionsmöglichkeiten phototrop-isomeren Diradikale lässt sich bereits an Hand der Photoreaktionen einfacher Ketone abhandeln.

Wie schon von *Ciamician*³⁶⁾ und *Silber* gefunden, wird beim Bestrahlen einer Lösung von Aceton (III) in Isopropanol Pinakon (IV) gebildet. Beim Belichten in anderen Alkoholen entstehen auch gemischte Pinakone (V). Belichtet man jedoch Aceton in der Gasphase³⁷⁾, so spaltet es in Methyl-(VI) und Acetyl-Radikale (VII), die weiter je nach Druck und Temperatur verschiedene Gemische von Endprodukten liefern. Die bei höheren Drucken und tieferen Temperaturen schließlich minimal werdende Quantenausbeute wird auf primäre Rekombination nach *Franck-Rabinowitch* zurückgeführt.



Da Pinakon-Bildung und Photolyse in der Gasphase durch die gleiche selektive Absorption der Carbonyl-Gruppe bedingt sind, müssen beide über mindestens ein gemeinsames Primär- oder Zwischenprodukt zu den Endprodukten führen. Dies lässt sich folgendermaßen interpretieren:

Nach Absorption eines Energiebetrags in Höhe der Bindungsenergie der π -Bindung der Carbonyl-Gruppe verbleibt eine Einfauchbindung zwischen C und O, die π -Elektronen sind als Einzel-elektronen an ihre Atome (C bzw. O) zurückgekehrt. Durch Kombination der einsamen Elektronen kann unter Abgabe von Wärme die Doppelbindung wiederhergestellt werden. Vorher bewirken beide Einzelelektronen die Eigenschaften typischer Radikalstellen. Für die O-Radikalstelle wird man chemische Eigenschaften wie von Halogen-Atomen, vor allem dehydrierende Wirkung, erwarten, während die C-Radikalstelle bekannten aliphatischen oder aromatischen Kohlenstoff-Radikalen entsprechen sollte. Dementsprechend vermögen Aceton, Benzophenon, Acetophenon, aber auch Benzaldehyd, durch photochemische Anregung geeignete H-Donatoren RH durch Entzug von Elektron und Proton zu Radikalen R zu dehydrieren, und selbst in die entsprechenden Semipinakon-Radikale überzugehen. Die Radikale R und die Semipinakon-Radikale vereinigen sich dann häufig zu gemischten Additionsprodukten oder zu symmetrischen Dimerisationsprodukten.

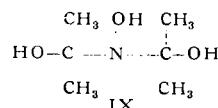
Chemische Argumente sprechen für biradikalische Anregungsprodukte des Benzophenons wie des Benzaldehyds, was auch auf Grund der Phosphoreszenz des Benzophenons gesichert erscheint. Für Aceton konnte jedoch bisher ein physikalischer Nachweis eines biradikalischen Anregungszustandes nicht erbracht werden.

Wir³⁸⁾ haben deshalb versucht, die kurzlebigen radikalischen Zwischenprodukte, die bei der Bestrahlung von Aceton in Isopropanol usw. auftreten, mit geeigneten Reagentien abzufangen.

Bei Zusatz von SO_2 und Belichten entstanden an Stelle der gehemmten Pinakon-Bildung in geringer Menge unangenehm riechende Schwefel-Verbindungen, die Hauptreaktion war jedoch eine durch das Aceton sensibilisierte Reduktion von Schwefel-dioxyd zu Schwefel. Eine Bildung von Dimethylsulfon wurde nicht beobachtet.

Beim Bestrahlung von Aceton-Isopropanol unter NO beobachteten wir eine Gasaufnahme und die Bildung zweier stickstoff-

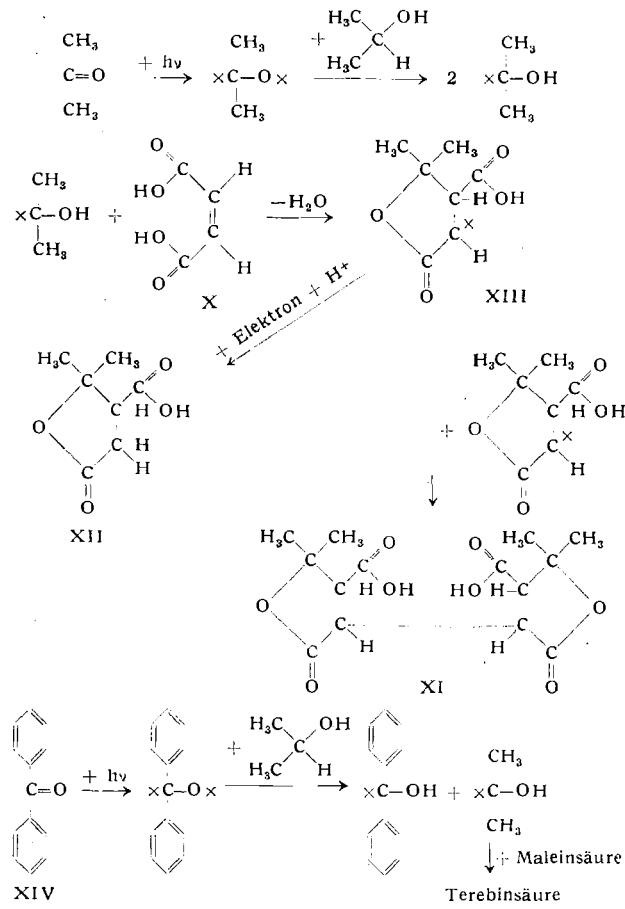
haltiger Umsetzungsprodukte, von denen das bei 120°C verpuffende Produkt typische Eigenschaften eines substituierten Hydroxylamin-Derivates zeigen. Möglicherweise (nach der Elementaranalyse) lag Dihydroxy-isopropylhydroxylamin vor:



Ähnliche di- und trisubstituierte Hydroxylamine erhielten *Waters*³⁹⁾ bei der Einwirkung von NO auf das 2-Cyano-2-propyl-Radikal und *Weitz*⁴⁰⁾ bei der Reaktion von Trityl-Radikalen mit NO.

Als beste Radikalfänger für unseren Zweck erwiesen sich jedoch Fumar- und Maleinsäure. Durch Belichten von Aceton-Isopropanol in Gegenwart von Maleinsäure (X) erhielten wir⁴¹⁾ bis zu 60 % d. Th. der bisher unbekannten bis-Terebinsäure (XI) sowie als wesentliches Nebenprodukt (bis 30 % d. Th.) Terebinsäure (XII). Pinakon entstand nur noch in untergeordneter Menge.

Obwohl also die photochemisch aus Aceton und Isopropanol gebildeten beiden Semipinakon-Radikale sich in einem Käfig von Lösungsmittelmolekülen befinden, ist die Pinakon-Bildung doch nicht bevorzugt, sondern sie addieren sich an je eine Malein- oder Fumarsäure-Moleköl unter Wasserabspaltung zu 2-Terebinsäure-Radikalen (XIII), die sich zur bis-Terebinsäure (XI) dimerisieren. Etwa in einem Käfig von Isopropanol-Molekülen gebildete Methyl- und Acetyl-Radikale hätten sich, direkt oder nach Reaktion mit dem Lösungsmittel, mit einem der zahlreichen weiteren Radikalfänger nachweisen lassen müssen.



Belichtet man⁴²⁾ Fumar- oder Maleinsäure in Isopropanol in Gegenwart von Anthrachinon, Benzophenon (XIV) oder Acetophenon, oder auch von Benzaldehyd, so erhält man in bester Ausbeute Terebinsäure (XII) (mit Benzaldehyd 98 % d.Th. bei über 90 proz. Umsatz). Diese durch Benzophenon usw. sensibilisierte Addition von Alkoholen an

³⁶⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1280 [1911].

³⁷⁾ W. A. Noyes, jr., G. B. Porter u. J. E. Jolley, Chem. Rev. 56, 49 [1956].

³⁸⁾ G. O. Schenck u. H. Großmann, unveröffentl.

³⁹⁾ B. A. Gingras u. W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] 1954, 1920.

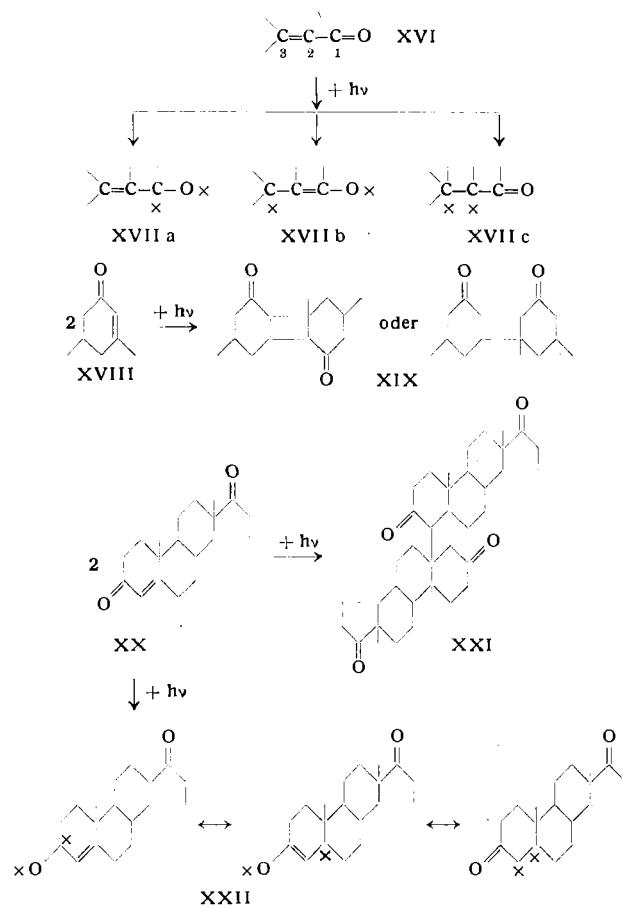
⁴⁰⁾ E. Weitz, L. Müller u. K. Dinges, Chem. Ber. 85, 878 [1952].

⁴¹⁾ G. O. Schenck, G. Koltzenburg u. H. Großmann, unveröffentl.

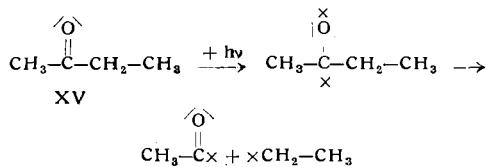
⁴²⁾ G. O. Schenck, G. Koltzenburg u. H. Großmann, diese Ztschr. 69, 177 [1957]; H. Großmann, Diplomarbeit Göttingen 1956.

ungesättigte Verbindungen erwies sich in beiden Komponenten als weitgehend variationsfähig. Bei Isopren usw. wird durch die Semipinakon-Radikale Polymerisation ausgelöst⁴².

Kann das phototrop-isomere Diradikal des Acetons bei höherer Temperatur und in der Gasphase nicht dehydrierend wirken, so zerfällt es in Methyl- und Acetyl-Radikal.



Bei unsymmetrischen Ketonen entstehen die jeweils energärtesten Spaltprodukte bevorzugt. Die Bindung der Carbonyl-Gruppe an CH_3 ist stärker als die an CH_2 und diese stärker als die an höher verzweigte C-Atome. Dementsprechend spaltet Methyläthylketon (XV)⁴³ vorwiegend nach



Aus dem gleichen Grunde verläuft die Photolyse des Methyläthylketons (XV) auch in flüssiger Phase mit präparativ brauchbaren Quantenausbeuten, was beim Aceton nicht der Fall ist.

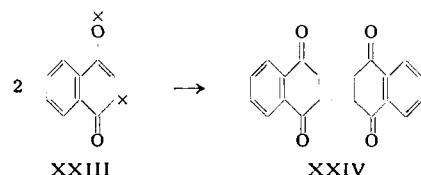
Besonders aufschlußreich ist das photochemische Verhalten α,β -ungesättigter Ketone. Für das aus XVI entstehende phototrop-isomere Diradikal (XVII) sind 3 mesomere Grenzformeln a, b und c anzugeben, von denen wegen der größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs a und b gegenüber c zurücktreten. Infolge dieser Resonanzstabilisierung (kenntlich an der Rotverschiebung der Absorption gegenüber einfachen Ketonen und Äthylenen) ist das Dehydrierungsvermögen von XVI^{rad} wesentlich geringer als bei den phototrop-isomeren Diradikalen einfacher Ke-

⁴³ G. O. Schenck u. H. Einhaus, unveröffentl.

