

## Photophysikalische Primärprozesse

Von Albert Weller<sup>[\*]</sup>

Durch die Absorption eines Lichtquants wird der Energieinhalt des absorbierenden Moleküls erhöht und seine Elektronendichte-Verteilung geändert. Dies führt zu charakteristischen Veränderungen des Dipolmoments, der Säure- und Basenstärke, der Assoziationsfähigkeit und des elektrochemischen Potentials. Die als Folge dieser Veränderungen möglichen Reaktionen im angeregten Zustand können mit Lumineszenz- und blitzlichtspektroskopischen Methoden untersucht und ihre Halbwertszeit durch Vergleich mit der durch intramolekulare (strahlende und strahlungslose) Desaktivierungsprozesse bestimmten Lebensdauer der angeregten Reaktanden bestimmt werden.

Von den untersuchten bimolekularen Prozessen:

1. Proton-Übertragung (Säuredissoziation, Basenhydrolyse, Säure-Basen-Reaktionen)
2. Komplexbildung (Excimeren- und Hetero-Excimerenbildung)
3. Elektron-Übertragung (univalente Redoxprozesse)
4. H-Atom-Übertragung („gleichzeitige“ Proton- und Elektron-Übertragung)

die alle reversibel verlaufen, das heißt rasch in die ursprüngliche Grundzustandskonfiguration zurückkehren und daher üblicherweise nicht zu den photochemischen Reaktionen gerechnet werden, führen 1 und 2 zu einer Umwandlung der Fluoreszenz (der Anregungszustand bleibt also erhalten), während bei 3 und 4 die Fluoreszenz gelöscht wird.

Wie die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, handelt es sich in allen Fällen um diffusionsbestimmte Reaktionen, deren eigentlicher, im Begegnungskomplex stattfindender Reaktionsschritt Häufigkeiten von der Größenordnung  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  besitzt.

[\*] Prof. Dr. A. Weller  
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie  
34 Göttingen-Nikolausberg, Postfach 968

## Einige neuere Ergebnisse aus der Chemie der Borazin-Metall-Komplexe

Von Helmut Werner (Vortr.), Edith Deckelmann und Karl Deckelmann<sup>[\*]</sup>

Bei der Suche nach reaktionsfähigen Ausgangsverbindungen für die Synthese der Komplexe  $R_3B_3N_3R'_3M(CO)_3$  [ $M = Cr, Mo, W$ ;  $R = R' = \text{Alkyl}$ ] wurde eine Reihe neuer Nitril-Komplexe des Typs  $cis-(RCN)_3M(CO)_3$  dargestellt; ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden studiert. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen gelang die erstmalige Darstellung der Hexaalkylborazin-Molybdän-Komplexe  $Me_3B_3N_3Et_3Mo(CO)_3$  und  $Et_3B_3N_3Me_3Mo(CO)_3$  mit einer Ausbeute von maximal fünf Prozent auf drei Reaktionswegen:

1. Durch Umsetzung von  $cis-(MeCN)_3Mo(CO)_3$  oder  $cis-(PhCN)_3Mo(CO)_3$  mit  $R_3B_3N_3R'_3$  unter genau kontrollierten Bedingungen im Hochvakuum;
2. Durch Einwirkung von  $R_3B_3N_3R'_3$  auf die aus  $cis-(MeCN)_3Mo(CO)_3$  und Dioxan erhaltene Additionsverbindung  $[(MeCN)_3Mo(CO)_3]_2 \cdot C_4H_8O_2$  im Hochvakuum;

[\*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. E. Deckelmann und Dr. K. Deckelmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

3. Durch photochemische Reaktion von  $Mo(CO)_6$  mit  $R_3B_3N_3R'_3$  bei  $\approx 20$  Torr. Dabei entstehen Zwischenverbindungen der Zusammensetzung  $R_3B_3N_3R'_3Mo(CO)_5$ , die in Lösung bei Raumtemperatur stabil sind.

Die Hexaalkylborazin-Metall-Komplexe  $R_3B_3N_3R'_3M(CO)_3$  [ $M = Cr, Mo$ ] sind kinetisch labil und reagieren auch mit schwachen Nucleophilen sehr rasch. Die außerordentliche Reaktivität steht in enger Beziehung zu den Bindungsverhältnissen, die auf der Grundlage von IR-, NMR- und Röntgen-Strukturuntersuchungen diskutiert werden.

