

Chemilumineszenz bei organischen Verbindungen

VON PROF. DR. K.-D. GUNDERMANN

ORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER BERGAKADEMIE CLAUSTHAL,
TECHNISCHE HOCHSCHULE, CLAUSTHAL-ZELLERFELD

Herrn Professor Fritz Micheel zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch die Entwicklung sehr empfindlicher Meßapparaturen ist der Nachweis möglich geworden, daß die Chemilumineszenz organischer Verbindungen in Lösung ein weitverbreitetes Phänomen ist. Besondere Fortschritte konnten in den letzten Jahren in der Erforschung der Chemilumineszenz von substituierten Phthalsäurehydraziden und verwandten Verbindungen erzielt werden. Ein wahrscheinlich allgemeingültiges neues Prinzip zur Erzeugung von Chemilumineszenz wurde kürzlich in der Umsetzung von aromatischen Radikal-Anionen mit entsprechenden Radikal-Kationen gefunden.

1. Einleitung

Chemilumineszenzreaktionen sind Vorgänge, bei denen ein fluoreszenzfähiges Molekül durch chemische Energie in einen angeregten Elektronenzustand gebracht wird [1]. Soll dabei sichtbares Licht ausgestrahlt werden, so müssen die Reaktionen Energien von mindestens 40–70 kcal/Mol liefern. Dies ist zum Beispiel bei den über Radikalketten verlaufenden Oxydationsreaktionen der Fall. Es sollte demnach zahlreiche Chemilumineszenzreaktionen geben, und in der Tat finden sich in der Literatur viele Beispiele (Übersichten: [2–7]). Allerdings kennt man nur wenige Reaktionen, bei denen ein ausgesprochen brillantes Leuchten auftritt. Durch Fortschritte in der apparativen Technik ist es heute möglich, noch Lichtintensitäten von etwa 10^3 Photonen/cm³·sec sicher zu registrieren [8–9], so daß auch eine schwache Chemilumineszenz bei organischen Reaktionen nachweisbar ist (vgl. auch die älteren Untersuchungen von Audubert [10]).

Die Zusammenhänge zwischen der Konstitution organischer Verbindungen und ihrer Chemilumineszenzfähigkeit sind den Zusammenhängen zwischen Konstitution und Fluoreszenzfähigkeit weitgehend parallel

[11–15]. Wie aber bei der Fluoreszenz organischer Verbindungen in Lösung sehr viele Milieuparameter, wie Konzentration, pH-Wert, Lösungsmittel, Anwesenheit von löschend wirkenden Fremdstoffen, zu berücksichtigen sind (vgl. [15]), so kompliziert sich bei Chemilumineszenzreaktionen das Bild dadurch, daß neben den Vorgängen, welche die Strahlungsenergie liefern, weitere chemische Veränderungen auftreten können (vgl. Abschnitt 8).

Biolumineszenzreaktionen sind enzymatisch katalysierte Chemilumineszenzreaktionen, bei denen Sauerstoff als Elektronenacceptor wirkt. Nach McElroy und Seliger [17] werden dabei die Oxydationsvorgänge durch das Enzym so wirksam gelenkt, daß die Quantenausbeuten etwa 1 betragen [16, 17], im Gegensatz zu organischen Chemilumineszenzreaktionen in Lösung, deren Quantenausbeuten höchstens 0,05 betragen.

2. Chemilumineszenz bei der langsamen Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, ungesättigten Säuren und deren Estern

Mit sehr empfindlichen photoelektrischen Meßeinrichtungen gelingt es, die sehr schwache Chemilumineszenz bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen wie Äthylbenzol, Cumol, Diphenyläthan, Cyclohexan oder

- [1] Zitiert nach: E. J. Bowen, Angew. Chem. 77, 47 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 81 (1965).
- [2] E. H. White u. M. M. Bursey, J. Amer. chem. Soc. 86, 941 (1964).
- [2a] T. I. Quickenden, J. New Zealand Inst. Chem. 28, 10 (1964).
- [2b] J. Stauff u. H. Schmidkunz, Z. physikal. Chem. N.F. 33, 273 (1962).
- [3] H. Stork, Chemiker-Ztg. 85, 467 (1961).
- [4] E. N. Harvey: A History of Luminescence. The American Philosophical Society, Philadelphia 1957.
- [5] A. Bernanose, Bull. Soc. chim. France 1952, 39 D.
- [6] W. Vaughan, Chem. Reviews 43, 447 (1948).
- [7] R. S. Anderson, Ann. New York Acad. Sci. 49, 337 (1947).
- [8] V. Y. Shlyapintokh, R. F. Vassil'ev, O. N. Kharpukhin, L. M. Postnikov u. L. A. Kibalko, J. Chim. physique 57, 1113 (1960).
- [8a] J. Stauff u. G. Rümler, Z. physik. Chem. N.F. 34, 67 (1962).
- [9] M. Höfert, Angew. Chem. 76, 826 (1964).
- [10] R. Audubert, Angew. Chem. 51, 153 (1938); Trans. Faraday Soc. 35, 197 (1939).

- [11] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.
- [12] Th. Förster in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, Bd. 3/2, S. 481.
- [13] W. C. Price, Annual Rev. physic. Chem. 11, 133 (1960).
- [14] H. Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer, Berlin 1963, S. 65.
- [15] B. J. van Duuren, Chem. Reviews 63, 325 (1963).
- [16] E. N. Harvey: Bioluminescence. Academic Press, New York 1952.
- [17] W. D. McElroy u. H. H. Seliger in W. D. McElroy u. B. Glass: A Symposium on Light and Life. The Johns Hopkins Press, Baltimore 1961, S. 219.

Tetralin zu messen [8, 9, 18, 18a]. Die Lichtemission hat bei Cumol, Cyclohexan und Tetralin ein Maximum im blaugrünen Spektralbereich – entsprechend einer Reaktionsenthalpie von ca. 55 kcal/Mol [9]. Insbesondere sauerstoffhaltige Endprodukte (Alkohole, Aldehyde, Ketone) sind zur Lichtemission im Sichtbaren befähigt [18]. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß in den meisten Fällen Proportionalität zwischen Sauerstoff-Verbrauch und Lichtintensität besteht [19]. Die Lebensdauer des angeregten Zustands bei der Äthylbenzol-Oxydation (10^{-6} bis 10^{-7} sec) stimmt gut mit der von Triplett-Acetophenon [18b] überein [18].

Die Chemilumineszenz bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen wird durch Radikalbildner wie Azo-bisisobutyronitril [18] oder durch Radikale erzeugende Röntgenbestrahlung [9] verstärkt, durch Radikalfänger wie 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol geschwächt [9, 20]. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Aktivität von Antioxydantien [21] und Oxydationsinitiatoren [22] mit Hilfe von Chemilumineszenzreaktionen zu bestimmen.

Die mit Quantenausbeuten von 10^{-8} bis 10^{-10} außergewöhnlich schwachen Lichtemissionen der genannten Autoxydationsreaktionen werden stärker, wenn im Reaktionsmilieu fluoreszenzfähige Moleküle, z. B. Anthracen-, Oxazol- oder Pyrazol-Derivate, anwesend sind (sensibilisierte oder „aktivierte“ Chemilumineszenz). So wird z. B. die Chemilumineszenz bei der Oxydation von Cyclohexan durch 9,10-Dibromanthracen fast auf das 50-fache verstärkt. Das Spektrum der „aktivierten“ Chemilumineszenz stimmt mit dem Fluoreszenzspektrum des Aktivator-Moleküls überein [19].