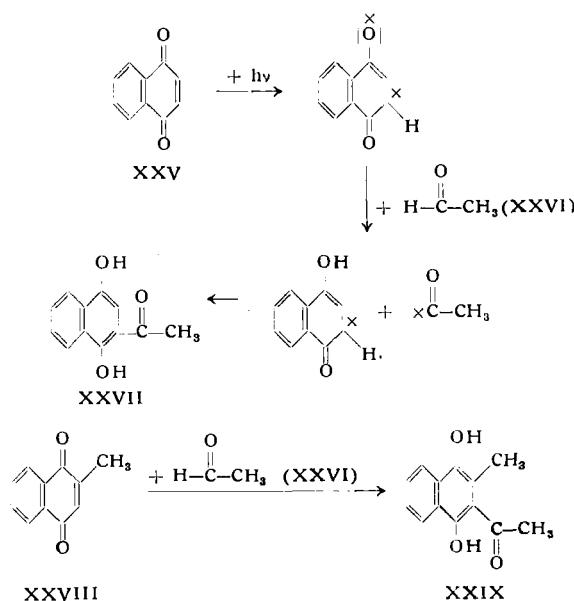
tone und es tritt keine Photo-Radikal-spaltung auf. Aus energetischen Gründen ist die zuerst reagierende C-Radikalstelle an C_3 anzunehmen. Bestrahltes 3,5-Dimethyl- Δ^2 -cyclohexenon (XVIII) in alkoholischer Lösung z. B. dimerisiert, wobei sich die beiden $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zu einem Cyclobutan-Ring zusammenschließen (XIX).

α,β -ungesättigte Ketosteroide wie Δ^4 -Androstenon-(3) (XX), Cholestenon-(3), Progesteron usw.⁴⁴) liefern bei Belichtung in Alkohol neben normalen Pinakonen bevorzugt „bimolekulare Lumisteroide“, die als Cyclobutan-Derivate (XXI) von Butenandt und Mitarbeitern aufgeklärt wurden. Als gemeinsames photochemisches Primärprodukt, z. B. des Δ^4 -Androstenon-(3) (XX), muß man ein phototrop-isomeres Diradikal mit der Mesomerie (XXII) formulieren.

Ähnlich verhalten sich manche Chinone, z. B. 1,4-Naphthochinon (XXV), dessen phototropisomeres Diradikal (XXIII) ebenfalls dehydrierend wirken und sich



unter Cyclobutan-Bildung (XXIV) addieren kann⁴⁵). Belichtet man XXV mit Acetaldehyd (XXVI) als H-Donator, so entsteht in der Reaktionsfolge XXV → XXVII das 2-Acetyl-naphtho-hydrochinon (XXVII); analog lieferte 2-Methyl-naphthoquinon (Vitamin K₃) (XXVIII) das 2-Methyl-3-acetyl-naphtho-hydrochinon (XXIX)^{46a}.



Auch cyclische Ketone^{46c}) wie Cyclohexanon, Cyclopentanon werden photolysiert, spalten CO ab und bilden Pentamethylen- bzw. Tetramethylen-Diradikal (XXXII), sowie weitere Umwandlungsprodukte. So kann aus Cyclopentanon (XXX) mit 38% Ausbeute Cyclobutan (XXXI) dargestellt werden.

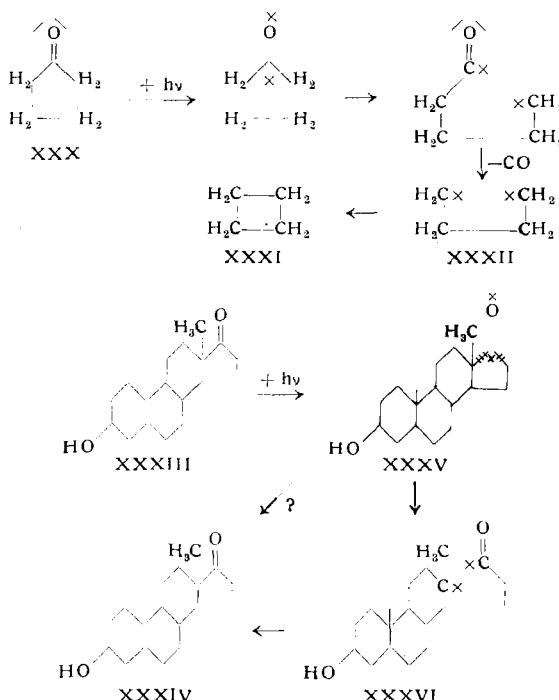
⁴⁴ a) A. Butenandt, A. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1121 [1939]. b) A. Butenandt u. L. Poschmann, ebenda 73, 893 [1940]. c) A. Butenandt, L. Karlson-Poschmann, G. Faibor, U. Schiedt u. E. Bickert, Liebigs Ann. Chem. 575, 123 [1952].

⁴⁵ a) G. O. Schenck u. G. Koltzenburg, Naturwissenschaften 41, 452 [1954]. b) G. O. Schenck u. G. Koltzenburg, unveröffentl.

c) O. D. Saltmarsh u. R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. [London] 1935, 465. d) C. H. Bamford u. R. G. W. Norrish, ebenda 1938, 1521.

e) S. W. Benson u. G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 64, 80 [1942]. f) G. B. Kistiakowsky u. S. W. Benson, A.P. 2414 880 vom 28. Jan. 1947; C. A. 47, 3483 [1947].

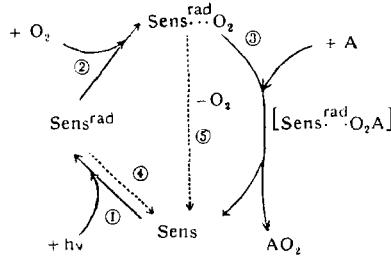
Daß die Bildung der Endprodukte durch sterische Momente stark mitbestimmt wird, zeigt die Bildung des Lumiandrosterons (XXXIV) aus Androsteron (XXXIII)^{44c}.



Diese Epimerisierung läßt sich als primäre Rekombination eines Photodiradikals (XXXVI) deuten. Möglicherweise genügt aber bereits die Neueinstellung der Bindungswinkel und Abstände im angeregten Androsteron (XXXV), ohne daß die Bindung C₁₁—C₁₇ gelöst wird.

10. Chemismus der photosensibilisierten O₂-Übertragung

Zahlreiche Photosensibilatoren (Sens) können O₂ auf geeignete Aczeptoren (A) oder deren Umwandlungsprodukte in der durch das cyclische Schema 1 erläuterten Zwischenreaktionskatalyse⁴⁷ übertragen. Als Sens eignen sich z. B. Farbstoffe wie Hämatoporphyrin, Chlorophyll, Rose Bengal, Hypericin. Kinetisch treten zweierlei kurzlebige, hintereinander geschaltete Zwischenprodukte auf, Sens^{rad} und deren sehr kurzlebige O₂-Additionsprodukte Sens^{rad}O₂, denen ebenfalls Biradikal-Eigenschaften zukommen.



Photosensibilisierte Reaktion mit O₂ nach Schema 1

Die durch Reaktion 4 begrenzten mittleren (Mindest-)lebensdauern von Sens^{rad} in Abwesenheit von O₂ liegen in den von uns studierten Lösungen im allgemeinen bei 10⁻⁵ bis 10⁻⁷ sec⁴⁸), was wir durch kinetische Vergleiche mit bekannten Diffusionsgeschwindigkeiten ermittelten. Die

⁴⁷ a) G. O. Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 [1948]. b) G. O. Schenck, Z. Elektrochem. 55, 505 [1951]. c) G. O. Schenck, ebenda 56, 855 [1952]. d) G. O. Schenck, Naturwissenschaften 40, 205, 229 [1953].

⁴⁸ G. O. Schenck, H. Mertens, W. Müller, E. Koch u. G. P. Schiemenz, diese Ztschr. 68, 303 [1956].

durch Reaktion 5 begrenzten mittleren Mindestlebensdauern von Sens^{rad}O₂ liegen bei nur 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ sec. Die Dauer des ganzen Cyclus wurde für die normale, durch Rose Bengal sensibilisierte Askaridol-Synthese durch eine Blitzmethode auf 5·10⁻⁷ bis 10⁻⁸ sec eingegrenzt. Dazu haben wir eine xenon-gefüllte Blitzlichtröhre in das Reaktionsgut eingetaucht, um die höchst mögliche Einstrahlungsdichte zu erreichen. Während der Blitzdauer von 1·2·10⁻³ sec konnte jede Sensibilisatormoleköl einige Hundertmal den Cyclus unter Askaridol-Bildung durchlaufen.

Schema 1 enthält nur die notwendigen Haupt- und Nebenreaktionen. In Idealfällen (z. B. mit Chlorophyll, Protoporphyrin, Rose Bengal), wo diese allein zu berücksichtigen sind, entsteht AO₂ nach der vereinfachten Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dAO_2}{dt} = I_{abs} \cdot k_1 \cdot p \cdot q; \quad p = \frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_2 [O_2]}}; \quad \beta_p = \frac{k_4}{k_2}$$

$$q = \frac{1}{1 + \frac{k_5}{k_3 [A]}}; \quad \beta_q = \frac{k_5}{k_3}$$

q gibt den Grad der Ausnutzung von Sens^{rad}O₂ zur Bildung von AO₂ an. Das Verhältnis $\beta_q = k_5/k_3$ besitzt die Dimension einer Konzentration. Ist daher die Konzentration des Acceptors [A] = β, so wird, da dann q = 0,5, gerade die Hälfte der entstehenden Sens^{rad}O₂ zur Synthese von AO₂ führen. β_q heißt daher die Halbwertskonzentration der AO₂-Bildung aus Sens^{rad}O₂. β_q ist eine für jeden Acceptor (bei gleichem Sens und Lösungsmittel) charakteristische Größe.

Entsprechend ist $\beta_p = k_4/k_2$ die Halbwertskonzentration der Ausnutzung von Sensrad zur Bildung von Sens^{rad}O₂. Die Konzentrationen an O₂ wie an A sind daher beim präparativen Arbeiten möglichst so hoch einzustellen, daß beide Größen annähernd gleich 1 werden. Das Produkt p·q gibt den Grad der Ausnutzung von Sensrad zur Bildung von AO₂ an. In vielen Fällen — nämlich immer, wenn jedes absorbierte Lichtquant zur Bildung von Sensrad führt — ist p·q gleich der Quantenausbeute der zu AO₂ führenden Reaktion.

In einem einfachen elektrischen Modell läßt sich der schematisch dargestellte Verlauf (Bild 9) mit allen kinetisch wesentlichen Haupt- und Nebenreaktionen simulieren.

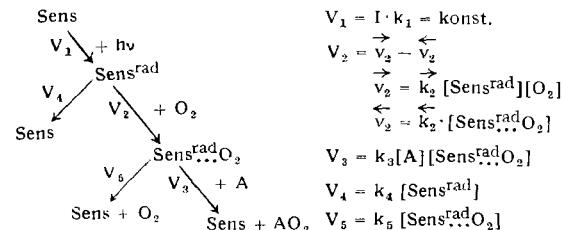


Bild 9
Kinetik der photosensibilisierten O₂-Übertragung

An die Stelle der Reaktionsgeschwindigkeiten V treten elektrische Ströme i in einer Kirchhoffschen Stromverzweigung (Bild 10), die mit einer elektronischen Konstantstromquelle betrieben wird.

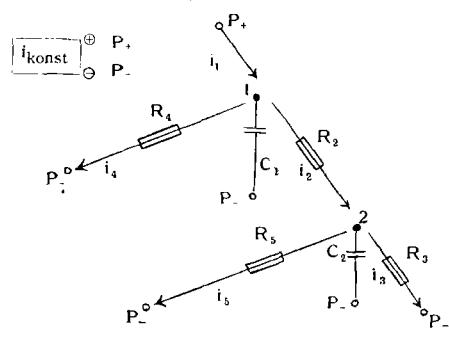


Bild 10
Elektrisches Modell

So bleibt der elektrische Strom i_1 , der den konstanten Strom V_1 wirksam absorbiert Lichtquanten darstellt, unabhängig von der Größe der Widerstände R konstant, indem sich lediglich die Spannung der Stromquelle passend einstellt. Wird $i_1 = 1,00$ gesetzt und hierdurch wirksam absorbierte Quanten simuliert, so entsprechen dem in jedem Zweig gemessenen Strom die Quantenausbeute $\varphi_3 = V_3/V_1$ und für die analoge Stromausbeute $\varphi_{i_3} = i_3/i_1$ gelten daher analoge Formeln.