## Schnelle radiochemische Trennungen durch elektrolytische Ablösung

Von Max Weber (Vortr.), Alfred Stelter und Günter Herrmann<sup>[\*]</sup>

Die Ablösung von 3.1-min- $^{208}Tl$  aus kathodisch geschalteten Schichten seiner Muttersubstanz 60-min- $^{212}Bi$  in wäßrige Medien wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Ablösung auch aus wägbaren  $^{212}Bi$ -Schichten innerhalb von wenigen Sekunden abläuft. Dabei spielt der  $\alpha$ -Rückstoß des  $^{208}Tl$  eine wesentliche Rolle. Er bedingt einerseits, daß 50% des  $^{208}Tl$  für die Ablösung verlorengehen, überspielt andererseits aber eine potentialabhängige Absorption geringer Thalliummengen an der Kathode. Als Konsequenz ergeben sich erhebliche Unterschiede im Verhalten von  $^{208}Tl$  gegenüber von nicht aus Rückstoßvorgängen stammendem Thallium. Anwendungen der Ablösetechnik beim Studium von kurzlebigen Nukliden, aber auch von elektrochemischen Vorgängen werden diskutiert.

[\*] Dr. M. Weber, Dr. A. Stelter und Prof. Dr. G. Herrmann  
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 28

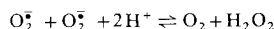
## Erythrocuprein

Von Ulrich Weser<sup>[\*]</sup>

Erythrocuprein, ein grünblaues Cu-Protein mit einem Molekulargewicht von 32 600, wurde aus Rinder-Erythrocyten isoliert. Zur Präparation wurde eine Chloroform-Äthanol-Extraktion verwendet, die durch DEAE-Chromatographie und zusätzliche Gelfiltrationsschritte erweitert wurde<sup>[1]</sup>. Analog dem Erythrocuprein aus Human-Erythrocyten<sup>[2]</sup> konnten auch hier zusätzlich zwei Atome Zn je Molekül nachgewiesen werden. Das Rinder-Erythrocuprein ist also ebenfalls ein Cu-Zn-Protein<sup>[1, 3]</sup>. Spektroskopische Untersuchungen bei 77°K zeigen eine Intensitätszunahme der Cu-Absorptionsbande bei 670 nm auf das Fünffache; außerdem tritt die Schulter bei 430 nm deutlicher auf. Aus ESR-Messungen kann geschlossen werden, daß  $Cu^{2+}$  an mehrere Stickstoffatome gebunden ist<sup>[1, 4]</sup>. Wird Erythrocuprein unter Argon mit Dithionit titriert, so nimmt das Metalloprotein zwei Elektronen auf, d. h. jedes  $Cu^{2+}$  ein Elektron. CD- und MCD-Messungen weisen auf einen geringen Helix-Anteil im Proteinrest hin. Nach Inkubation des Erythrocupreins in 1-proz. Natriumdodecylsulfat und 4 M Harnstoff bilden sich monomere und tetramere Einheiten, die elektrophoretisch voneinander getrennt werden konnten. Das mit den üblichen Präparationsmethoden erhaltene Erythrocuprein ist dagegen dimer.

[\*] Doz. Dr. U. Weser  
Physiologisch-chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Hoppe-Seyler-Straße 1

Außer einer Dismutase-Reaktion<sup>[5]</sup>, der Disproportionierung



konnte keine biochemische Reaktion dieses Metalloproteins nachgewiesen werden.

[1] U. Weser, E. Bunnenberg, R. Cammack, C. Djerassi, L. Flohé, G. Thomas u. W. Voelter, *Biochim. Biophys. Acta* **243**, 203 (1971).

[2] R. C. Carrico u. H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.* **245**, 723 (1970).

[3] J. Bannister, W. Bannister u. E. Wood, *Europ. J. Biochem.* **18**, 178 (1971).

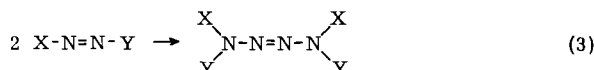
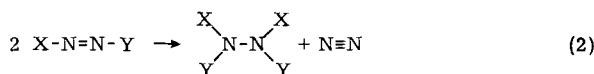
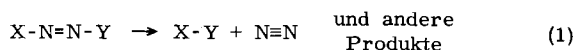
[4] G. Rotilio, A. F. Agrò, L. Calabrese, F. Bossa, P. Guerrieri u. B. Mondovi, *Biochemistry* **10**, 616 (1971).

[5] J. M. McCord u. I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **244**, 6049 (1969).

