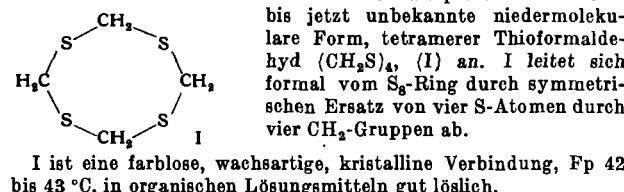


wobei durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entweder reiner kristalliner trimerer Thioformaldehyd oder ziemlich einheitliche hochpolymere Stoffe der Zusammensetzung  $(CH_2S)_n$  entstehen.

Bei der Umsetzung wäßriger Natriumsulfid-Lösung mit Methylenchlorid fällt neben 1,3,5-Trithan in etwa 6-proz. Ausbeute eine bis jetzt unbekannte niedermolekulare Form, tetramerer Thioformaldehyd  $(CH_2S)_4$ , (I) an. I leitet sich formal vom  $S_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier S-Atomen durch vier  $CH_2$ -Gruppen ab.



I ist eine farblose, wachsartige, kristalline Verbindung,  $F_p$  42 bis 43 °C, in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Eingegangen am 8. Mai 1959 [Z 777]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *Beilstein: Handb. der organ. Chemie, Bd. 19, S. 382.*

## Über eine Wolfram-organische Verbindung

Von Prof. Dr. H. FUNK und Dipl.-Chem. W. HANKE

Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

Bei Versuchen zur Darstellung von Schwermetall-wasserstoffverbindungen wurde u. a. die Reaktion von Wolfram-pentsbromid mit einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl unter reinem Stickstoff untersucht. Man erhält dabei die Verbindung  $W(C_6H_5)_3 \cdot 3 LiC_6H_5 \cdot 3(C_6H_5)_2O$ , bzw.  $Li_3[W(C_6H_5)_6] \cdot 3(C_6H_5)_2O$  als schwarzes, kristallines Pulver, das in Benzol mit tief violetter Farbe gut löslich ist. In Äther löst es sich mit gleicher Farbe aber wesentlich schwerer. Durch Wasser und Alkohol wird die Substanz zersetzt, an der Luft entzündet sie sich sofort.

Molybdän-pentachlorid läßt sich in gleicher Weise umsetzen. Die benzolische Lösung der Molybdän-Verbindung ist tiefrot gefärbt, die feste Verbindung ist ebenfalls schwarz.

Eingegangen am 22. Mai 1959 [Z 782]

## Versammlungsberichte

### Energie-Übertragung in biologischen Systemen

Die Faraday-Society veranstaltete vom 14. bis 16. April 1959 in Nottingham eine Diskussions-Tagung mit dem Thema „Energy transfer with special reference to biological systems“.

Aus den Vorträgen:

G. PORTER und M. R. WRIGHT, Sheffield: *Intramolecular and intermolecular energy conversion involving change of multiplicity.*

Bei der Untersuchung von Triplettzuständen mit Hilfe der Blitztechnik beobachtet man mono- und bimolekulare Abklingreaktionen. Die Molekülgometrie des Triplettzustandes erklärt, daß auch die monomolekulare Abklingreaktion von der Viscosität des Lösungsmittels abhängt. Bei den bimolekularen Löschreaktionen kann man zwischen reiner und katalytischer Energieübertragung, beide unter Spin-Erhaltung, unterscheiden. Den Fall der reinen Energieübertragung haben Terenin und Ermolaev bei der sensibilisierten Phosphoreszenz beschrieben, katalytische Energieübertragung beobachtet man bei der durch paramagnetische Stoffe katalysierten Löschreaktion, die vom Redoxpotential des Partners und seinem magnetischen Moment unabhängig ist. Die katalytische, bimolekulare Löschreaktion tritt dann ein, wenn die Multiplicität des Löschers größer als die des Singulettzustandes ist; die Wahrscheinlichkeit der Löschung ist durch die spin-Verteilung im Stoßkomplex, die Stabilität dieses Komplexes und die Stärke der elektronischen Wechselwirkung gegeben. Je nach der Stärke dieser Wechselwirkung kann man drei Gruppen von Löschern unterscheiden (in abnehmender Reihenfolge der Elektronenüberlappung mit dem Triplettmolekül und damit der Löschwirksamkeit): 1.  $O_2$ , NO und aromatische Triplettmoleküle, 2. Übergangsmetallionen der ersten Periode und 3. Seltene Erden.