Proportional den im quasistationären Zustand vorliegenden Konzentrationen der kurzlebigen Zwischenprodukte Sens^{rad} und $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$ stellen sich die Spannungen u_1 (P_- , 1) und u_2 (P_- , 2) ein, auf die die Kapazitäten C_1 und C_2 aufgeladen werden. Es stehen dann für $[\text{Sens}^{\text{rad}}]$ stat $\Delta u_1 C_1$ und für $[\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2]$ stat $\Delta u_2 C_2$. Mit einer trägeheitslosen Konstantspannungsquelle könnten daher im Modell auch die instationären Verhältnisse beim Einschalten der Strahlerquelle dargestellt werden. Umgekehrt klingen die elektrischen Vorgänge beim Abschalten der Stromquelle wie die chemischen Vorgänge beim Beenden der Belichtung ab. Praktisch können für stationäre Verhältnisse die Kapazitäten C_1 und C_2 weggelassen und durch Konstanten c_1 und c_2 ersetzt werden.

Das elektrische Analogon berücksichtigt auch die zunächst nicht ohne weiteres ersichtliche Reversibilität der Bildung von $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$ aus Sens^{rad} und O_2 . Der Strom i_2 entspricht nämlich einem Netto-Umsatz V_2 , der sich als Differenz der Bildungsreaktion \vec{v}_2 und deren Umkehrung \vec{v}_2' ergibt. (Im chemischen Gleichgewicht mit $\vec{v}_2 = \vec{v}_2'$ fände kein messbarer Umsatz in irgendeiner Richtung statt; analog würde dann zwischen 1 und 2 kein Strom fließen wegen $u_1 = u_2$.) Ist die natürliche Lebensdauer von Sens^{rad} sehr groß gegenüber der von $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$, ($k_4 \ll k_5$), so kann im Ausdruck φ_3 die Größe $\frac{k_4}{k_5}$ im Nenner vernachlässigt werden. Man erhält dann die vereinfachte Formel φ_3 , deren wir uns bedienen, soweit sie die Beobachtungen innerhalb der Meßgenauigkeiten wiedergibt.

Mit den allein berücksichtigten Reaktionen 2 und 4 von Sens^{rad} können weitere Reaktionen, z. B. 4a mit A, 4b mit AO_2 , 4c mit Sens etc. konkurrieren, die ebenfalls Sens^{rad} zum Verschwinden bringen. Sie lassen sich im Modell als weitere Zweige zwischen 1 und P_- darstellen. Mehrere Acceptorien lassen sich durch mehrere Zweige zwischen 2 und P_- nachbilden.

$$\varphi_3 = \frac{V_3}{V_1} = \frac{\vec{v}_2 [\text{O}_2] \cdot k_3 [\text{A}]}{(\vec{v}_2 [\text{O}_2] + k_4) \cdot (k_3 [\text{A}] + k_5) + \vec{v}_2' k_4}$$

$$\varphi_{i_3} = \frac{i_3}{i_1} = \frac{\frac{1}{R_2} \cdot \frac{1}{R_3}}{\left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_4} \right) \cdot \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_5} \right) + \frac{1}{R_2 \cdot R_4}}$$

$$\varphi'_3 = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2] + \frac{\vec{v}_2}{k_4} [\text{A}] + \frac{k_5}{k_3}}$$

Schema 1 ist scharf zu unterscheiden von Schema 2, in dem andersartige Photosensibilisatoren u. a. Aldehyde, Ketone und Chinone auf die Acceptorien primär photodehydrierend wirken. Die entstehenden Semichinone und Radikale führen in Folgereaktionen mit O_2 , die auch als Radiketten nach dem R-H-Schema ablaufen können, zu den Endprodukten. Auch existieren Übergänge, so daß je nach den Reaktionsbedingungen der eine oder andere oder beide Sensibilisationstypen nebeneinander zu beobachten sind^{46b)}.

$\text{Sens} + \text{hv} \xrightarrow{\text{Sens}^{\text{rad}}} \text{Sens}^{\text{rad}}$ (mit ausgeprägten N- oder O-Radikalqualitäten jedoch abgeschwächten oder minimalen C-Radikaleigenschaften)

$\text{Sens}^{\text{rad}} + \text{R}-\text{H} \rightarrow \text{Sens} + \text{R} + \text{H}$ (Semichinone, Radikale)

$\text{Sens} + \text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Folgeprodukte, z. B. Sens} + \text{HO}_2\text{R} + \text{R}-\text{OO}-\text{R}$ etc.

Photosensibilisierte Reaktion mit O_2 nach Schema 2

11. Besondere Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie

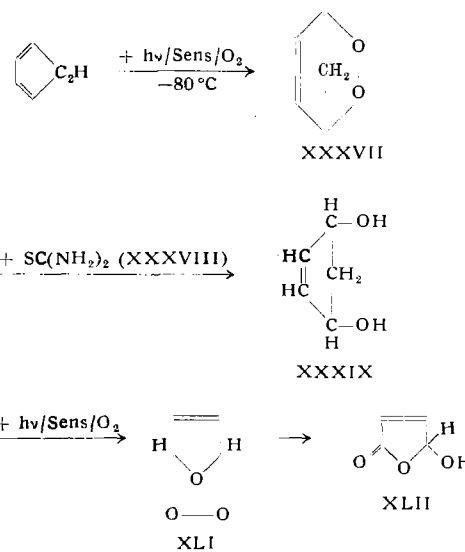
Die Aktivierungsenergie kann als Strahlenenergie zugeführt werden, wodurch Reaktionen auch bei tiefen Temperaturen möglich werden. Dies gilt zunächst für nicht diffusionsbedingte Anregungs-, Isomerisierungs- und Spalt-

prozesse, etwa in glasig erstarrten Medien, z. B. Kunststoffen, oder kristallisierten Systemen, z. B. von Monomeren polymerisierbarer Verbindungen. In den präparativ häufigeren Reaktionen ist jedoch die Quantenausbeute diffusionsbestimmt.

a) Diensynthesen mit O_2

Photochemische Diensynthesen mit O_2 gelangen mit Rose Bengal als Sens noch bei -160°C mit brauchbaren Quantenausbeuten ($\sim 0,1$)⁴⁹, wenn hinreichend fluide Lösungsmittelgermeische (z. B. mit Propan) verwendet wurden. Die Aktivierungswärmen der Reaktionen von Rose Bengal^{rad} mit O_2 und von Rose Bengal^{rad} O_2 mit α -Terpinen sind also wie erwartet minimal ($< 1 \text{ Kcal/Mol}$). Bei extrem tiefen Temperaturen lassen sich also Substanzen synthetisieren, die bei Zimmertemperatur nicht mehr existenzfähig sind.

Cyclopentadienendoperoxyd (XXXVII)⁵⁰: Bei Zimmertemperatur entstehen praktisch nur Isomerisierungsprodukte eines Peroxyds. Durch Photosynthese bei -80°C und Aufarbeitung



bei -30°C läßt sich aber das Endoperoxyd praktisch rein darstellen. Es explodiert bei 0°C und wirkt stark hautreizend. Einwaagen, Brechung, Dichte, Molrefraktion und Absorption zu messen und alle übrigen Untersuchungen haben viel Mühe gekostet*). Der Versuch, das Endoperoxyd in einer Einschlußverbindung mit Thioharnstoff (XXXVIII) zu stabilisieren, mißlang, da es noch bei -30°C mit über 50 % d. Th. zum eis-1,3-Dihydroxy-cyclopenten-(2) (XXXIX) hydriert wurde.

Die photosensibilisierte Diensynthese mit Furan (XL) führt bei Zimmertemperatur fast ausschließlich zur Maleinaldehydsäure (XLII)⁵¹, die in Alkohol als Pseudoester gefaßt wird. Sie ist als Isomerisierungsprodukt eines ozonid-artigen Adduktes (XL) aufzufassen. Bei tiefer Temperatur erhielten wir ein Peroxyd⁵², das bereits bei -80°C mit flüssigem SO_2 entflammte und bei vorsichtiger Reduktion Succindialdehyd lieferte. Auch aus Furkulon konnte bei tiefer Temperatur ein Photoperoxyd⁵² dargestellt werden.

Triphenylphosphin bildet statt des bisher bekannten Oxyds ein anscheinend unter -120°C existenzfähiges Peroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_2$.

Zwei Beispiele tragen zur Stereochemie der Reaktion bei:

⁴⁹ G. O. Schenck, K. G. Kinkel u. E. Koch, Naturwissenschaften 41, 425 [1954].

⁵⁰ G. O. Schenck u. D. E. Dunlap, diese Ztschr. 68, 248 [1956].

* Herrn Dunlap sei für seine mühevolle Arbeit gedankt.

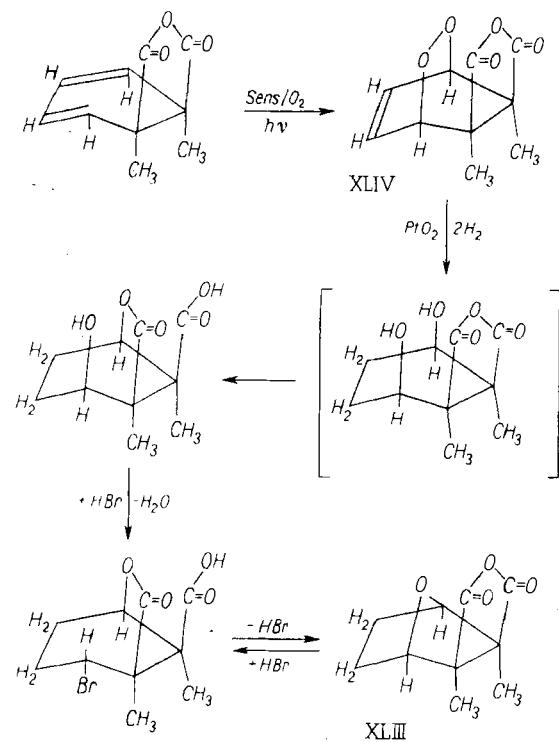
⁵¹ G. O. Schenck in FIAT-Review of German Science 1939-1946, Preparative organic Chemistry, Part II, Senior Author K. Ziegler; XII. Reaktionen mit molekularem Sauerstoff, S. 167 (1948).

⁵² G. O. Schenck u. E. Koch, unveröffentl.

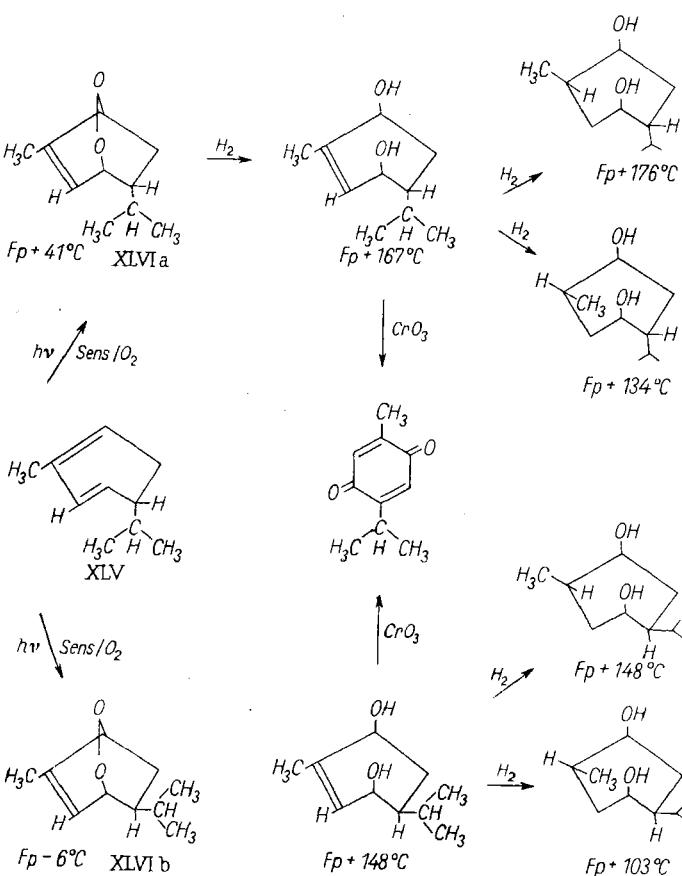
⁵³ G. O. Schenck u. R. Wirtz, Naturwissenschaften 40, 581 [1953].

⁵⁴ Vgl. a. G. O. Schenck u. K. Ziegler, Festschrift A. Stoll, Birkhäuser-Verlag, Basel 1956, S. 620.