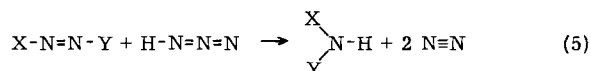
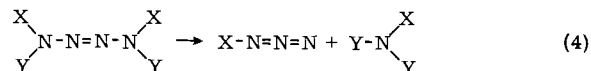
## Zur thermischen Zersetzung von Azosilanen

Von Nils Wiberg (Vortr.) und Wilfried Uhlenbrock<sup>[\*]</sup>

Die Thermolyse von Azoverbindungen  $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$  kann unter Verbindungszerrfall [Gl. (1)], Verbindungsdisproportionierung [Gl. (2)] und – wie von uns darüber hinaus gefunden wurde – Verbindungsdimersierung [Gl. (3)] stattfinden:



Während Azoalkane ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Alkyl}$ ) unter „Zerfall“ und „Disproportionierung“ thermolysieren<sup>[1,2]</sup>, zersetzen sich Azosilane ( $\text{X}, \text{Y} = \text{H}, \text{Silyl}$ ) unter „Disproportionierung“ und „Dimerisierung“. Produkte der Thermolyse von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  bzw. dessen Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  sind demgemäß  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$  (radikalische Bildung) sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$  (nichtradikalische Bildung)<sup>[3]</sup>. Da silylierte Tetrazene, wie wir fanden, nach Gl. (4) zerfallen können und Stickstoffwasserstoffsäure mit Azosilanen gemäß Gl. (5) abreagiert, findet man unter „be-



sonderen“ Reaktionsbedingungen als Endprodukte einer Dimerisierungsreaktion auch Azide, Amine sowie Stickstoff. So entsteht aus einem Gemisch von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  und  $\text{LiMe}$  (intermediäre Bildung von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$ )  $\text{LiN}_3$  und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

[\*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dr. W. Uhlenbrock  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

im Molverhältnis 1:1, aus einem Gemisch von  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  und Salzsäure (intermediäre Bildung von  $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ ) u. a.  $\text{NH}_3$  und Stickstoff im Molverhältnis 1:1.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. 10/2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1967, S. 790.

[2] T. Tsuji u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1992 (1971).

[3] Vgl. hierzu auch N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83**, 379 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 374 (1971).

## Vernetzung von Polyäthylen in Gegenwart von Zusatzstoffen

Von Rudolf Wiedenmann (Vortr.) und Helmut Markert<sup>[\*]</sup>

Für die Vernetzung von Polyäthylen geeignet erscheinende Peroxide wurden in Paraffinkohlenwasserstoffen (Modellsubstanzen für PE) bei 150–180°C zersetzt und die Gasentwicklung sowie die Zusammensetzung der Reaktionsgase in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und der Zersetzungstemperatur untersucht. Bei Dicumylperoxid (Di-Cup) und 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol (m-P 14) wurden dazu auch die übrigen Zerfallsprodukte bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien nicht wie üblich durch Rückbestimmung der Peroxid-Konzentration, sondern über die Messung der Gasvolumina ermittelt.

Als gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht bei Di-Cup und m-P 14, abgesehen von Spuren anderer Gase, ausschließlich Methan. Das Reaktionsgas von m-P 14 enthält zusätzlich noch die leicht flüchtigen Spaltprodukte Aceton und tert.-Butanol. Die Bildung von Methan kann erheblich reduziert werden, wenn man durch Zusatzstoffe, wie ausgewählte Polymethine oder spezielle Aromaten, die zur Methanbildung führenden, in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur als sekundäre Peroxid-Spaltprodukte gebildeten Methylradikale abfängt. Der Einfluß dieser Zusätze auf den Zerfallsmechanismus der Peroxide und auf den Vernetzungsgrad vernetzter Folien wurde untersucht.

[\*] Dr. R. Wiedenmann und Dr. H. Markert  
Siemens AG, Forschungslaboratorien  
852 Erlangen 2, Postfach 325

## Polymere aus Bernsteinsäuredinitril

Von Dieter Wöhrle<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten die katalytische Umsetzung von Bernsteinsäuredinitril (1) zu Polymeren, die in jedem Fall  $(-\text{C}=\text{N}-)$ -Bindungen enthalten. Bei der kationischen

Polymerisation wurde (1) z. B. mit Metallhalogeniden wie  $\text{ZnCl}_2$  bei 180–300°C zur Reaktion geführt. Man erhielt dunkle Polymere der vernetzten Struktur (2). Die Untersuchung der Halbleitereigenschaften ergab spezifische elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Zur anionischen Polymerisation konnte (1) in Lösung, z. B. in Methanol bei Gegenwart von  $\text{NaOCH}_3$ , umgesetzt werden [Polymere der Struktur (3)]. Die Leitfähigkeiten liegen bei  $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Substanzpolymerisation von (1) bei Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat führt hingegen zu Polymeren der

[\*] Dr. D. Wöhrle  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63–67