Weitere Beispiele für autoxydative Kettenreaktionen mit sehr schwacher Chemilumineszenz sind die Oxydation von Acetaldehyd [23], Öl- oder Linolsäure [9], Ölsäuremethylester [18] sowie Ölsäure-n-butylester [9].

3. Chemilumineszenz bei Umsetzungen von Oxalylchlorid oder Nitrilen mit Wasserstoffperoxyd

Chandross [24] beobachtete eine schwache bläulich-weiße Chemilumineszenz bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit Wasserstoffperoxyd. Als Zwischenstufe nahm er Monoperoxyoxalsäure-monochlorid (1) an, das in molekularen Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Chlor-

[18] R. F. Vassil'ev u. A. A. Vichutinskii, *Nature (London)* 194, 1276 (1962); R. F. Vassil'ev u. I. F. Rusina, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 156, 1402 (1964).

[18a] G. Lundein u. R. Livingston: *Symposium on Chemiluminescence*. Durham N.C. 1965. Preprints S. 281.

[18b] F. Wilkinson u. J. Dubois, *J. chem. Physics* 39, 377 (1963).

[19] R. F. Vassil'ev, *Nature (London)* 196, 668 (1962); R. F. Vassil'ev, A. A. Vichutinskii u. A. S. Tcherkassov, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 149, 124 (1962).

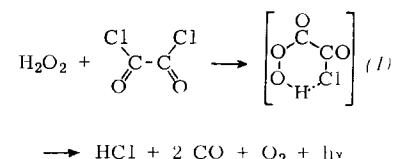
[20] R. F. Vassil'ev, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 144, 143 (1962).

[21] V. Ya. Shlyapintokh, O. N. Kharpukhin u. I. F. Russina, *J. allg. Chem. (russ.)* 33 (95), 3110 (1963).

[22] A. A. Vichutinskii, *J. physik. Chem. (russ.)* 38, 1668 (1964).

[23] L. M. Possnikow, W. F. Schuwalow u. V. Ya. Shlyapintokh, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.* 27, 735 (1963); *Chem. Zbl.* 1965, Nr. 5, 0759.

[24] E. A. Chandross, *Tetrahedron Letters* 1963, 761.

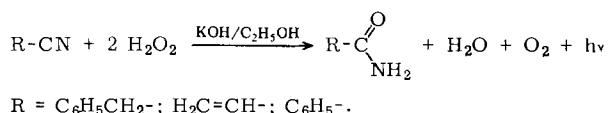


wasserstoff zerfällt; dabei wird die für die Chemilumineszenz erforderliche Anregungsenergie frei. Es ist noch nicht geklärt, welche Teilchenart die Anregungsenergie aufnimmt und anschließend als Licht emittiert; die Energieniveaus von HCl, CO oder CO₂ liegen zu hoch; die Energie eines angeregten Sauerstoff-Singuletts ist mit 38 kcal/Mol zu niedrig, um die beobachtete Chemilumineszenz zu ermöglichen.

Bemerkenswert ist, daß die bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit Wasserstoffperoxyd entweichenden Dämpfe die Fähigkeit besitzen, fluoreszenzfähige Moleküle, z. B. Anthracen, zur Fluoreszenz anzuregen. *Chandross* hält es für möglich, daß Oxalylchlorid-Triplets zunächst die Anregungsenergie aufnehmen, mit den Reaktionsgasen aus der flüssigen Phase herausgerissen werden und ihre Anregungsenergie dann an ein fluoreszenzfähiges Molekül weitergeben.

Acetylchlorid zeigt unter gleichen Bedingungen kein Leuchten. *Rauhut* und Mitarbeiter fanden, daß auch andere Derivate der Monoperoxalsäure in Gegenwart von Sensibilisatoren unter Lichtemission zerfallen [24a], z.B. t-BuOOCO-CO-Cl [24b]. Dabei ist die simultane Lösung aller betroffenen Bindungen für das Auftreten der Chemilumineszenz entscheidend. Äußerst schwache Chemilumineszenz (Quantenausbeuten von 10^{-13} bis 10^{-15}) wurde bei der Umsetzung von Adipinsäurechlorid oder Benzoylchlorid mit Hexamethylenediamin oder Anilin gefunden [8, 25].

Eine relativ lang anhaltende blaue Chemilumineszenz, die im Dunkeln mit bloßem Auge wahrnehmbar ist, tritt bei der Umsetzung einiger Nitrile, wie Benzylcyanid, Acrylnitril oder Benzonitril mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung auf [26]. Die beim Benzo-



nitril festgestellte Chemilumineszenz ist allerdings sehr schwach. Da die Umsetzungen heterolytisch verlaufen [26], kann sich hier molekularer Sauerstoff zunächst nur in einem angeregten Singulettzustand bilden. (Vgl. die Untersuchungen von E. J. Bowen et al. [27, 28] über die Chemilumineszenz von gelöstem Sauerstoff; siehe auch nächsten Abschnitt).

[24a] M. Rauhut et al.: *Symposium on Chemiluminescence*. Durham N.C. 1965. Preprints S. 347.

[24b] P. D. Bartlett u. R. E. Pincock, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 1769 (1960).

[25] Ss. G. Enteliss, V. Ya. Shlyapintokh, O. N. Kharpukhin u. O. V. Nesserow, *J. physik. Chem. (russ.)* 34, 1651 (1960).

[26] E. McKeown u. W. A. Waters, *Nature (London)* 203, 1063 A (1964).

[27] E. J. Bowen u. R. A. Lloyd, *Proc. chem. Soc. (London)* 1963, 305 (1963).

[28] E. J. Bowen, *Nature (London)* 201, 180 B (1964).

4. Grignard-Verbindungen, Polyphenole

Die Chemilumineszenz bei der Autoxydation von Grignard-Verbindungen ist schon früher sehr eingehend auch im Hinblick auf die Zusammenhänge zwischen Struktur und Chemilumineszenz untersucht worden [29]. Daß die Peroxyde $R-O-O-MgBr$ als Zwischenstufen durchlaufen werden, ließ sich präparativ beweisen [30]. Kinetische Studien über die Autoxydation des Phenylmagnesiumbromids bestätigen den Zusammenhang zwischen Chemilumineszenz und Radikalkettenmechanismus [31].

Das starke rote Chemilumineszenzlicht, das bei der Umsetzung von Pyrogallol mit Formalin, Wasserstoffperoxyd und Alkali beobachtet wird, enthält eine Emissionsbande bei 630 m μ , die von angeregten Sauerstoff-Molekülen herrührt [27]. Stauff und Mitarbeiter [31a] fanden bei der Oxydation von Formaldehyd mit H₂O₂ und bei anderen organischen und anorganischen Oxydationsreaktionen übereinstimmende Chemilumineszenzspektren mit den Absorptionsbanden von (O₂)₂-Assoziaten, die daher als die emittierenden Teilchen anzusehen sind. Die bei der Oxydation von Brenzcatechin, Resorcin und anderen mehrwertigen Phenolen mit Ozon auftretende Chemilumineszenz kann durch Fluoreszenzfarbstoffe wie Rhodamin B sensibilisiert werden. Über die Abhängigkeit dieser sensibilisierten Chemilumineszenz von der Struktur des Polyphenols liegen neue quantitative Untersuchungen vor [32].