Eine stereospezifische weitere Synthese des Cantharidins^{63,64}) gelang über das sterisch dem Cantharidin (XLIII) entsprechende Dehydrocantharidin-endoperoxyd (XLIV):

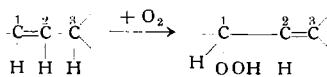


Für diese Synthese mußte unter anderem geklärt werden, ob die photosensibilisierte Diensynthese mit O_2 die sterische Selektivität der Diels-Alder-Reaktion aufweist. Dies ist jedoch schon auf Grund des Chemismus nicht der Fall. Aus α -Phellandren (XLV) konnten die theoretisch vorausgesagten beiden stereoisomeren Endoperoxyde (XLVIa und b)⁵⁵) kristallisiert erhalten werden, mit denen folgende Übergänge ausgeführt wurden:



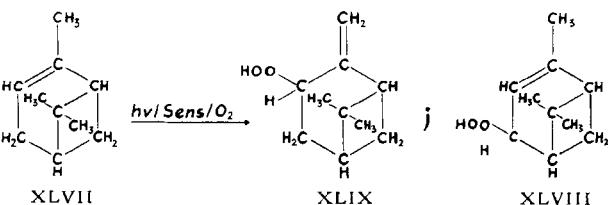
b) Photosensibilisierte Hydroperoxyd-Synthese

Hier gilt das Schema der indirekten substituierenden Addition in der Allyl-Stellung. Der Sauerstoff tritt an ein C-Atom (C-1) der angegriffenen Doppelbindung, worauf ein H-Atom von der Allyl-Stellung (C-3) an den Sauerstoff wandert und zugleich die Doppelbindung nach C-2-C-3 umklappt.

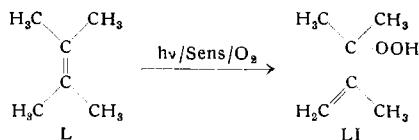


Die in der Terpen-Reihe entdeckte photosensibilisierte Hydroperoxyd-Synthese⁵⁶) hat sich zu einer überraschend allgemein brauchbaren präparativen Methode ausbauen lassen. Sie unterscheidet sich prinzipiell von der bekannten normalen Autoxydation, die nach dem R-H-Schema über mono-radikalische Zwischenprodukte zu Hydroperoxyden führt, welche nur in Sonderfällen mit denen der photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese identisch sind.

Dies zeigt sich z. B. typisch beim α -Pinen (XLVII), dessen normale Autoxydation über das Verbenyl-hydroperoxyd (XLVIII) verläuft, während die photosensibilisierte Hydroperoxyd-Synthese glatt (bis 80 % d.Th.) zum trans-Pinocarveyl-hydroperoxyd (XLIX) führt⁵⁶). Beide Reaktionen haben also auch keinerlei Zwischenprodukt gemeinsam.

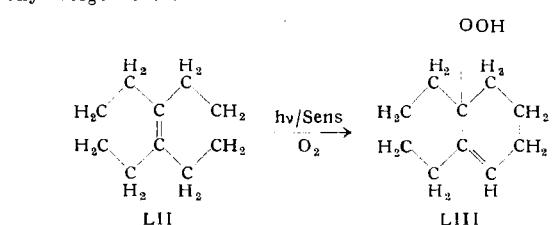


Besonders glatt bilden sich tertiäre Allyl-hydroperoxyde bei der durch Rose Bengal in Methanol/Benzol sensibilisierten Übertragung von O_2 auf entsprechend verzweigte ungesättigte Verbindungen. So liefert das symmetrische Tetramethyläthylen (L) ausschließlich das tertiäre 2,3-Dimethyl- Δ^1 -buten-2-hydroperoxyd (LI) (mit einer Ausbeute von 81 % d. Th. Reinsubstanz)⁵⁷). Die



bei 100 °C noch recht stabile Verbindung (K_{p13} 54–55 °C) lässt sich z. B. mit Sulfit nach Hock oder mit Triphenylphosphin nach Horner oder auch mittels Hydrazinhydrat zum 2,3-Dimethylbutenol-(2) reduzieren.

Ebenso einheitlich (Ausbeute 83 % d.Th.) entsteht aus $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (LII) das bei 60 °C schmelzende tertiäre $\Delta^{1,9}$ -Oktalyl-10-hydroperoxyd (LIII), das sich aus dem vom Lösungsmittel befreiten Photooxydationsgut durch Hochvakuumsublimation bei 50 °C sofort kristallisiert gewinnen lässt⁵⁷). Setzt man als Ausgangsmaterial ein Gemisch der isomeren Oktaline ein, so wird etwa im Verhältnis 1:25 bevorzugt das $\Delta^{9,10}$ -Oktalin photooxydiert. Entsprechend werden bei 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1) 90 % des photosensibilisiert übertragenen O_2 als tertiäres Hydroperoxyd vorgefunden.

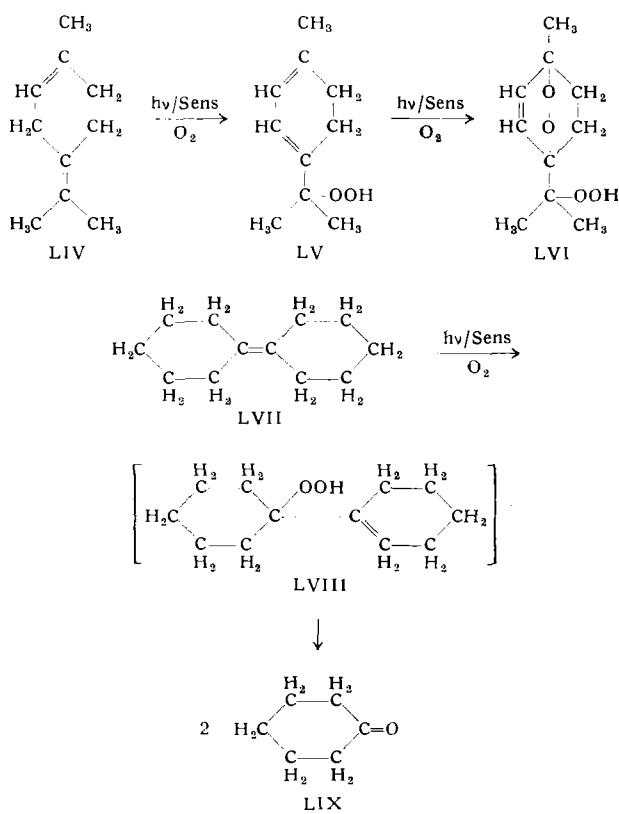


⁵⁵) G. O. Schenck u. G. Buchwald, unveröffentl.

⁵⁶) G. O. Schenck, H. Eggert u. W. Denk, Liebigs Ann. Chem. 584, 177 [1953].

⁵⁷) G. O. Schenck u. K. H. Schulte-Elte, unveröffentl.

Beim Terpinolen (LIV) führt die an der semicyclischen Doppelbindung bevorzugt einsetzende Hydroperoxyd-Bildung zum α -Terpinen-8-hydroperoxyd (LV), dessen anschließende Dien-synthese mit O_2 das sehr instabile Askaridol-8-hydroperoxyd (LVI) liefert⁵⁸.



Wegen seiner Symmetrie sollte Dicyclohexyliden (LVII) ausschließlich ein tertiäres Hydroperoxyd (LVIII) bilden. Überraschenderweise konnte jedoch trotz normaler Sauerstoff-Aufnahme selbst bei -90°C kein Peroxyd dargestellt oder wenigstens nachgewiesen werden; es entstand stets direkt nur Cyclohexanon (LIX), das vorläufig als Produkt einer Hockischen Spaltung eines zunächst gebildeten extrem unbeständigen tertiären Hydroperoxyds (LVIII) aufzufassen ist⁵⁷.

Besondere Bedeutung für die Photobiologie gewinnt die photosensibilisierte Hydroperoxyd-Synthese und die analoge Synthese von Amin-hydroperoxyden möglicherweise aus folgendem Grund:

Die photosensibilisierten Reaktionen mit O_2 , die bei den sog. photodynamischen^{59a} Erscheinungen und den durch Hämatoporphyrin, Hypericin oder Rose Bengale usw. hervorzurufenden Lichtkrankheiten stattfinden, laufen als Zwischenreaktionskatalysen nach Schema 1 ab. So erwiesen sich⁵⁹ phototoxische Farbstoffe wie Eosin, Rose Bengale, Hypericin, Hämatoporphyrin, Protoporphyrin, Chlorophylle a und b, aber auch die cancerogenen Kohlenwasserstoffe 20-Methylcholanthren, 3,4-Benzpyren, ang. Steranthren und andere als Sensibilisatoren der als Testfall besonders durchgearbeiteten Askaridol-Synthese geeignet. Sie sensibilisieren ebenso die Hydroperoxyd-Synthese. Es schien reizvoll, hierzu die von A. Windaus und J. Brunkens⁶⁰ und K. Meyer⁶¹ vergeblich versuchte photosensibilisierte Autoxydation des Cholesterins, Sitosterins und Stigmasterins sowie weiterer ungesättigter Steroide nochmals aufzugreifen.

⁵⁸ G. O. Schenck u. H. Eggert, unveröffentl.; vgl. a. H. Eggert Dissertation, Göttingen 1952.

^{59a} a) G. O. Schenck, Naturwissenschaften 43, 71 [1956]. b) G. O. Schenck, K. Gollnick u. O. A. Neumüller, Liebigs Ann. Chem. 603, 46 [1957]. c) G. O. Schenck, Strahlentherapie, im Druck.

⁶⁰ A. Windaus u. J. Brunkens, Liebigs Ann. Chem. 460, 225 [1928].

⁶¹ K. Meyer, J. biol. Chemistry 703, 607 [1933].

Die kinetischen Untersuchungen zeigten, daß die „Halbwerts-konzentration“ $\beta_q = k_5/k_3$ bei Cholesterin ($\beta_q = 0,89 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Pyridin mit Hämatoporphyrin als Sens) fast 200 mal größer war als bei Ergosterin ($\beta_q = 0,0045 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in Benzol/Pyridin mit Hämatoporphyrin als Sens). Dies bedeutet: Um die gleiche Quantenausbeute der O_2 -Übertragung zu erreichen, hätten Windaus und Brunkens unter ihren sonstigen Bedingungen etwa die 200-fache Konzentration an Cholesterin gegenüber der des Ergosterins einsetzen müssen.

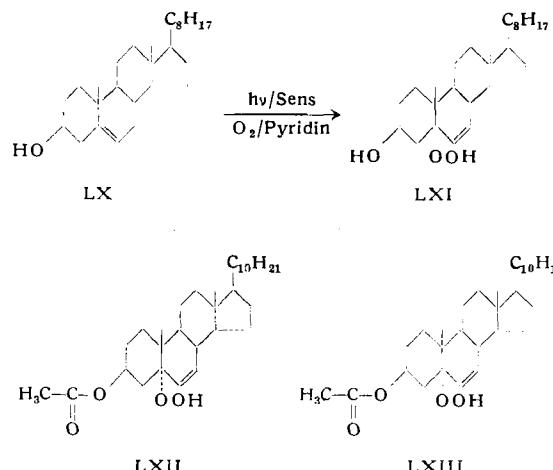
Nach Kenntnis der kinetischen Daten (Tabelle 2) gelang es^{59b}, mit anderen Lösungsmitteln wie Pyridin, Benzol, mit denen in

| Nr. | Steroid (A) | [A] Mol/l | γ_{AO_2} ($\approx q$) | β Mol/l |
|-----|--|--------------|------------------------------------|------------------|
| 1 | 2,5 g Cholesterin | 0,0632 | 0,065 | 0,907 |
| 2 | 5,0 g Cholesterin | 0,124 | 0,123 | 0,877 |
| 3 | 10,0 g Cholesterin | 0,236 | 0,208 | 0,899 |
| 4 | 0,5 g Ergosterin | 0,0126 | 0,736 | 0,0045 |
| 5 | 3,0 g Stigmasterinacetat | 0,066 | 0,016 | 4,06 |
| 6 | 3,0 g Sitosterinacetat | 0,066 | 0,010 | 6,50 |
| 7 | 3,0 g Pregnenol | 0,095 | 0,050 | 1,82 |
| 8 | 3,0 g 16-Dehydropregn- en-3-acetat | 0,084 | 0,018 | 4,65 |
| 9 | 3,0 g 7-Dehydroandro- steron-3-acetat | 0,089 | 0,014 | 6,34 |
| 10 | 5,0 g Cholesterylbenzoat | 0,102 | 0,025 | 3,98 |

Tabelle 2
Halbwerts-konzentrationen $\beta_q = k_5/k_3$ von Cholesterin, Ergosterin und anderen Steroiden bei 20°C ^{59b})
Verss. 1–4: Steroid/30 mg Hämatoporphyrin/100 cm³ Pyridin
Versuch 7: Steroid/30 mg Hämatoporphyrin/40 cm³ Pyridin, mit Benzol auf 100 ml aufgefüllt
Verss. 5,6,8–10: Steroid/30 mg Hämatoporphyrin/10 cm³ Pyridin, mit Benzol auf 100 ml
Lampe: HQA 500

$$\gamma_{AO_2} \approx q = \frac{[A]}{[A] + \beta_q}$$

höheren Steroid-Konzentrationen gearbeitet werden konnte, aus Cholesterin (LX) 75 % d.Th. eines bei Zimmertemperatur nur mäßig beständigen tertiären Hydroperoxyds zu erhalten, das als