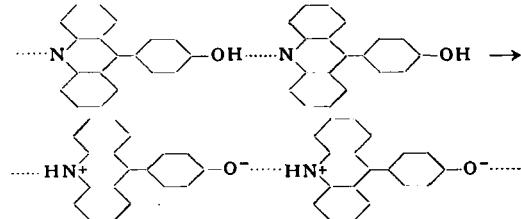
M. DOLE und T. F. WILLIAMS, Evanston, Ill., Harwell: *Energy transfer in polyethylene and polyethylene-polybutadiene mixtures during gamma-irradiation.*

Die Zahl der ungesättigten Gruppen in Polyäthylen nimmt bei Bestrahlung bei Zimmertemperatur bis zu einem Grenzwert nach der 1. Ordnung mit der Dosis ab. Der Grenzwert ist durch die Neubildung ungesättigter Gruppen unter Bestrahlung bedingt. Polybutadien hat darauf keinen Einfluß. In flüssiger Phase (142 °C) wird Polyäthylen immer nach der 1. Ordnung abgebaut. Polybutadien hat wegen der besseren Verteilung in der flüssigen Phase einen ausgesprochenen Schutzeffekt. Dies zeigt sich in einer geringeren  $H_2$ -Entwicklung, die auf einen charge-transfer von Polyäthylen auf Polybutadien zurückgeführt wird. Die geringere Abnahme der ungesättigten Gruppen mit steigender Dosis in Gegenwart von Polybutadien beruht auf einer Übertragung von Anregungsenergie. Dieser Übertragungsprozeß findet immer statt, wenn eine Komponente geringerer Ionisations- und Anregungsenergie – in diesem Fall Polybutadien – vorhanden ist. Die Schutzwirkung führt zu einer Übertragung der Strahlenschädigung auf das Polybutadien.

A. TERENIN, E. PUTZEIKO und I. AKIMO V, Leningrad: *Energy transfer in systems of connected organic molecules.*

Mit der Bergmannschen Kondensatormethode und der Konkurrenzpotentiellmessung wurde die Art der Ladungsträger bei der Erzeugung von Photostrom aus organischen Farbstoffen bestimmt. Positiv sind sie bei Chlorophyll und Phthalocyaninen (mit

und ohne Metall), negativ bei z. B. Malachitgrün und Rhodamin B. Der Stromtransport geschieht hier durch Elektronenaustausch zwischen nicht angeregten Molekülen. Bei einigen Farbstoffen, z. B. Methylenblau, Eosin, Hämin, Azoverbindungen, läßt sich nach der Kondensatormethode keine Photospannung messen, weil entweder eine gleiche Zahl entgegengesetzter Ladungsträger entsteht oder der Photostrom nur langsam abklingt. Bei der durch Farbstoffe sensibilisierten Photoleitfähigkeit in anorganischen Halbleitern findet eine reine Energieübertragung statt, wobei sich Farbstoffmischungen gegenseitig sensibilisieren können (Safranin-T und Chlorophyll). Aus der Veränderung der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 9-(*p*-Oxyphenyl)-acridin bei -190 °C ergibt sich, daß hier ein intermolekularer Protonenübergang eintreift:



R. MASON, London: *Charge transfer processes in biological systems.*

Für den Elektronenübergang in die Leitfähigkeitsbänder in Proteinen ist eine Energie von ca. 3 eV erforderlich, die der Absorption entspricht, welche in Proteinen zur Phosphoreszenz von Tryptophan führt. Der Übergang in den Triplettzustand ist auch die Ursache für die strahlenchemische Denaturierung, die durch  $O_2$  und andere paramagnetische Stoffe sensibilisiert und durch solche, die Triplettzustände deaktivieren, inhibiert wird. Die Anregungsenergie kann durch Enolisierung der Peptidbindungen fortgeleitet werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Anregungsenergie von etwa 3 eV können als Elektronenakzeptoren wirken. Dadurch kommt eine z.T. fixierte Enolisierung zustande, die eine entsprechende Umordnung der Wasserstoff-Brücken bewirkt, was wiederum den Verlust spezifischer Eigenschaften des Proteins nach sich ziehen kann. Möglicherweise läßt sich so die cancerogene Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe erklären. Für die Wechselwirkung zwischen Protein und dem Kohlenwasserstoff kann letzterer aber auch eine ähnliche Rolle spielen wie elektronenaffine Verunreinigungen in Halbleitern.

G. WEBER und F. J. W. TEALE, Sheffield: *Electronic energy transfer in haem proteins.*

Myoglobin und eine Peroxidase mit einer Hämgruppe, sowie Hämoglobin und Katalase mit je 4 Hämgruppen zeigen ein Verschwinden der Tryptophan-Fluoreszenz in Anwesenheit der Hämgruppe. Diese Löschwirkung ist mit einem Energieübergang auf die Hämgruppe verbunden, der sicher an geometrische Voraussetzungen gebunden ist. Dies wurde durch die Lösung der Fluoreszenz von 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonyl-Resten, die an Häm-Proteine gekuppelt waren, geprüft. Nimmt man an, daß die Sulfonyl-Reste gleichmäßig über das Protein verteilt sind, und daß die Fluoreszenz der Sulfonyl-Gruppe gleich wahrscheinlich ist wie eine Energieübertragung auf die Hämgruppe, so er-