5. Tetrakis-(dimethylamino)-äthylen

Die Autoxydation des sehr starken Elektronendonators Tetrakis-(dimethylamino)-äthylen, $[(CH_3)_2N]_2C=C[N(CH_3)_2]_2$ (*1a*), oder dessen Umsetzung mit Brom verläuft unter Emission eines grünen Lichtes [32a, b], dessen Spektrum mit dem Fluoreszenzspektrum von (*1a*) übereinstimmt [32c]. Reaktionsprodukte sind dabei u. a. Tetramethylharnstoff, Tetramethyloxamid und Bis-(dimethylamino)-methan [32b, d], die sich aus dem primär entstehenden und unter geeigneten Bedingungen isolierbaren Peroxo-Salz (*1b*) bilden, wie durch NMR-Untersuchungen bewiesen

[29] *W. V. Evans* u. *E. M. Diepenhorst*, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 715 (1926); *R. T. Dufford*, *D. Nightingale* u. *S. Calvert*, *ibid.* 47, 95 (1925), und frühere Arbeiten.

[30] Vgl. die Übersicht von *H. Hock, H. Kropf u. F. Ernst*, Angew. Chem. 71, 541 (1959).

[31] Th. Bremer u. H. Friedmann, Bull. Soc. chim. Belges 63, 415 (1954).

[31a] *J. Stauff* u. *F. Lohmann*, *Z. physik. Chem. N.F.* **40**, 123 (1964).

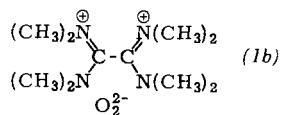
[32] D. S. Bersis, Z. physik. Chem. N.F. 26, 359 (1960).

[32a] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

[32b] *N. Wiberg u. J. W. Buchler*, Angew. Chem. 74, 490 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 406 (1962); Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

[32c] *H. E. Winberg, J. R. Downing u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc., im Druck.*

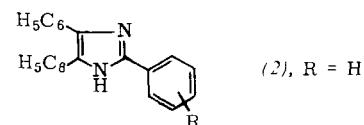
[32d] *W. H. Urry u. J. Sheeto: Symposium on Chemiluminescence. Durham N.C. 1965. Preprints S. 223.*



wurde [32d]. Nach kinetischen Untersuchungen von Paris ist das Carben $[(CH_3)_2N]_2C$ als Zwischenstufe wesentlich [32e].

6. 2,4,5-Triphenylimidazol („Lophin“) und verwandte Verbindungen

Die blaugrüne Chemilumineszenz, die bei der Oxydation des Lophins (2) mit Sauerstoff in alkalischer Lösung auftritt [3], war bis zur Entdeckung der im nächsten Abschnitt behandelten Chemilumineszenz des Lycogenins (6) und des Luminols (11) eine der stärksten, die man kannte.



Kürzlich wurden einige Lophin-Derivate mit Substituenten in 4'- oder 3'-Stellung der 2-Phenylgruppe [33] bezüglich ihrer Chemilumineszenz verglichen. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, folgen die Substituenteneinflüsse der Hammett-Gleichung. Alle substituierten Lophine zeigten ein Maximum der Chemilumineszenz-Emission bei 530 m μ , unabhängig davon, ob mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd oxydiert wurde. Neuere Untersuchungen [34] sprechen dafür, daß sich bei der Oxydation im alkalischen Milieu aus (2) über das Anion das

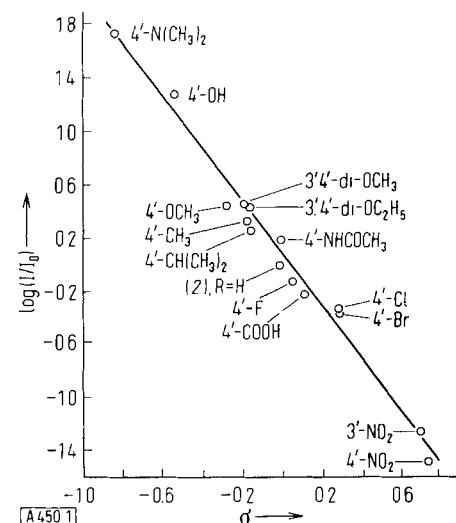


Abb. 1. Relative Chemilumineszenz-Intensitäten von substituierten Lophinen (2) [33].

I₀: Maximal-Intensität von Lophin (2).
 I: Maximalintensität des substituierten Lophins.
 Abszisse: σ -Konstanten nach J. Hine [33a].

Auszisse: 6-Konstanten nach J. Hille [35a].

[32e] *J. P. Paris* in [32d], S. 243.

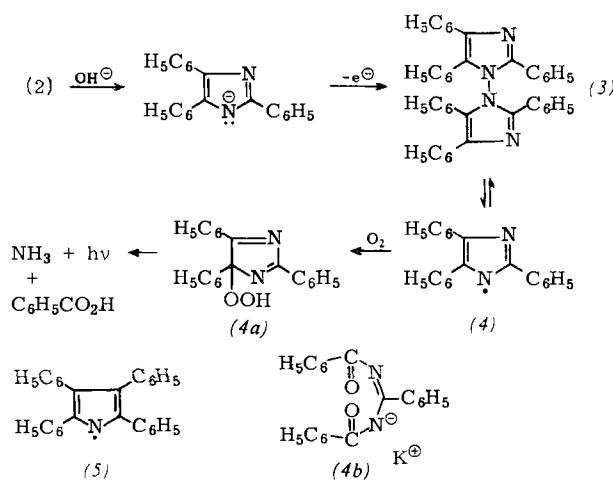
[33] *G. E. Philbrook u. M. A. Ma*

1964, 1111.

[33a] J. Hine: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1962, S. 87.

[34] T. Hayashi u. K. Maeda, Bull. Soc. chem. Japan 35, 2057 (1962); 36, 1052 (1963).

N-Imidazolyl-Dimeren (3) bildet, welches mit dem Radikal (4) im Gleichgewicht steht; (4) kann mit Sauerstoff das Peroxyd (4a) bilden, das unter Lichtemission in Benzoësäure, Ammoniak und andere Produkte zerfällt. (4a) ist relativ stabil, kann isoliert werden und chemiluminesziert in sauerstoff-freier warmer Alkali-lauge oder beim Erwärmen auf 110 °C [35a].



Da die Chemilumineszenz von (2) und seinen Derivaten mit der Fluoreszenz von Diaroyl-arylamidin-Salzen vom Typ (4b) übereinstimmt, werden die Salze (4b) als die emittierenden Teilchen angesehen [35b].

Ein analoger Reaktionsverlauf wird für die mit schwacher Chemilumineszenz einhergehende Oxydation von 2,3,4,5-Tetraphenylpyrrol angenommen [35], d.h. hier ist das Radikal (5) ein wesentliches Zwischenprodukt.