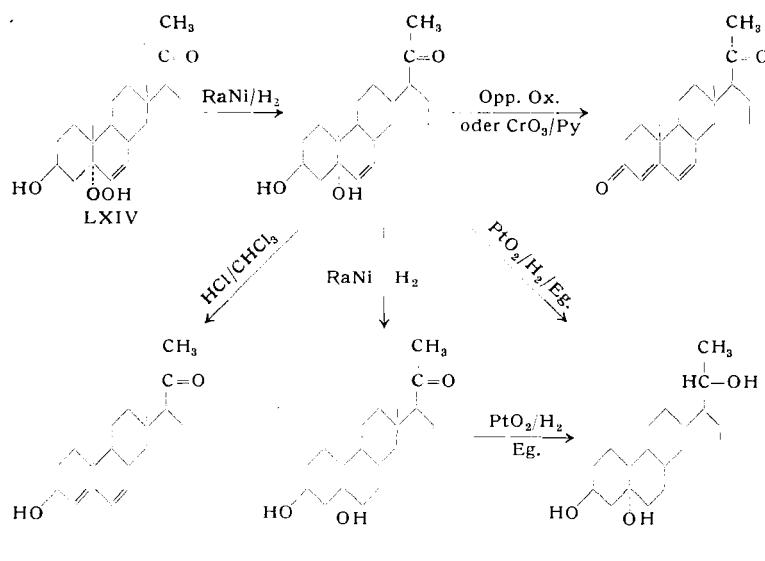


3β -Hydroxy- Δ^6 -cholest-5 α -hydroperoxyd (LXI) aufgeklärt wurde. Analog erhielten wir*) Δ^6 -Sitosten-3 β -acetoxy-5 α -hydroperoxyd (LXII) sowie $\Delta^{6,22}$ -Stigmastadien-3 β -acetoxy-5 α -hydroperoxyd (LXIII).

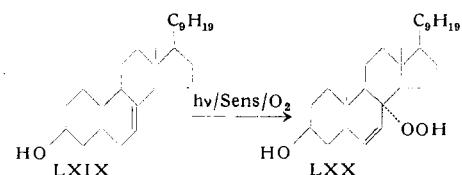
Die weitere Ausdehnung der photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese in der Steroid-Reihe ist letztlich eine Auswirkung der durch die Aufklärung des Chemismus der photosensibilisierten Reaktionen mit O_2 geleisteten Vorbereitung.

So konnte aus Δ^6 -Pregnen-3 β -ol-20-on Δ^6 -Allopregnen-3 β -ol-20-on-5-hydroperoxyd (LXIV) (Ausbeute 66 % d.Th., Fp 157 °C unter Gasentwicklung) erhalten werden. Die Konstitution dieser Verbindung wurde wie folgt bewiesen:

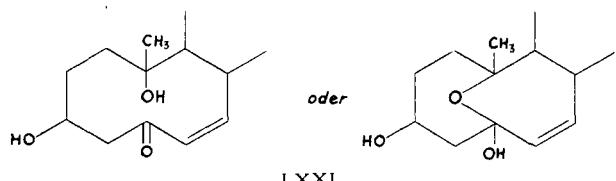
*) Die folgenden Versuche wurden zusammen mit O. A. Neumüller ausgeführt und z. T. von R. Steinmetz nachgearbeitet.



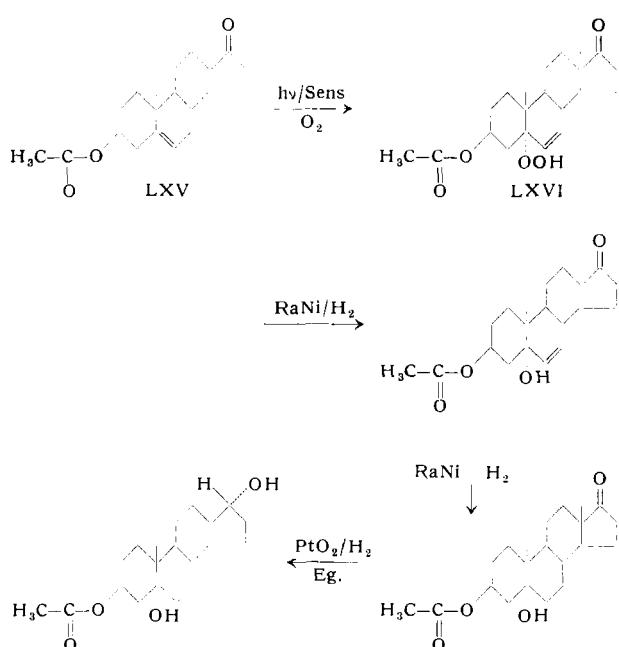
Ein weiteres tertiäres Steroid-hydroperoxyd ist z. B. das noch nicht völlig rein dargestellte Hydroperoxyd des Fungisterins (LXIX), das wahrscheinlich Formel (LXX) entspricht.



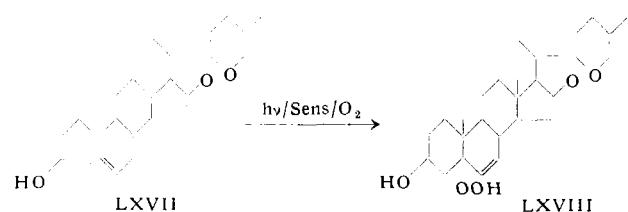
Die tertiären Steroid-hydroperoxyde zeigen in Chloroform eine an der Drehungsänderung leicht zu verfolgende durchgreifende Umwandlung, deren chemische Natur wir aufklären wollen. Auf Grund verschiedener Analogien sollte die Möglichkeit bestehen, daß die Hydroperoxyde eine der Hockschen Spaltung analoge Isomerisierung erleiden können, wodurch z. B. im Falle des Cholesterinhydroperoxyds ein Cyclodekan-Derivat der Art (LXXI) entstehen würde.



Mit dem aus Δ^5 -Androsten-3 β -acetoxy-17-on (LXV) dargestellten Δ^6 -Androsten-3 β -acetoxy-17-on-5 α -hydroperoxyd-(LXVI) gelangen folgende Umwandlungen:

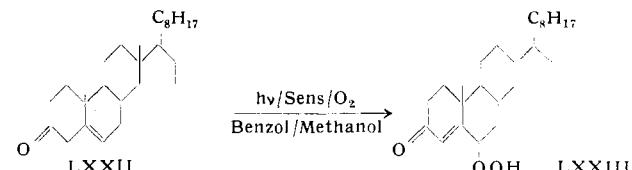


Auch ein Sapogenin erwies sich der photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese zugänglich. Diosgenin (LXVII) lieferte ein Hydroperoxyd (Ausbeute 70%, Fp 167–168 °C unter Blasenbildung), für das wir vorläufig aus Analogiegründen Formel (LXVIII) annehmen.



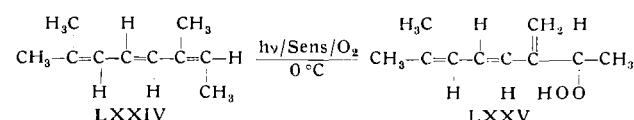
Auch sekundäre Steroid-hydroperoxyde können durch photosensibilisierte Autoxydation erhalten werden.

Aus Δ^5 -Cholestenon-(3) (LXXII) bekamen wir^{59b)} das von L. F. Fieser⁶²⁾ und Mitarbb. entdeckte cancerogene Δ^4 -Cholestenon-(3)-hydroperoxyd-(6 β) (LXXIII). Dieser Befund besitzt möglicherweise dadurch einige Bedeutung, daß cancerogene Kohlenwasserstoffe und phototoxische Farbstoffe als Photosensibilisatoren des Schema 1 wirken können.



Die cancerogenen Kohlenwasserstoffe 3,4-Benzpyren sowie 20-Methylcholanthren zeigen nach unseren Beobachtungen bei Anregung mit ionisierenden Strahlen (Röntgenstrahlen, schnelle Elektronen) die gleichen Lumineszenzen wie bei optischer Anregung. Wir müssen daher annehmen, daß hier bei optischer Anregung wie mit ionisierenden Strahlen die gleichen phototropisomeren Diradikale mit den Fähigkeiten zur O_2 -Übertragung auf geeignete Aczeptoren gebildet werden. Möglicherweise können den photodynamischen Erscheinungen und verwandten Lichtkrankheiten entsprechende biologische Sensibilisationen gegenüber ionisierenden Strahlen gefunden werden. Bereits R. Koch⁶³⁾ berichtet von einer wesentlichen Erhöhung der Toxizität von Röntgenstrahlen bei Mäusen, die mit 3,4-Benzpyren „sensibilisiert“ wurden.

Eine weitere Gruppe interessanter Hydroperoxyde findet sich bei den aus Trienen wie Alloocimen (LXXIV) erhältlichen Photooxydationsprodukten⁶⁴⁾. Aus zwei reinen



⁶²⁾ L. F. Fieser, Th. W. Greene, F. Bischoff, G. Lopez u. J. J. Rupp, J. Amer. chem. Soc. 77, 3928 [1955].

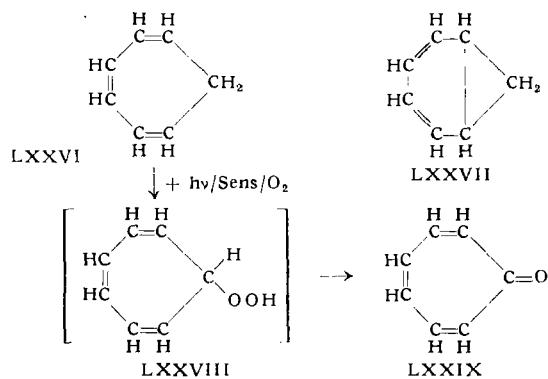
⁶³⁾ R. Koch, Naturwissenschaften 44, 238 [1957].

⁶⁴⁾ G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, K. H. Meyer u. W. Schäffer, diese Ztschr. 68, 304 [1956].

stereoisomeren Alloociminen wurde das gleiche „atypische“ Hydroperoxyd (LXXV) erhalten. Es ließ sich nur bei tiefer Temperatur rein darstellen und ist selbst bei -30°C nicht lange haltbar; es zeigt die *Hocksche Spaltung*.

Der physikalisch und chemisch geführte Nachweis, daß ein Hydroperoxyd vorlag, war nötig, weil einmal mit Bleitetraacetat nicht die für Hydroperoxyde charakteristische O_2 -Bildung eintrat, und ein andermal wegen der unerwarteten *Hockschen Spaltung*. Alloocimen gibt mit Maleinsäureanhydrid ein normales Addukt. So war unser Befund nochmals überraschend, weil keine Diensynthese mit O_2 gelang.

Ein besonderes Problem der photosensibilisierten Autoxydation konjugierter Triene liegt beim Cycloheptatrien (LXXVI) vor. Diese durch Photolyse von Diazomethan in Benzol leicht erhältliche Substanz^{66a)} benimmt sich beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid, als ob das isomere Norcaradien (LXXVII) vorläge und liefert das davon herzuleitende normale *Diels-Alder-Addukt*^{66c)}.

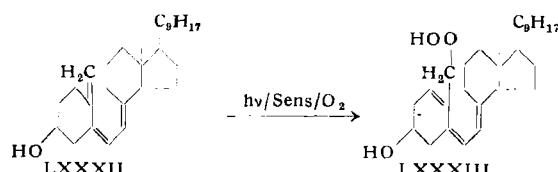


Die photosensibilisierte Reaktion von LXXVI mit O_2 führt jedoch zu einem wegen seiner Empfindlichkeit noch nicht rein isolierten Cycloheptatrienyl-hydroperoxyd (LXXVIII), das offenbar analog der Bildung von α -Tetralon aus α -Tetralin-hydroperoxyd in Tropon (LXXIX) übergeht⁶⁵⁾. Eine Diensynthese mit O_2 findet also beim Cycloheptatrien nicht statt. Dagegen liefern die aus Benzol (und Benzol-Derivaten) und Diazoessigester durch Belichten dargestellten Norcaradien-carbonsäuremethyl- und -äthyl-ester (und -Derivate) die nach der Formulierung LXXX als echte Norcaradien-Derivate zu erwartenden Endoperoxyde LXXXI.



Belichtet⁶⁵⁾ man gelöst Cycloheptatrien zusammen mit Rose Bengale unter Ausschluß von O_2 , so entsteht das von *W. v. E. Doering*^{66b)} entdeckte Dicycloheptatrienyl sowie der Leukofarbstoff.

Auch aus Vitamin D₂ (LXXXII) erhielten wir ein empfindliches Hydroperoxyd⁶⁷⁾. O_2 wurde auch hier am

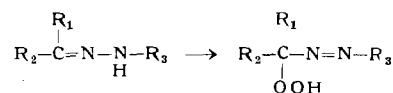


⁶⁵⁾ G. O. Schenck u. E. Koerner von Gustorf, unveröffentl.
⁶⁶⁾ a) *W. v. E. Doering* u. *H. Knox*, AP. 2647081 vom 28. Juli 1953.
⁶⁷⁾ *W. v. E. Doering*, Vortrag Göttingen 1955. c) *K. Alder* u. *G. Jacobs*, Chem. Ber. 86, 1528 [1953].

⁶⁷⁾ G. O. Schenck u. O. A. Neumüller, unveröffentl.

Triensystem addiert; für das Vitamin-D₂-hydroperoxyd ist Konstitution LXXXIII zu erwarten.

Als Spezialfall der photosensibilisierten Hydroperoxydsynthese führt die entsprechende Reaktion substituierter Hydrazone zu empfindlichen Azo-hydroperoxyden⁶⁸⁾.



Diese Peroxyde sind identisch mit den durch normale Autoxydation nach dem R-H-Schema gebildeten Hydrazon-peroxyden von *M. Busch* und *W. Dietz*⁶⁹⁾, deren Konstitution *R. Criegee* und *G. Lohaus*⁷⁰⁾ aufgeklärt haben. Entsprechend der *Criegeeschen Formulierung* sind N-Methyl-phenyl-hydrazone nicht autoxydabel; das gleiche trifft auch für die photosensibilisierte Reaktion mit O_2 zu.

Bestrahlt man z. B. 2,3 g Aceton-p-brom-phenylhydrazon in einer mit Rohechlorophyll (aus Oleander) gesättigten und filtrierten Lösung in 80 ml Benzol bei 20°C unter O_2 von innen mit einem Quecksilberdampfhochdruckbrenner durch einen wassergekühlten Glasdoppelmantel (Osram HQA 500, 125 Watt), so werden in 7 min 201 ml O_2 (80,5 % d.Th.) aufgenommen und nach geeigneter Aufarbeitung 1,9 g (73 % d.Th.) Azohydroperoxyd rein (Fp 45–47 °C Zers.) erhalten. So ließen sich umsetzen z. B. Aceton- (sowie Cyclohexanon-, Benzaldehyd-, Acetophenon-) phenylhydrazon und Aceton- (sowie Benzaldehyd-, Acetophenon-) p-brom-phenylhydrazon.

Auch Semicarbazone nehmen O_2 auf, wie beschrieben, doch kommen die Reaktionen oft schon nach einer 20proz. Umsetzung infolge von Zersetzungssprozessen unter Gasentwicklung zum Stillstand.

c) Aminohydroperoxyd-Synthese

Wegen der Beziehung zu biologischen Fragen wurde es nötig, die Konstitution der von *H. Gaffron*⁷¹⁾ entdeckten „Aminperoxyde“ aufzuklären. Z. B. liefert Isoamylamin ein bisher nur in Lösung nachgewiesenes Peroxyd, das bei Zusatz von MnO_2 gerade wieder soviel Sauerstoff freimachte, wie aufgenommen war. Auf Grund dieser eigenständlichen Rückreaktion, die als eine reine Katalyse aufgefaßt wurde, nahm *Gaffron* für das Peroxyd Formel LXXXIV an. Im Einverständnis mit Herrn *Gaffron* haben wir das Problem wie folgt geklärt:

Wir⁷²⁾ prüften zunächst die Sauerstoff-Aufnahme an einfachen Aminen (Tabelle 3). Tertiär-butyl-amin nahm keinen Sauerstoff auf. Alle übrigen Amine trugen CH-Gruppen am Stickstoff, deren

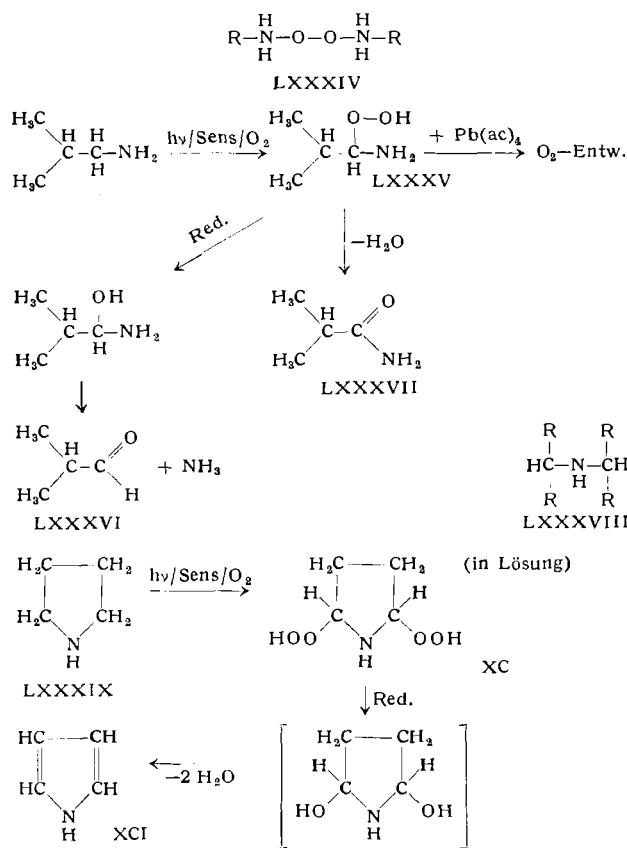
| | O ₂ -Aufnahme |
|--|--------------------------------------|
| Methyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl-amin | ~ 1 O ₂ |
| | ~ 2 O ₂ |
| (C ₂ H ₅) ₃ N (CH ₃) ₃ C-NH ₂ | 2,6 O ₂ keine Reaktion |

Tabelle 3
Amine als Aczeptoren, Sens: Hämatoporphyrin, Rose Bengale

Zahl die Gesamt-Sauerstoff-Aufnahme pro Mol Amin etwa entsprach. Danach erwies sich das Photoautoxidationsprodukt aus Isobutylamin als Hydroperoxyd der Formel LXXXV, das zu mannigfachen weiteren Umwandlungen befähigt ist. Durch Reduktion und Abspaltung von Ammoniak entsteht Isobutyraldehyd (LXXXVI), durch thermische Isomerisierung Isobuttersäureamid (LXXXVII).

⁶⁸⁾ G. O. Schenck u. H. Wirth, Naturwissenschaften 40, 141 [1953]; H. Wirth, Dissert, Göttingen 1953.
⁶⁹⁾ M. Busch u. W. Dietz, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3277 [1914].
⁷⁰⁾ R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 84, 219 [1951].
⁷¹⁾ H. Gaffron, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2229 [1927].
⁷²⁾ G. O. Schenck u. D. Zunft, unveröffentl.

Die aus sekundären Aminen der allgemeinen Formel LXXXVIII durch photosensibilisierte Autoxydation entstehenden Hydroperoxyde sind die Analoga der Ätherperoxyde. Aus Pyrrolidin (LXXXIX) erhielten wir das bisher nur in Lösung studierte Bis-hydroperoxyd (XC), das durch Reduktion und Wasserabspaltung in Pyrrol (XCI) umgewandelt wurde.



Die Aminhydroperoxyde reagieren mit MnO_2 oder Bleitetraacetat wie Hydroperoxyde unter O_2 -Entwicklung.

In der photosensibilisierten Synthese von Aminhydroperoxyden haben wir nicht nur einen neuen Weg oxydative Desaminierung vor uns; auch viele andere Umwandlungen dürften präparativ interessant werden. So bilden auch z. B. Atropin⁷³⁾, die Ephedrine⁷⁴⁾ oder Nicotin⁷⁵⁾ Hydroperoxyde.

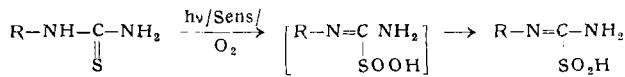
Vieles spricht dafür, daß der Chemismus der Bildung der Aminhydroperoxyde nicht genau der gleiche ist wie bei den übrigen O_2 -Übertragungen. Vergleichende photo- und radiations-chemische Studien werden auch hier in Zusammenhang mit biologischen und präparativen Problemen interessieren.

d) Sulfinsäure-Synthese

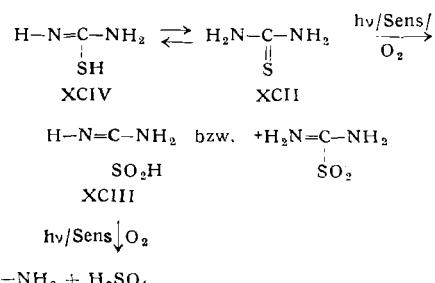
Die von H. Gaffron⁷⁶⁾ am Allylthiobarnstoff entdeckte (durch Äthylchlorophyllid) photosensibilisierte Reaktion von Thiocarbamiden mit O_2 wurde von O. Warburg und V. Schöcken⁷⁷⁾ mit Thiobarnstoff als A und Protoporphyrin als Sens in Pyridin für aktinometrische Zwecke herangezogen. Die chemische Natur der nach Schema 1 der O_2 -Übertragung zu erwartenden Produkte AO_2 blieb jedoch ungeklärt, lediglich die Bildung von Cyanamid und Schwefelsäure aus Thiobarnstoff wurde festgestellt. Hieran an-

schließend fanden wir⁶⁸⁾ die photosensibilisierte Sulfinsäure-Synthese aus Thiocarbamiden und aus Thiosemicarbazonen.

In formaler Analogie zur photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese kann bei Thiocarbamiden und bei Thiosemicarbazonen O_2 an S-Atomen von C=S-Doppelbindungen addiert werden und nach Wanderung von H an die so entstandene SO_2 -Gruppe unter Umklappen der Doppelbindung zu Sulfinsäuren führen. Die Reaktion folgt, möglicherweise über eine nach der Analogie denkbare hydroperoxydische Zwischenstufe, dem Schema:



Aus Thiobarnstoff (XCII) entsteht Formamidinsulfinsäure (XCIII)⁷⁸⁾. Photooxydiert man in Äthanol mittels Rose Bengale, so fällt die Sulfinsäure bereits während der Belichtung aus, so daß nach Aufnahme von 1 O_2 über 60% d.Th. an Formamidinsulfinsäure abfiltriert werden können. Als untergeordnete Nebenprodukte (unter 7% d. Th.) treten durch weitere Oxydation gebildete Schwefelsäure und Cyanamid auf.



Beim Belichten von Thiobarnstoff mit Protoporphyrin/O₂ in Pyridin werden infolge der andersartigen Milieueinflüsse und Löslichkeiten mit nur wenig abfallender Geschwindigkeit fast 2 O_2 unter Bildung von Cyanamid und Schwefelsäure verbraucht. Nach Aufnahme von 1 O_2 konnten aber noch 41% d.Th. an Sulfinsäure isoliert werden.

Bei Allylthiobarnstoff, der ebenfalls bis 2 O_2 aufnehmen kann, liegen kompliziertere Verhältnisse vor. Gaffron⁷⁶⁾ Beobachtung von SO_2 im photooxydierten Material weist zwar auf N-Allyl-formamidinsulfinsäure hin; es gelang uns jedoch nicht, die Verbindung kristallisiert zu erhalten. Möglicherweise stört die frühzeitig entstehende Schwefelsäure (nach Aufnahme von 1 O_2 mit Protoporphyrin in Pyridin 35,7% d.Th.). Auch kann die Allyl-Gruppe z. B. als Acceptorsystem, als Reduktionspartner eventueller hydroperoxydischer Zwischenprodukte, usw. eine Rolle spielen.

Auch die Tautomerie des Thiobarnstoffs (XCIV) abgeleiteten S-Benzyl- und S-Naphthyl-thioronin-chloride und ebenso Diphenylsulfid zeigen keine photosensibilisierte Reaktion mit O_2 .

Bei der durch Eosin photosensibilisierten Reaktion von O_2 mit Benzaldehyd-thiosemicarbazone (XCV) (1,8 g) kristallisiert in Äthanol (100 ml) wie mit Thiobarnstoff bereits während der Belichtung die Sulfinsäure (XCVI) aus⁶⁸⁾ (0,9 g, Fp 90–91 °C Zers., mit 1 Mol Kristall-Äthanol). Beim Erwärmen mit Wasser oder Äthanol wird SO_2 abgespalten. Die Sulfinsäuren von Aceton- und Acetophenon-thiosemicarbazonen liegen nach Aufnahme von 1 O_2 in Lösung vor und wurden durch ihre Reaktionen nachgewiesen; sie spal-

⁷³⁾ G. O. Schenck u. H. Koeller, unveröffentl.