7. 9,9'-Diacridiniumsalze („Lucigenin“ und verwandte Verbindungen)

Die starke grüne Chemilumineszenz bei der Oxydation des „Lucigenins“ (6) mit H_2O_2 in alkalischer Lösung wurde erstmals von *Gleu* und *Petsch* beschrieben, vgl. [7]. Die Beobachtung [37], daß beim Ersatz der N-Alkylgruppen in Verbindungen vom Typ (6) durch Phenylreste (7) die Farbe der Chemilumineszenz von grün nach blau wechselt, wurde am Beispiel der N,N'-Di-p-tolylderivierung (8) bestätigt [38]. Neuere spektroskopische und kinetische Untersuchungen [39–46] erhärten

[35] *T. Hayashi u. K. Maeda*, Bull. chem. Soc. Japan 35, 2058 (1962).

[35a] *J. Sonnenberg u. D. M. White*, J. Amer. chem. Soc. 86, 5685 (1964).

[35b] *E. H. White u. M. J. C. Harding*, J. Amer. chem. Soc. 86, 5686 (1964).

[36] *K. Gleu u. W. Petsch*, Angew. Chem. 48, 57 (1935).

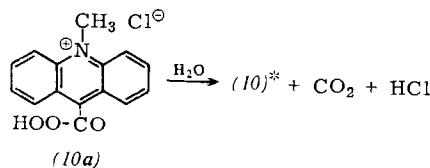
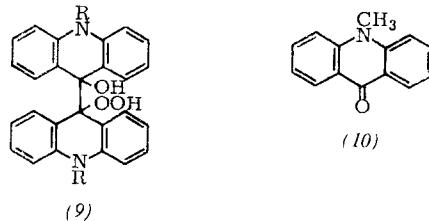
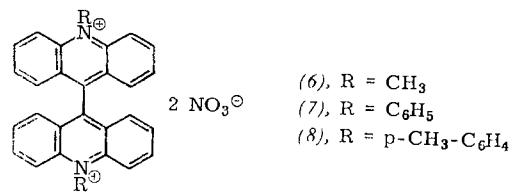
[37] *K. Gleu u. R. Schaarschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 B, 909 (1940).

[38] *A. Chrzaszczewska, A. Braun u. M. Nowaczyk*, Soc. Sci. Lodzianis, Acta chim. 3, 93 (1958); Chem. Abstr. 53, 13148 (1959).

[39] *B. D. Ryzhikov*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 20, 533 (1956).

[40] *J. Kroh u. Z. Czernik*, Roczniki Chem. 31, 915 (1957); Chem. Abstr. 52, 6928 (1958).

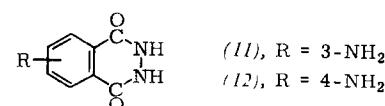
[41] *A. V. Karyakin*, Optik u. Spektroskopie (russ.) 7, 122 (1959); Chem. Abstr. 54, 23816 (1960).



die Feststellung [47], daß N-Methylacridon (10) bei der Lucigenin-Chemilumineszenz das strahlende Teilchen ist; (10) entsteht wahrscheinlich in einer Radikalketten-Reaktion über das Hydroperoxyd (9) [43, 47a]. Das Persäure-Derivat (10a) zeigt mit Wasser starke Chemilumineszenz [24a].

8. 3-Aminophthalsäure-hydrazid („Luminol“) und andere Hydrazide

Seit der ersten Publikation [48] über die intensive blaue Chemilumineszenz bei der alkalischen Oxydation des 3-Aminophthalsäure-hydrazids (5-Amino-1,2,3,4-tetrahydrophthalazin-1,4-dion) („Luminol“ (11)) sind diese



und ähnliche Chemilumineszenzreaktionen sehr eingehend bearbeitet worden [2–6, 46, 48]; auf die Übersicht von *Anderson* [7] sei besonders hingewiesen, die den Stand des Luminol-Problems zu Beginn des zweiten Bearbeitungsabschnittes (nach 1945) ausgezeichnet wiedergibt und analysiert.

[42] *A. Dorabialska u. K. Kolodziejczak*, Soc. Sci. Lodzianis, Acta chim. 7, 5 (1961); Chem. Zbl. 1965, Nr. 2, 0886.

[43] *J. R. Totter, V. J. Medina u. J. L. Scoseria*, J. biol. Chemistry 235, 238 (1960).

[44] *J. R. Totter*, Photochem. Photobiol. 3, 231 (1964).

[45] *L. Greenlee, I. Fridovich u. P. Handler*, Biochemistry 1, 779 (1962).

[46] *E. H. White* in *W. D. McElroy u. B. Glass* [17], S. 183.

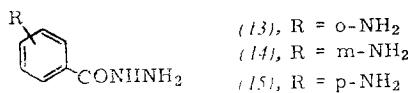
[47] *H. Kautsky u. K. H. Kaiser*, Naturwissenschaften 31, 505 (1943).

[47a] *F. McCapra u. D. G. Richardson*, Tetrahedron Letters 1964, 3167.

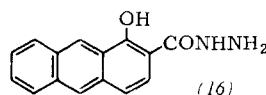
[48] *H. O. Albrecht*, Z. physik. Chem. 136, 321 (1928).

a) Konstitution und Chemilumineszenz bei Carbonsäurehydraziden

Schon *Albrecht* [48] hatte bemerkt, daß N,N'-Diacylhydrazine bei der Oxydation im alkalischen Milieu chemilumineszieren; er untersuchte jedoch vor allem substituierte Phthalsäurehydrazide, weil diese weitaus am stärksten leuchten. Die Chemilumineszenzfähigkeit nicht-cyclischer Diacylhydrazine wurde von *Kautsky* und *Kaiser* [49] bestätigt. Sie postulierten, daß acyclische Hydrazide grundsätzlich chemilumineszieren könnten, vorausgesetzt, daß sie fluoreszenzfähig seien (siehe auch [50]). *Ojima* [51] bestimmte u. a. die Lichtheission von Monoacylhydrazinen bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung ohne Katalyse. Danach leuchtet Anthranilsäurehydrazid (13) um etwa fünf Größenordnungen schwächer als Luminol; auch m-Aminobenzhydrazid (14) chemiluminesziert, jedoch nicht das p-Isomer (15) [2, 51]. Wie im Abschnitt 8b



ausgeführt wird, ist wesentlich, daß die den Hydraziden zugrundeliegende Carbonsäure oder deren Anion fluoreszenzfähig ist. Dies ist bei (13) und (14) der Fall, aber nicht bei (15). Analog verhalten sich die – allerdings noch um eine Größenordnung schwächer leuchtenden – isomeren Hydroxybenzhydrazide [51]. Sitzt die Hydrazinocarbonyl-Gruppierung aber an einem stark fluoreszenzfähigen aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest, wie dies bei (16) der Fall ist, so wird eine Chemilumineszenz mit $1/3$ der Quantenausbeute des Luminols erreicht [2].



Von ausschlaggebender Bedeutung für die Chemilumineszenzfähigkeit ist, daß die Hydrazidgruppierung nicht abgewandelt ist; weder (17) noch (18) oder (19) chemilumineszieren [52, 53]. Offenbar ist ein Bindungssystem, aus dem leicht elementarer Stickstoff abgespalten werden kann, Voraussetzung für die Chemilumineszenzreaktion.