⁷⁴⁾ G. O. Schenck u. R. Steinmetz, unveröffentl.

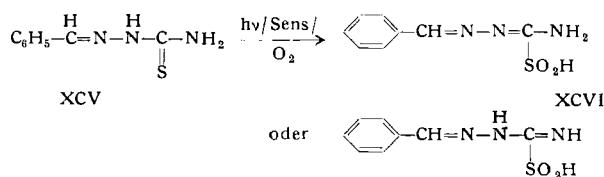
⁷⁵⁾ G. O. Schenck, Ch. Mertz u. I. von Wilucki, unveröffentl.

⁷⁶⁾ H. Gaffron, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 755 (1927).

⁷⁷⁾ O. Warburg u. V. Schöcken, Arch. Biochemistry 21, 363 [1949].

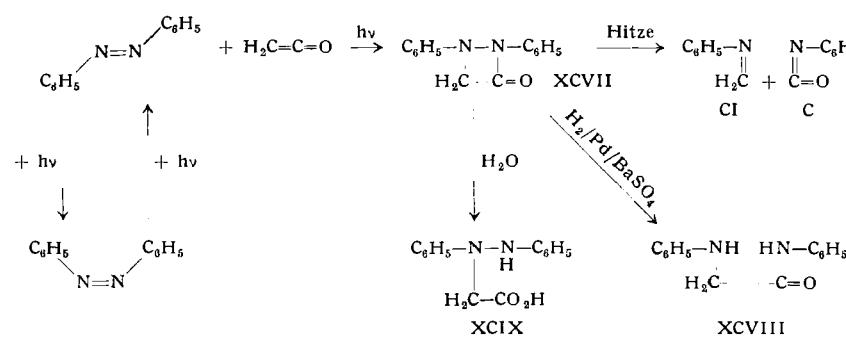
⁷⁸⁾ E. de B. Barnett, J. chem. Soc. [London] 97, 64 [1910].

ten bereits bei Zimmertemperatur stark SO_2 ab. Ihre Reindarstellung ist daher bei tieferen Temperaturen zu erhoffen.



e) Photoreaktionen mit Azo-Verbindungen

Auch die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der normalerweise in *trans*-Form vorliegenden aromatischen Azo-Verbindungen sollte über phototrop-isomere Diradikale verlaufen. *Trans*-Azobenzol liefert bei 150°C mit Diphenylketen ein 1:1-Addukt⁷⁹⁾, das bereits bei Zimmertemperatur mit *cis*-Azobenzol oder durch Zusammenbelichten der Komponenten entsteht. Phenyl-azo-carbonsäure-äthylester, der Diphenylketen ohne Belichten bereits bei Zimmertemperatur addiert, lagert Keten auch bei Belichten nicht an. Die in Tabelle 4 aufgeführten Azo-Verbindungen liefern mit 2 Ausnahmen die erwarteten Keten-Addukte⁸⁰⁾. Phenazon, das als *cis*-Azo-Verbindung aufgefaßt werden kann, bildete kein Keten-Addukt⁸¹⁾. Die Konstitution des Azobenzol-Adduktes (XCVII) ergibt sich aus der Hydrierung, die zum Anilino-essigsäureanilid (XCVIII) führt. Mit kalter verd. NaOH wird die Amid-Bindung rasch hydrolysiert und es entsteht Diphenyl-hydrazin-essigsäure (XCIX).



Die Azobenzol-Keten-Addukte sind wesentlich empfindlicher als die Diphenylketen-Addukte. Das Azobenzol-Keten-Addukt spaltet leicht in Phenylisocyanat (C) und sofort polymerisierendes Formanilin (CI). Weiter entstehen dann Harnstoffe, die bei den Ausnahmen (Tabelle 4) an Stelle der zu erwartenden Addukte isoliert werden.

| Azo-Verbindung | Keten-Addukt Fp °C |
|----------------------------|--|
| Azobenzol | 115 (Harnstoff als Folgeprod. Fp 246–247 °C) |
| o,o'-Azotoluol | 90 96–97 |
| m,m'-Azotoluol | 119 |
| p,p'-Azotoluol | 109 |
| m-Methylazobenzol | 140–141 |
| m-Nitroazobenzol | 104–106 |
| p-Nitroazobenzol | 115–116 |
| p-Chlorazobenzol | 125 |
| p-Bromazobenzol | 150–200 u. Z. |
| Bis-benzol-Azobenzol | (Harnstoff als Folgeprod., Fp 275 °C) |
| β,β'-Azonaphthalin | |

Tabelle 4

Die Möglichkeit, daß die phototrop-isomeren Diradikale der Azobenzole rascher mit Keten reagierten als die *cis*-Azo-Verbindung, konnten wir experimentell ausschließen. Beim Belichten von *cis*-Azobenzol zusammen mit Keten war die verhältnismäßig rasche Reaktion merklich verlangsamt. Der Grund war

⁷⁹⁾ A. H. Cook u. D. G. Jones, ebenda 1947, 184.

⁸⁰⁾ G. O. Schenck u. N. Engelhardt, diese Ztschr. 68, 71 [1956].

⁸¹⁾ G. O. Schenck u. H. Formanek, unveröffentl.

die *cis-trans*-Isomerisierung des *cis*-Azobenzols, durch die zunächst die Konzentration der *cis*-Verbindung vermindert wurde. Die Addukte gehen also auch beim Zusammenbelichten nur aus den *cis*-Azobenzolen hervor⁸¹⁾.

f) Phototropie und Radikalbildungsprozesse in Kunststoff-Folien

Die folgenden Beispiele⁸²⁾ illustrieren eine weitere, oft noch bei Zimmertemperatur brauchbare Methode für das Studium hochreaktiver freier Radikale. Lösungen der Untersuchungsobjekte zusammen mit hochmolekularen Stoffen wie Polymethacrylat, Polystyrol, Polyvinyl-acetat, Acetylcellulose, Gelatine, PVC usw. werden unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff auf Quecksilber, Wasser oder Glasplatten ausgegossen. Nach dem Abdunsten der Lösungsmittel verbleiben durchsichtige Folien.

Optische Bestrahlung der Leukobasen verschiedener Farbstoffe bei tiefen Temperaturen in glasig erstarrten Lösungsmitteln (Glycerin, Äther-Isopentan-Äthanol) führt zu einer beim Erwärmen reversiblen Bildung ihrer Semichinone (G. N. Lewis⁸³⁾ und Mitarbeiter), die an ihren Absorptionsspektren identifiziert wurden. Sie konnten entweder durch Abspaltung einzelner H-Atome oder, wie beim Tetra-methyl-p-phenylen-diamin (Wurster-Blau-Base), eines einzelnen Elektrons entstanden sein, das sich dann als „solvatisiertes“ Elektron irgendwo befinden sollte.

Ein „solvatisiertes“ Elektron erscheint dem Chemiker etwas befremdlich. Wir fragten daher nach dem Elektron-Acceptor. Beim Belichten von Lösungen von Wursters Base mit Zusätzen von Peroxyden wie Askaridol erhielten wir selbst bei Zimmertemperatur Blaufärbungen, dann allerdings nicht reversibel.

Analog zu den Befunden von Lewis verließen jedoch solche Bestrahlungen bei Zimmertemperatur in glasig erstarrten Hochpolymeren. Wenn zur O_2 -freien Lösung von Wursters Base (CII) in einer Polymethacrylat-Folie kein besonderer Elektron-Acceptor zugesetzt wurde, so trat praktisch keine Blaufärbung ein; bestrahlt wurde mit einer Quecksilberhochdrucklampe. Bei geringen Zusätzen organischer Halogen-Verbindungen (außer Fluoriden), die sich als die geeigneten Elektron-Acceptoren erwiesen, bildete sich Wursters Blau (CIII) in den Polymethacrylat-Folien, und zwar, wie sich spektral-kinetisch (Bild 11) zeigen ließ, bei Zimmertemperatur innerhalb mehrerer min reversibel. Die Blaufärbung blieb jedoch schon bei -30°C über Tage bestehen und ließ sich unter -80°C über ein Jahr praktisch unverändert konservieren (Bild 11, S. 598).

Die Bestrahlung ist auch durch ein Glas und Chloroform-Filter wirksam. Sicher absorbiert also die Wurstersche Base die wirksamen Lichtquanten. Wir nehmen daher an, daß die durch Absorption eines wirksamen Lichtquants angeregte Leukobase an den Elektron-Acceptor ein Elektron abgibt. Analog bildet Triphenyl-amin nach dem spektroskopischen Befund das Weitzsche Triphenyl-ammonium-Radikal. Aber auch Dimethyl-anilin erwies sich zu einer entsprechenden Umwandlung bereit. Stets fanden wir auch die nach unserer Ansicht neuartige Phototropie.

Durch Röntgenstrahlen sowie Elektronen von 120–150 KeV (Heraeus Elektronen-Generator) und von

⁸²⁾ G. O. Schenck u. W. Meder, unveröffentl. M. Pape danken wir für die Nacharbeit unserer Versuche.

⁸³⁾ G. N. Lewis u. J. Bigeleisen, J. Amer. chem. Soc. 65, 520, 2419 [1943].

15 MeV (Siemens-Elektronenschleuder) konnten wir nun gleiche und genau so reversible Radikalbildungsreaktionen in den Kunststoff-Folien erzielen; auch hier traten die Phototropie-Effekte (eigentlich Radiotropie-Effekte) nur in Gegenwart von Halogen-Verbindungen ein.

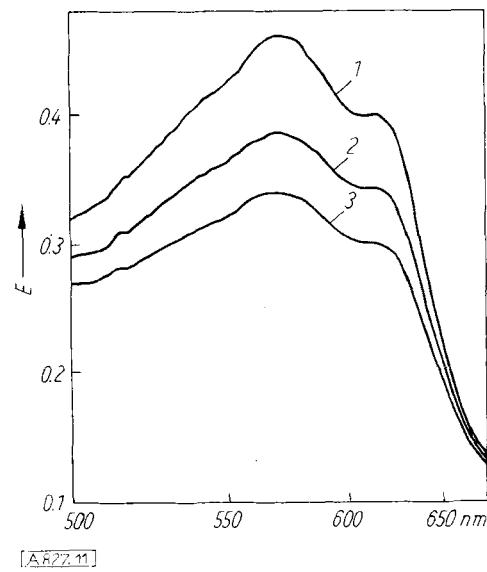


Bild 11

Plexiglasfolie mit 2,01 % Wurster-Base. Lösungsmittel: CHCl_3 ; Bestrahlung: E-Generator Heraeus 120 kV, 14 mA, 5 sec; rotierende Alu-Scheibe (ca. 50 cm Ø, ca. 500 U/min) Abstand: ca. 15 cm. Bis zur Messung mit festem CO_2 gekühlt. 1: nach 0 min; 2: nach 5 min 3: nach 15 min (nach der Bestrahlung)

Wir müssen annehmen, daß die ionisierenden Strahlen zuerst an den Halogenverbindungen und nicht am Amin angreifen. Es entsteht also zunächst z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff ein Chlor-Atom und das relativ stabile CCl_3 -Radikal. Das Chlor-Atom entzieht dann kraft seiner hohen Elektronenaffinität der Leukobase ein Elektron und es entstehen somit anders als oben die gleichen Umsetzungsprodukte. Daß wirklich echte bimolekulare Reaktionen stattfinden und nicht nur bereits im Begegnungsabstand befindliche Halogenid-Leukobase-Komplexe reagieren, geht daraus hervor, daß nach kurzer intensiver Bestrahlung die Semichinon-Konzentration erst noch über viele sec zunimmt. Auch dieser vorgelagerte Prozeß ließ sich bei -80°C tagelang „einfrieren“ und beim Erwärmen wieder beobachten.

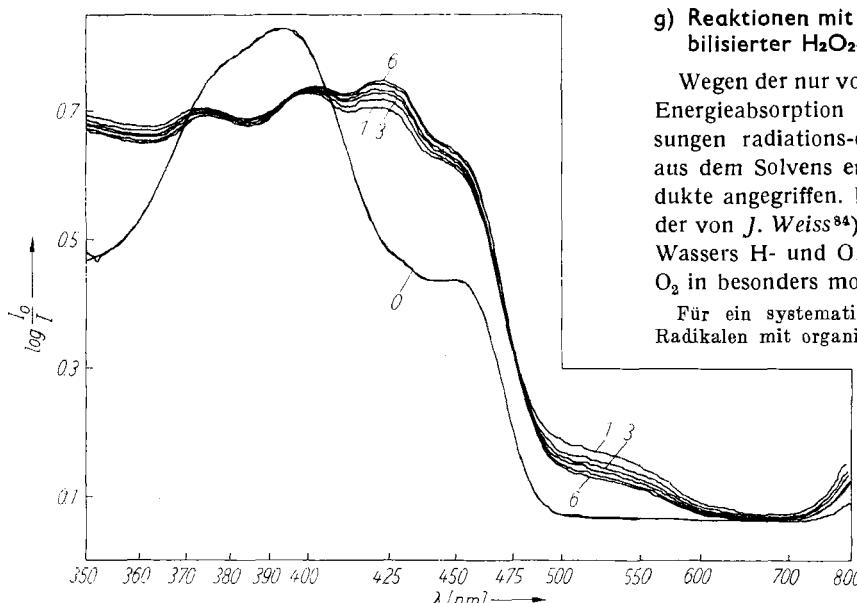
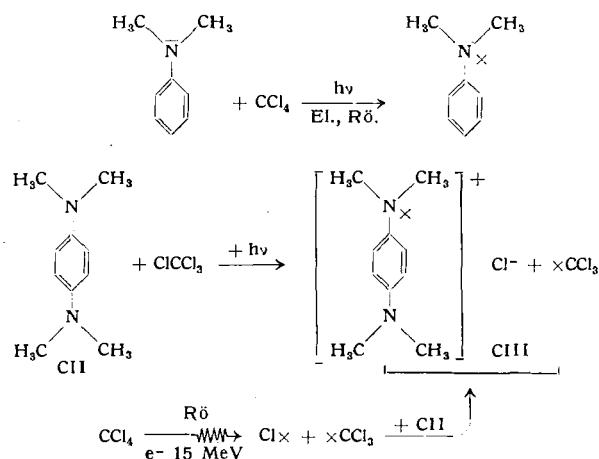


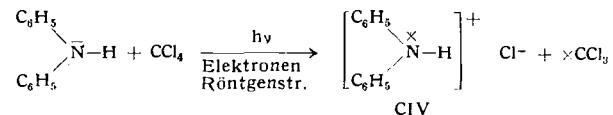
Bild 12

Plexiglasfolie mit 0,2 % Dehydrodianthron. Lösungsmittel: Chloroform; Belichtung: 2 min HP 125 W, O₂ unbelichtet; 1: 2 min; 3: 10 min; 6: 34 min nach Belichtungsende

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse ergab die Bestrahlung von Diphenylamin. Dieses sollte zunächst analog ein Elektron an ein Cl-Atom abgeben und das Radikal-Kation CIV bilden, dieses dann das Proton abspalten und so in Diphenyl-Stickstoff



übergehen. Normalerweise nimmt man an, daß bei derartigen Reaktionen, die präparativ bei zahlreichen Dehydrodimerisationsprozessen vorkommen, die Abspaltung des Protons der des Elektrons in Bruchteilen von sec folgt. Bestrahlten wir in Gegenwart von CCl_4 , so bildete sich Diphenyl-stickstoff. War aber Chloroform zugegen, so trat zunächst eine Substanz mit der von Lewis für das Radikal-Kation angegebenen Absorptionsbande auf ($\lambda_{\text{max}}: 676 \text{ nm}$). Diese verschwand bei Zimmertemperatur in wenigen min und statt ihrer entstand eine neue Substanz mit einem Maximum bei 460 nm. Die Spektralkinetik läßt jedoch statt isosbestischer Punkte zwei breite isosbestische Bereiche erkennen, da mehrere Reaktionen konkurrieren. Wir sind noch mit der Untersuchung dieser eigenartigen Erscheinung beschäftigt.



Während oben photo- und radiations-chemische Umsetzungen gleiche Produkte lieferten, gibt es auch Fälle, in denen nur die optische oder nur die ionisierende Strahlung zu bestimmten Veränderungen führt. So fanden wir bei einigen Ketonen und Chinoxinen Phototropien, die sich nur photochemisch hervorrufen ließen. Dies zeigt z. B. das Verhalten des Dehydro-dianthrons (Bild 12).

9) Reaktionen mit OH-Radikalen aus Uranylulfat-sensibilisierter H_2O_2 -Photolyse

Wegen der nur von der Dichte abhängigen unspezifischen Energieabsorption werden Substanzen in verdünnten Lösungen radiations-chemisch überwiegend indirekt durch aus dem Solvens entstandene Primär- oder Sekundärprodukte angegriffen. In wässrigen Lösungen bilden sich nach der von J. Weiss⁸⁴⁾ zuerst klar formulierten Homolyse des Wassers H- und OH-Radikale, welche, in Gegenwart von O_2 in besonders modifizierter Weise, weiterreagieren.

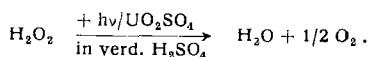
Für ein systematisches Studium der Reaktionen von OH-Radikalen mit organischen Verbindungen ist die strahlenchemische Homolyse des Wassers und meist auch die Photolyse von $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \times \text{OH}$ nicht geeignet, weshalb man für präparative Zwecke im allgemeinen das Fenton'sche Reagens^{23b)} ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}$) benutzt. Dieses besitzt jedoch wegen der Eisensalze einige Nachteile.

Eine bequeme Methode zur Erzeugung von OH-Radikalen fanden wir⁸⁵⁾ in der durch Uranylulfat sensibilisier-

⁸⁴⁾ J. Weiss, Nature [London] 153, 748 [1944]; vgl. a. O. Risse, Strahlentherapie 34, 578 [1929].

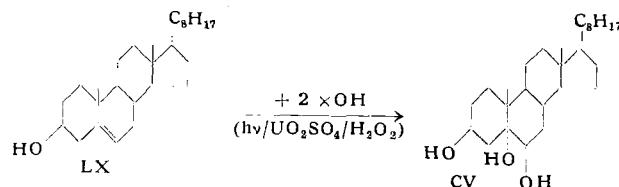
⁸⁵⁾ G. O. Schenck u. W. Haubold, unveröffentl.

ten H_2O_2 -Photolyse. Sie beruht wohl im wesentlichen auf der photochemischen Spaltung eines aus UO_2SO_4 , H_2O_2 und H_2SO_4 in wäßriger Lösung entstehenden, stärker als UO_2SO_4 absorbierenden Peroxydkomplexes. In Abwesenheit oxydabler Substanzen verläuft die Reaktion unter Entwicklung von O_2 nach



Unter folgenden Standardbedingungen geschieht die Photolyse von 1,0 m bis 0,2 m H_2O_2 mit praktisch konstanter Quantenausbeute (Φ): 0,15 bis 0,1 m UO_2SO_4 , 3 m H_2SO_4 , 1,0 m bis 0,2 m H_2O_2 in H_2O ; $\Phi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,3 \pm 0,03$; Temperaturkoeffizient $\Phi_{25^\circ}/\Phi_{15^\circ} = 1,095$; λ : 366–436 nm (vermutlich brauchbar bis ca. 250 nm).

Das hierauf basierende „Uranylperoxyd-Aktinometer“ erlaubt durch laufende Verfolgung der O_2 -Entwicklung kontinuierliche Messungen. Dies bietet gegenüber dem sonst üblichen, besonders genau vermessenen Uranyl-oxalat-aktinometer⁸⁶), das wegen der nötigen Titrationen oder spektralphotometrischen Kontrollen diskontinuierlich betrieben werden muß, oft erhebliche Vorteile, die die vielleicht geringere Genauigkeit (± 4 Prozent) in der Regel überwiegen.



Das Uranyl-Peroxyd-Aktinometer bleibt im Gebrauch praktisch unverändert, da nur das photochemisch verbrauchte H_2O_2 ersetzt werden muß. Nach längerer Benutzung ist durch Abdampfen von Wasser das Ausgangsvolumen wieder herzustellen. Eine Reduktion von UVI zu UIV tritt nicht ein. Soweit im Sinne von Heidt⁸⁷) UVI zu UV reduziert wird, reagiert dieses mit H_2O_2 wieder zu UVI, ohne daß die Gesamtbilanz des Prozesses verändert wird.

Der Chemismus der durch Uranyl-salz sensibilisierten H_2O_2 -Photolyse ist im einzelnen noch nicht geklärt. Daß hierbei intermedial OH-Radikale auftreten, beweist die Hydroxylierung von Benzol nach G. Stein und J. Weiss⁸⁸), wobei die O_2 -Entwicklung mehr oder weniger stark inhibiert wird, und als Hauptprodukte Phenol und Diphenyl, ferner in geringer Menge Brenzatechin, höhere Phenole und Harze entstehen.

Wegen seiner hohen Elektronegativität kann das Hydroxyl-Radikal fast alle organischen Verbindungen oxydieren. Folgende Stoffe wurden durch Zwischenprodukte der uranyl-sensibilisierten H_2O_2 -Photolyse angegriffen:

Hexan, Cyclohexan, Benzol, Tetralin, Dekalin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Isopropanol, n-Butanol, Cyclohexan, Phenol, Essigsäure, Weinsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Cholesterin, Alanin, Valin.

Als Oxydationsprodukt des Cholesterins (LX) erhielten wir das Cholestan-3β,5α,6β-triol (CV), das M. Keller und

⁸⁶) Literaturzusammenstellung und weitere Aktinometer siehe Fußnote 8m.

⁸⁷) L. J. Heidt u. K. A. Moon, J. Amer. chem. Soc. 75, 5803 [1953].

⁸⁸) G. Stein u. J. Weiss, Nature [London] 166, 1104 [1950].

J. Weiss⁸⁹) bei der Röntgenbestrahlung von Cholesterin in Essigsäure erhalten hatten.

Für die besonderen Eigentümlichkeiten der Oxydation mit H_2O_2 in Gegenwart von belichtetem Uranyl-sulfat spricht folgendes. Aus Cyclohexanon wurden neben Adipinsäure in größeren Mengen Capronsäure und Valeriansäure erhalten. Aus Chloroform entstanden Chlor und Hexachlорäthan. Aber auch aus dem am schwersten zu oxydierenden Tetrachlorkohlenstoff wurde in geringer Menge Hexachlорäthan gebildet. Auch das Freiwerden von Chlor aus den beiden genannten Verbindungen kann nur auf photochemisch erzeugte OH-Radikale zurückgeführt werden.

12. Schluß

Photochemische und radiations-chemische Prozesse unterscheiden sich charakteristisch durch geringe Eindringtiefen, aber hohe Spezifität der Absorption optischer Strahlen und andererseits geringe Spezifität der Absorption, aber oft sehr tiefes Eindringen ionisierender Strahlen, woraus sich jeweils besondere Möglichkeiten ergeben. Durch Zufuhr von Aktivierungsenergie in Form optischer oder ionisierender Strahlen gelingen chemische Prozesse bei tieferen Temperaturen als rein thermisch und es lassen sich Substanzen synthetisieren, die anders schwer oder gar nicht zugänglich sind oder nur bei tiefen Temperaturen existieren können.

Die durch ionisierende Strahlen verfügbaren Energiebeträge genügen zur Spaltung der stärksten chemischen Bindungen, z. B. auch der normalerweise optisch nicht mehr erreichbaren C–H-Bindungen (vgl. Vernetzung von Polyäthylen unter H_2 -Entwicklung) und ermöglichen Umwandlungen auch nicht thermalisierter Primärprodukte. Radiations-chemisch werden jedoch bevorzugt die schwächsten Stellen der kondensierten Systeme gespalten, weshalb manche Substanzen oder Atomkombinationen geradezu als Fallgruben für Strahlenenergie wirken können.

Strahlenchemische Prozesse besitzen gemeinsam die charakteristischen Merkmale homolytischer Prozesse durch die Bildung von Radikal-Ionen, von Radikalen und Atomen, sowie von biradikalischen Anregungsprodukten.

In zahlreichen photo- und radiations-chemischen Prozessen treten thermalisierte elektronisch angeregte Moleküle (erste angeregte Singulett- und Triplett-zustände usw.) mit den chemischen Eigenschaften phototrop-isomerer Diradikale auf, deren bisher wenig erforschte Chemie in das Gesamtbild der Strahlenchemie noch eingebaut werden muß und daher mit ihren präparativen Aspekten Hauptgegenstand des Aufsatzes bildet.

Bereits heute besitzt die präparative Strahlenchemie durch ihre besonderen Möglichkeiten einen eigenen Platz innerhalb der Methoden der Chemie. Ihre eigentliche Bedeutung entwickelt sich jedoch aus ihren vielseitigen Beziehungen zu Grenzgebieten, wobei die chemischen Probleme biologischer Strahlenwirkungen besonders aktuell sind.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Farbwerken Hoechst A.G. und Prof. Dr. K. Ziegler, Mülheim/Ruhr, zugleich namens meiner in den Zitatengenannten Mitarbeiter herzlichst gedankt.

Eingegangen am 18. Juli 1957 [A 827]

⁸⁹) M. Keller u. J. Weiss, J. chem. Soc. [London] 1950, 2709.