Drew et al. [54] haben den Einfluß von Substituenten am Benzolkern auf die Chemilumineszenz des Phthalsäurehydrazids untersucht und eine Reihe der Chemi-

[49] *H. Kautsky u. H. Kaiser*, Z. Naturforsch. 5b, 353 (1950).

[50] *J. Kroh u. J. Lucszczewski*, Roczniki Chem. 30, 647 (1956).

[51] *H. Ojima*, Naturwissenschaften 48, 600 (1961).

[52] *H. D. K. Drew u. R. F. Garwood*, J. chem. Soc. (London) 1937, 1841.

[53] *E. H. Huntress u. J. V. K. Gladding*, J. Amer. chem. Soc. 64, 2644 (1942).

[54] *B. E. Cross u. H. D. K. Drew*, J. chem. Soc. (London) 1949, 1532, und frühere Arbeiten.

lumineszenz-Intensitäten substituierter Phthalsäurehydrazide aufgestellt [55], die durch spätere Messungen weitgehend bestätigt wurde [56–58]. Daraus ergaben sich zwei Hauptregeln:

1. Elektronen-abgebende Substituenten im Benzolkern des Phthalsäurehydrazid-Systems verstärken die Chemilumineszenzfähigkeit, elektronen-anziehende Substituenten schwächen sie (vgl. die analogen Verhältnisse bei den substituierten Lophinen, Abschnitt 6).
2. Die Wirkungen von Substituenten in 3-Stellung des Phthalsäurehydrazid-Systems sind stärker ausgeprägt als die von Substituenten in 4-Stellung, was sich besonders beim Vergleich des Luminols (11) mit dem isomeren 4-Aminophthalsäure-hydrazid (12) zeigt, das um eine Größenordnung schwächer als (11) leuchtet.

α) Sterische Resonanzhinderung

Abweichend von der Regel 1. verhalten sich das 3-Methylamino- und das 3-Dimethylamino-phthalsäurehydrazid; letzteres erreicht nur etwa 60 %, letzteres sogar nur 2 % der Emission des Luminols, obwohl Mono- und Dialkylaminogruppen stärkere Elektronen-Donatoren sind als Aminogruppen [58]. Hier liegt sterische Resonanzhinderung vor: die 3-ständige Dimethylaminogruppe kann sich wegen der benachbarten Carbonylgruppe nicht coplanar zum aromatischen System einstellen. Somit liegt im wesentlichen das – nur sehr schwach chemilumineszierende – Phthalsäurehydrazid-System vor. Beim 3-Methylaminophthalsäure-hydrazid kann sich die Methylaminogruppe nur in der Konfiguration koplanar zum Benzolkern einstellen, in welcher die N-Methylgruppe der Carbonylgruppe abgekehrt ist. Allerdings dürfte die sterische Resonanzhinderung bei den Phthalsäurehydraziden, weniger wichtig sein als bei den entsprechenden Phthalsäure-Dianionen (welche die strahlenden Teilchen sind, vgl. Abschnitt 8b).

3-Methylphthalsäure-hydrazid [52] leuchtet schwächer als Phthalsäurehydrazid, obwohl die Methylgruppe als Elektronen-Donator wirkt; wahrscheinlich ist auch hier sterische Hinderung die Ursache.

β). 4-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide

Dialkylaminogruppen in Stellung 4 des Phthalsäurehydrazids oder -Dianions sind sterisch nicht behindert. Hier zeigt sich im Vergleich zum 4-Aminophthalsäurehydrazid eine Steigerung der Leuchtfähigkeit um eine Größenordnung. Das 4-Diäthylaminophthalsäure-hydrazid (21) erreicht in der Maximalintensität der Chemilumineszenz (hämmin-katalysierte Oxydation) das Luminol und übertrifft es in der Gesamtemission um das 0.2 bis 0.3-fache [58]; es war das erste Hydrazid mit

[55] *H. D. K. Drew u. F. H. Pearman*, J. chem. Soc. (London) 1937, 586.

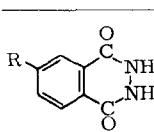
[56] *A. Spruit van der Burg*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 1525 (1950).

[57] *A. A. Ponomarenko, N. A. Markar'yan u. A. I. Komlev*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 89, 1061 (1953); zitiert nach [3].

[58] *K.-D. Gundermann u. M. Drawert*, Chem. Ber. 95, 2018 (1962).

höherer Chemilumineszenzähigkeit als Luminol. Auch andere 4-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide erreichen in ihrer Chemilumineszenz die Stärke des Luminols [58, 59] (Tabelle 1).

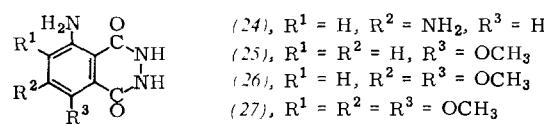
Tabelle 1. Relative Emissionen von 4-Dialkylaminophthalsäure-hydraziden (Luminol = 100) [58, 59].

	Chemilumineszenz (relative Emission)
(20), R = $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	87
(21), R = $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120
(22), R = 1-Pyrrolidinyl	105
(23), R = 1-Piperidinyl	80

Die Chemilumineszenz der Hydrazide (20)–(23) ist auffallend weniger alkali-empfindlich als die von Luminol. Während letzteres im System wäßriges Alkali/Wasserstoffperoxyd/Hämin optimale Emission bei einer Alkalikonzentration von etwa 0,03 N gibt und bei höherem pH des Milieus zunehmend geringere Lichtausbeuten zeigt, erreichen die 4-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide ihre optimale Emission bei einer Alkalikonzentration von etwa 0,1 N; sie nimmt bis zu etwa 1,0 N nicht wesentlich ab (vgl. [60–62]).

γ) Mehrfach substituierte Phthalsäurehydrazide

Nach der oben angegebenen Regel 1. sollten vor allem solche Phthalsäurehydrazide stark chemilumineszieren, die mehrere elektronenspendende Substituenten am Benzolkern tragen. Während derartige Verbindungen oft sehr stark fluoreszieren, ist ihre Chemilumineszenzfähigkeit keineswegs immer gleichfalls hoch; hier zeigt sich, daß starke Fluoreszenzfähigkeit nicht unbedingt gleichbedeutend ist mit starker Chemilumineszenzfähigkeit, sondern daß auch die chemische Beständigkeit im oxydierenden Milieu wesentlich ist. So leuchtet 3,6-Diaminophthalsäure-hydrazid äußerst schwach [55], weil es als p-Phenyldiamin-Derivat sehr rasch in einen roten Chinonfarbstoff umgewandelt wird. Allerdings leuchtet auch das 3,5-Diaminophthalsäure-hydrazid (24), das nicht unmittelbar zu einem Chinon oxydiert werden kann, nur sehr schwach [58].



Starke Fluoreszenz in neutraler Lösung und hohe Anfangsintensität der Chemilumineszenz bei der hämin-katalysierten Oxydation in wäßriger Lösung wurde bei (25) gefunden; die Chemilumineszenz klingt aber sehr

[59] K.-D. Gundermann, W. Horstmann u. G. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck; Angew. Chem. 76, 686 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 637 (1964).

[60] K. Weber, A. Rešek u. V. Vouk, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1141 (1942).

[61] W. Horstmann, Dissertation, Universität Münster, 1964.

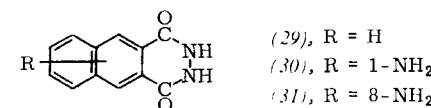
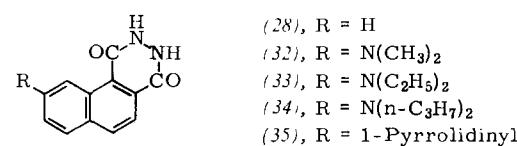
[62] H. H. Seliger in W. D. McElroy u. B. Glass [17], S. 204.

schnell ab. Dagegen ist die Quantenausbeute der Chemilumineszenz von (26) und (27) im System Dimethylsulfoxid/tert.-Butylat/Sauerstoff höher als beim Luminol, und zwar um das 0,13- bzw. 0,30-fache [2].

Über das teilweise sterisch behinderte 3,4-Dimethoxyphthalsäure-hydrazid sowie über 3,4-Methylendioxyphthalsäure-hydrazid, die beide nur eine schwache Chemilumineszenz geben, vgl. [61].

δ) Naphthalindicarbonsäure-hydrazide

Wie auf Grund des größeren π -Elektronen-Resonanzsystems zu erwarten, übertreffen die isomeren Naphthalindicarbonsäure-hydrazide (28) und (29) das Phthalsäurehydrazid in der Chemilumineszenz [52, 54]. Aller-



dings erreichen die Aminonaphthalindicarbonsäure-hydrazide (30) und (31) trotzdem das Luminol bei weitem nicht [52, 54].

Die starke grüne Chemilumineszenz der 7-Dialkylaminonaphthalin-1,2-dicarbonsäure-hydrazide vom Typ (32) ist jedoch zwei- bis dreimal so kräftig wie die des Luminols (Tabelle 2) [59]. Diese Hydrazide können als Vinyloge der 3-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide angesehen werden, bei denen sich, wie erwähnt, der chemilumineszenz-fördernde Effekt von Dialkylaminogruppen wegen sterischer Resonanzhinderung nicht auswirken

Tabelle 2. Chemilumineszenz, Fluoreszenz und relative Emission von Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-hydraziden (Luminol = 100) [59].

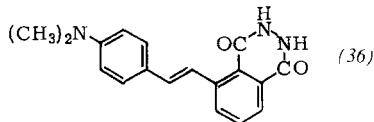
	Chemilumineszenz		Fluoreszenz [*]		
	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$	Relative Emission	A	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$	B
(32)	514	2,28	529	514	
(33)	514–518	2,54	529	516	
(34)	515	3,00	529	515	
(35)	515	2,07	529	515	

[*] Chemilumineszenz unter optimalen Bedingungen [59]; A: Fluoreszenz des Hydrazids in 0,2 N NaOH; B: Fluoreszenz nach Beendigung der Chemilumineszenz.

konnte. Die Abhängigkeit der Chemilumineszenz der 7-substituierten Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-hydrazide von der Alkalikonzentration ist sehr ähnlich wie bei den 4-Dialkylaminophthalsäure-hydraziden. Da die Verbindungen (32)–(35) gelb sind, macht sich eine Selbstabsorption des Chemilumineszenzlichtes schon bei niedrigeren Hydrazidkonzentrationen bemerkbar als beim farblosen Luminol.

ε) 4'-Dialkylaminostilben-2,3-dicarbonsäure-hydrazide [63, 63a].

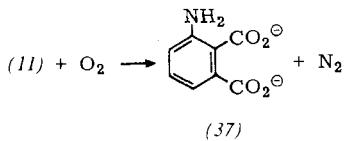
Die trans-Isomere der Verbindungen vom Typ (36) sind ebenfalls sterisch nicht behinderte Vinyloge oder Phenologe der 3-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide. Da



hier jedoch zur Weiterleitung des Elektronen-Donator-Effektes der Dialkylaminogruppen in noch stärkerem Maße als bei den 7-Dialkylaminonaphthalin-1,2-dicarbonsäure-hydraziden eine „Entaromatisierung“ [64] erfolgen muß, sind die Chemilumineszenz-Emissionen dieser Stilben-Derivate nicht so hoch wie die der Naphthalin-Derivate; so leuchtet (36) zwar merklich stärker als das sterisch behinderte 3-Dimethylaminophthalsäure-hydrazid, aber unter optimalen Bedingungen nur etwa $\frac{2}{3}$ so stark wie Luminol. Optimale Chemilumineszenz wird erreicht durch Zusatz von etwa 40 Vol. % Dimethylsulfoxid zur wäßrig-alkalischen Oxydationslösung ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Häm}\text{i}\text{m}\text{i}\text{n}$). Dieser fördernde Effekt von Dimethylsulfoxid und – in etwas geringerem Maße – von Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon auf die Chemilumineszenz bei der hämin-katalysierten Oxydation wurde bisher nur bei Stilben-Derivaten vom Typ (36) gefunden; die Chemilumineszenz bei der Oxydation von Luminol in wäßrigem Alkali mit Wasserstoffperoxyd/Hämīn wird schon durch geringe Dimethylsulfoxid-Zusätze stark vermindert (vgl. die ganz anderen Verhältnisse bei der Chemilumineszenz des Luminols im System Dimethylsulfoxid/tert.-Butylat/Sauerstoff [46]).

b) Der Mechanismus der Chemilumineszenzreaktion des Luminols

Schon Albrecht [48] hatte angenommen, daß die Oxydation des Luminols zu 3-Aminophthalsäure und Stickstoff führt; da er aber nach Abklingen der Chemilumineszenzreaktion nur unverändertes Luminol aus dem Reaktionsgemisch isolieren konnte, nahm er an, daß Luminol das emittierende Teilchen sei. Dies war auch die Ansicht anderer Autoren (Übersicht: [52]).



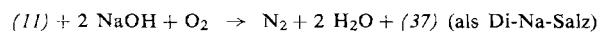
Alle früheren Untersuchungen über den Verlauf der Chemilumineszenzreaktion des Luminols wurden dadurch erschwert, daß die Primärprodukte der Reaktion im wäßrig-alkalischen Milieu zu schnell weiteroxydiert und umgewandelt werden, so daß sich lange keine de-

[63] G. Wellhausen, Diplomarbeit, Universität Münster, 1964.

[63a] K.-D. Gundermann: Symposium on Chemiluminescence. Durham N.C. 1965. Preprints. S. 305.

[64] R. Wizinger, Chimia 15, 89 (1961).

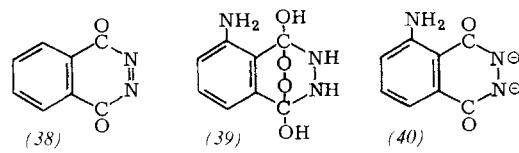
finierten Abbauprodukte des Luminols isolieren ließen. Erst mit polaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, mit Sauerstoff als Oxydationsmittel und mit tert.-Butylat als Base [46] gelang die Isolierung von 3-Aminophthalsäure als Produkt in einer solchen Ausbeute (als Dimethylester), daß durch Vergleich mit der Quantenausbeute der Chemilumineszenz der Beweis erbracht werden konnte, daß das Dianion (37) Produkt und emittierendes Teilchen der Luminol-Reaktion ist und nicht aus einer die eigentliche Chemilumineszenzreaktion begleitenden „Dunkelreaktion“ stammt. Aus dem Alkali- und Sauerstoffverbrauch sowie der gebildeten Stickstoffmenge ergibt sich die Bruttogleichung:



Der Vergleich des Chemilumineszenzspektrums der Luminol-Reaktion mit den Fluoreszenzspektren des Luminols einerseits und von (37) andererseits zeigte gleichfalls, daß nicht Luminol, sondern (37) das strahlende Teilchen ist, denn dessen Fluoreszenzspektrum stimmt mit dem Chemilumineszenzspektrum der Luminol-Reaktion überein, nicht aber das Fluoreszenzspektrum des Luminols [2].

Auch bei der Chemilumineszenz der im Abschnitt 8a beschriebenen 7-Dialkylaminonaphthalin-1,2-dicarbonsäure-hydrazide sind wahrscheinlich nicht diese selbst, sondern die daraus gebildeten substituierten Naphthalin-1,2-dicarbonsäure-Dianionen die emittierenden Teilchen (vgl. Tabelle 2). Entsprechendes gilt für die Stilben-Derivate (36) [64a].

Welche Zwischenstufen bei der Chemilumineszenzreaktion der Hydrazide vom Luminol-Typ durchlaufen werden, ist noch immer nicht sicher bekannt. Gegen das Auftreten einer Azodiacyl-Verbindung vom Typ (38) [48, 49] spricht z. B. die Tatsache, daß das auf anderem Wege [65, 66] dargestellte Dihydrophthalazindion (38) unter Bedingungen nicht chemiluminesziert, unter welchen beim Phthalsäurehydrazid deutliche Chemilumineszenz auftritt [2, 46]. Das von Drew und Garwood [67] beschriebene Endoperoxyd (39) ist offenbar ein Luminol-Salz mit Kristall- H_2O_2 [2] [*].



Möglicherweise ist das Dianion (40) (und andere mesomere Grenzstrukturen) eine Zwischenstufe bei der Chemilumineszenzreaktion des Luminols mit Sauer-

[64a] K.-D. Gundermann, unveröffentlicht.

[65] T. J. Kealy, J. Amer. chem. Soc. 84, 966 (1962).

[66] R. A. Clement, J. org. Chemistry 25, 1724 (1960).

[67] H. D. K. Drew u. R. F. Garwood, J. chem. Soc. (London) 1938, 791.

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Soeben fanden W. S. Metcalf u. T. I. Quickenden, Nature (London) 206, 507 (1965), daß Luminol in alkalischen Lösungen von Hydroxylamin-O-sulfosäure, p-Toluolsulfonylhydrazid und anderen Verbindungen, die unter diesen Bedingungen Dijimin $\text{HN}=\text{NH}$ liefern, chemiluminesziert, womit der Mechanismus nach Albrecht und Kautsky eine neue experimentelle Stütze erhält.

stoff. Wird ^{18}O -angereicherter Sauerstoff verwendet, so findet sich dieser zu mehr als 85 % in der gebildeten 3-Aminophthalsäure wieder [68].

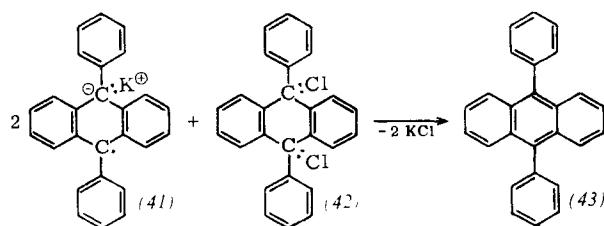
Durch Messung der Elektronen-Spin-Resonanz konnten bei der Luminol-Reaktion keine radikalischen Zwischenstufen nachgewiesen werden [68]. Trotzdem darf man – zumindest in anderen oxydierenden Systemen – auch für die Chemilumineszenzreaktion des Luminols einen Radikalketten-Mechanismus annehmen [69–71]: es gelang beispielsweise, durch Röntgenbestrahlung wäßriger Luminol-Lösungen Chemilumineszenz hervorzurufen und diesen Effekt durch das als Radikalfänger wirkende Cystein aufzuheben [72].

Auch die umfangreiche neuere Literatur über Katalysatoreinflüsse bei der Chemilumineszenzreaktion des Luminols gibt Hinweise für einen radikalischen Reaktionsablauf (vgl. die Übersichten [73, 74] sowie [74a]).

9. Chemilumineszenz aromatischer Radikalionenpaare

Bei der Elektrolyse von Anthracen, Chrysen, Pyren und anderen höherkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in Dimethylformamid oder Acetonitril mit Tetraäthylammoniumsalzen als Elektrolyten tritt in der Nähe der Kathode Chemilumineszenz auf, vorausgesetzt, daß der hier löschen wirkende Luftsauerstoff ausgeschlossen wird. Diese Chemilumineszenz wird von einem angeregten Singulettzustand des Kohlenwasserstoffs hervorgerufen [75], der sich vermutlich dadurch bildet, daß an den Elektroden positive oder negative Kohlenwasserstoff-Radikalionen $\text{Ar}^{\cdot+}$ bzw. $\text{Ar}^{\cdot-}$ entstehen, die in der Lösung in einem Ein-Elektron-Übergang miteinander reagieren.

Dieser neue Typ einer Chemilumineszenzreaktion kann auch rein chemisch realisiert werden: die aus 9,10-Diphenylanthracen (43) mit metallischem Kalium in Tetrahydrofuran erhaltene Kaliumverbindung (41) reagiert mit 9,10-Dichlor-9,10-diphenyl-9,10-dihydroanthracen (42) unter heller Chemilumineszenz, die als



[68] E. H. White, O. Zafiriou, H. M. Kägi u. J. H. Hill, J. Amer. chem. Soc. 86, 940 (1964).

[69] J. R. Totter, W. Stevenson u. G. E. Philbrook, J. physical. Chem. 68, 752 (1964).

[70] H. Behrens, J. R. Totter u. G. E. Philbrook, Nature (London) 199, 595 (1963).

[71] H. Ojima, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 80, 1375 (1959), (O-Radikalbildung aus syn-Diazotaten).

[72] H. Bergstermann, Strahlentherapie 98, 474 (1955).

[73] L. Erdey, W. F. Pickering u. C. L. Wilson, Talanta 9, 653 (1962).

[74] H. Linschitz in W. D. McElroy u. B. Glass [17], S. 173.

[74a] A. K. Babko u. L. I. Dubovenko, Z. analyt. Chem. 200, 428 (1964).

[75] D. M. Hercules, Science (Washington) 145, 808 (1964); R. E. Visco u. E. A. Chandross, J. Amer. chem. Soc. 86, 5350 (1964); K. S. V. Santhanam u. A. J. Bard, ibid. 87, 139 (1965).

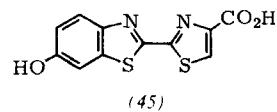
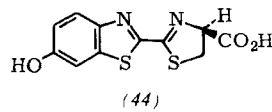
Fluoreszenz des 9,10-Diphenylanthracens identifiziert wurde [76]. Im Prinzip geht auch hier ein Elektron vom Radikal anion der K-Verbindung (41) auf den Acceptor (42) über, der ein potentielles 9,10-Diphenylanthracen-Dikation ist; dabei wird (43) zum Teil im angeregten Singulettzustand gebildet (Rekombinations-Lumineszenz; vgl. [76]).

Die bisher vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß dieser Typ von Chemilumineszenzreaktionen von allgemeiner Bedeutung ist: so kann an die Stelle des Radikal anions (41) ein anderer Donator treten, z. B. die Natriumverbindung des Naphthalins oder des N-Methylacridons. Als Elektronen-Acceptoren können Diacylperoxyde oder auch Aluminiumchlorid dienen. Wesentlich erscheint nur, daß das Radikal anion von einem im sichtbaren Spektralbereich fluoreszierenden Molekül abgeleitet ist und daß das Acceptor-Molekül nicht fluoreszenzlöschen wirkt.

Nach Chandross [76] laufen derartige Ein-Elektron-Übergangsreaktionen wahrscheinlich viel rascher ab als chemische Umsetzungen, bei denen covalente Bindungen geknüpft oder gespalten werden. Je schneller aber die chemische Energie in einem möglichst kleinen Volumen der Reaktionslösung freigesetzt wird, desto geringere Verluste sollten durch strahlunglose Energie umwandlungen (in Wärme usw.) eintreten, und um so größer sollte der Anteil der chemischen Energie sein, der in angeregte Elektronenzustände umgewandelt wird. Damit ist zu erwarten, daß dieser neue Typ von Chemilumineszenzreaktionen den idealen Verhältnissen bei Biolumineszenzreaktionen näher kommen wird als die meisten anderen Chemilumineszenzreaktionen.

10. Feuerfliegen-Luciferin

Die Biolumineszenz der amerikanischen Feuerfliege (*Photinus pyralis*) dürfte die am weitesten erforschte biologische Leuchtreaktion sein (Übersicht: [17]). Die Strukturaufklärung und Synthese des Substrates dieser Reaktion, des Feuerfliegen-Luciferins (44) ist White et al. [77] gelungen. In vivo gibt (44) unter Einwirkung des Enzyms Luciferase mit Adenosintriphosphat [*], Mg^{2+} -Ionen und Sauerstoff unter Lichtemission die Dehydroverbindung (45); diese Vorgänge konnten in vitro studiert werden, nachdem sowohl das Luciferin, als auch die Luciferase in kristalliner Form isoliert worden waren [17]. Das bei der Dehydrierung des Feuerfliegen-Luciferins emittierte Licht hat ein Maximum bei $562 \text{ m}\mu$.



[76] E. A. Chandross u. F. I. Sonntag, J. Amer. chem. Soc. 86, 3179 (1964).

[77] E. H. White et al., J. Amer. chem. Soc. 85, 2402 (1961); 85, 337 (1963).

[*] Die Biolumineszenz der Feuerfliegen kann daher u. a. zur Bestimmung der ATP-Bildung bei biologischen Phosphorylierungen angewendet werden (B. L. Strehler u. D. D. Hendley in W. D. McElroy u. B. Glass, [17], S. 601).

(siehe auch [78]) entsprechend einer Energie von mindestens 57 kcal/Mol. Durch starke Oxydationsmittel kann (44) auch ohne Mitwirkung des Enzyms zu einem allerdings sehr schwachen Leuchten gebracht werden [79].

11. Schlußbemerkung

In den letzten Jahren konnten in der Erforschung der Chemilumineszenz organischer Verbindungen bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden, doch bleiben noch viele Fragen offen, so etwa die nach der quantitati-

ven Beziehung zwischen Chemilumineszenz und Struktur. Auch bedürfen die Mechanismen zahlreicher Chemilumineszenzreaktionen noch der Klärung. Ihre Kenntnis dürfte nicht zuletzt auch die Möglichkeit zur Erzielung höherer Quantenausbeuten bieten, als sie zur Zeit erreichbar sind.

Herrn Doz. Dr. G. Bergmann danke ich auch an dieser Stelle für zahlreiche eingehende Diskussionen und experimentelle Zusammenarbeit.

Eingegangen am 9. März 1965 [A 450]

[78] H. H. Seliger et al., J. gen. Physiol. 48, 95 (1964).

[79] H. H. Seliger u. W. D. McElroy, Science (Washington) 138, 683 (1962).

Die Struktur der Zucker-phenylosazone

VON PROF. DR. L. MESTER

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, PARIS

UND

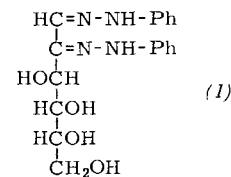
INSTITUT DE CHIMIE DES SUBSTANCES NATURELLES, GIF-SUR-YVETTE (FRANKREICH)

Herrn Professor Fritz Micheel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die offenkettige Chelatstruktur, die zuerst von Fieser und Fieser für die Zuckerosazone vorgeschlagen wurde, konnte in den letzten Jahren durch chemische Untersuchungen, Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Diese Arbeiten führten zu einer Verfeinerung der vorgeschlagenen Struktur im Sinne eines quasiaromatischen Chelatringes.

Einleitung

Obwohl man die Zucker-phenylosazone seit 80 Jahren kennt, ist das Problem ihrer Struktur bis heute aktuell geblieben. *Emil Fischer* [1,2], der die ersten Phenylosazone der Zucker synthetisierte, schrieb sie als offenkettige Verbindungen (1). Mit fortschreitender Kennt-



nis ihrer Eigenschaften und Reaktionen ergab sich jedoch, daß diese Struktur mehrere Beobachtungen nicht zu erklären vermag:

1. Die Osazonbildung endet am zweiten Kohlenstoffatom des Zuckers statt über die ganze Kette fortzuschreiten.
2. Die beiden Phenylhydrazone-Gruppierungen eines Zuckerosazons verhalten sich bei den meisten Reaktionen verschieden:

[1] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 579 (1884).

[2] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 821 (1887).

a) bei der Methylierung [3–6]: nur eine der beiden Iminogruppen wird methyliert;

b) bei der Transosazonierung [7]: stets wird der an C-1 gebundene Phenylhydrazin-Rest leichter gegen einen anderen Phenylhydrazin-Rest ausgetauscht als der Phenylhydrazin-Rest an C-2;

c) bei der Bildung von Oson-hydrazonen [8]: die Phenylhydrazone-Gruppierung an C-2 wird zuerst hydrolysiert, während die an C-1 besonders stabil ist;

d) bei der Bildung von Osotriazolen [7,9]: der größte Teil des während der Reaktion freigesetzten Anilins stammt aus der Phenylhydrazone-Gruppierung an C-1;

[3] S. Akiya u. S. Tejima, J. pharmac. Soc. Japan, 72, 1574 (1952); Chem. Abstr. 47, 9275 (1953).

[4] S. Akiya u. S. Tejima, J. pharmac. Soc. Japan 72, 894 (1952); Chem. Abstr. 47, 6351 (1953).

[5] E. E. Percival u. E. G. V. Percival, J. chem. Soc. (London) 137, 1398 (1935).

[6] E. G. V. Percival, J. chem. Soc. (London) 1936, 1770.

[7] F. Weygand, H. Grisebach, K. D. Kirchner u. M. Haselhorst, Chem. Ber. 88, 487 (1955).

[8] G. Henseke, Acta chim. Acad. Sci. hung. 12, 173 (1957).

[9] G. Henseke u. M. Winter, Chem. Ber. 93, 45 (1960).