

Chemisch erzeugte angeregte Zustände

Von Emil H. White, Jeffrey D. Miano, Carol J. Watkins und Eves J. Breaux^[*]

Bei vielen chemischen Reaktionen entstehen organische Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen. Solche chemisch erzeugten angeregten Zustände stimmen (mit einer Ausnahme) mit den angeregten Zuständen überein, die durch Lichtabsorption entstehen, und sie unterliegen den molekularen Umwandlungen, die man von solchen Zuständen erwartet („Photochemie ohne Licht“). Die angeregten Moleküle können auch in Energieübertragungs-Experimenten verwendet werden. Dieser Fortschrittsbericht befaßt sich mit der chemischen Erzeugung angeregter Zustände, ihren chemischen Reaktionen sowie mit der Rolle, die chemisch erzeugte angeregte Zustände möglicherweise in der Biologie spielen.

1. Einleitung

Das Leben auf der Erde hängt ab von einer Anzahl komplizierter Vorgänge, die das Sonnenlicht als Energiequelle nutzen; die wichtigsten davon sind wahrscheinlich die Photosynthese, der Sehprozeß, der Photoperiodismus und die Phototaxis. In Pflanzen und Tieren bildet das absorbierte Sonnenlicht elektronisch angeregte Molekülzustände; diese angeregten Zustände starten Ketten von physikalischen und chemischen Prozessen, die zur Synthese von Zuckern, zur Wahrnehmung der Umgebung, zur Einstellung der biologischen Uhr, zur Ausrichtung zur Sonne hin usw. führen^[1]. In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß die gleichen angeregten Zustände, die durch Lichtabsorption entstehen, auch in völliger Dunkelheit durch bestimmte chemische Reaktionen gebildet werden können. Dieser Fortschrittsbericht soll die Erzeugung, die mögliche Funktion und die Verwendung dieser chemisch erzeugten angeregten Zustände beschreiben.

2. Angeregte Zustände

Elektronisch angeregte Zustände der Moleküle (im folgenden angeregte Zustände genannt) können als Elektronen-Isomere der stabilen Formen von Molekülen und Atomen angesehen werden; die stabile Form wird gewöhnlich Grundzustand genannt. Angeregte Zustände haben ihre Elektronen anders im Raum verteilt als der Grundzustand (Abb. 1); folglich unter-

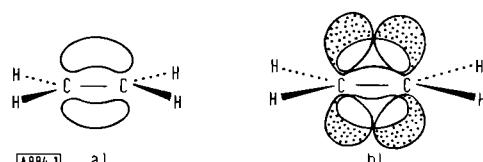


Abb. 1. Elektronenverteilung in Äthylen. a) Grundzustand, \circ bindendes Orbital (enthält zwei Elektronen); b) erster angeregter Singulettzustand, \circ bindendes Orbital, \ominus antibindendes (lockerndes) Orbital (beide enthalten je ein Elektron). Die Geometrie der beiden Zustände ist verschieden [2], was aus der Zeichnung nicht ersichtlich ist.

scheiden sie sich auch in Gestalt, Reaktivität und anderen Eigenschaften davon^[2].

Man braucht Energie, um den Grundzustand in angeregte Zustände umzuwandeln. Zur Anregung von Atomen wird häu-

fig thermische Energie verwendet; die meisten Moleküle würden aber zerfallen, ehe die zur Bildung angeregter Zustände notwendige hohe Temperatur erreicht ist. Normalerweise werden angeregte Zustände von Molekülen durch Einwirkung von sichtbarem und ultraviolettem Licht (Abb. 2, Pfeil 4)

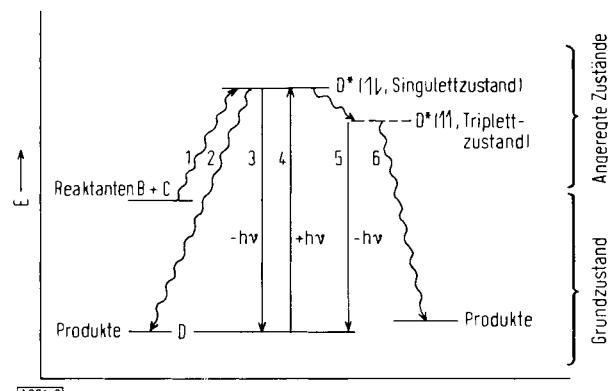


Abb. 2. Elementarprozesse angeregter Zustände [5]. Pfeil 4: Anregung durch Licht (Lichtabsorption); 3 (oder 4,3): Fluoreszenz; 4,2: Photochemische Reaktion; 5: Phosphoreszenz; 1: Chemische Anregung; 1,2: Chemilumineszenz; 1,2 (1,6): „Photochemie ohne Licht“.

oder durch Energieübertragung von anderen angeregten Molekülen erzeugt [Gl. (1); der Stern kennzeichnet den angeregten Zustand]. Die meisten Grundzustände haben ausschließlich



gepaarte Elektronen, direkt durch Lichtabsorption gebildete angeregte Zustände (wie der in Abb. 1b gezeichnete) ebenfalls. Man nennt den Zustand von Molekülen, deren Elektronen sämtlich gepaart sind, den Singulettzustand.

Es gibt einen dritten allgemein gangbaren Weg zur Bildung angeregter Zustände: die direkte Erzeugung bei chemischen Reaktionen (Abb. 2, Pfeil 1)^[3]. Solche chemisch erzeugten angeregten Zustände wurden bislang weitgehend als Kuriositäten angesehen; neuere Entdeckungen auf diesem Gebiet weisen jedoch darauf hin^[3,4], daß sie eine glänzende Zukunft haben könnten.

Angeregte Singulettzustände haben in flüssigen Lösungen mit seltenen Ausnahmen sehr kleine Lebensdauern ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-9} s)^[5]. Während dieser Zeit werden sie durch einen von mehreren miteinander konkurrierenden Prozessen verbraucht: 1. Lichtemission und Rückkehr zum Grundzustand (Abb. 2, Pfeil 3); 2. Chemische Reaktion (Isomerisie-

[*] Prof. Dr. E. H. White, J. D. Miano, C. J. Watkins und E. J. Breaux
Department of Chemistry, The Johns Hopkins University
Baltimore, Maryland 21218 (USA)

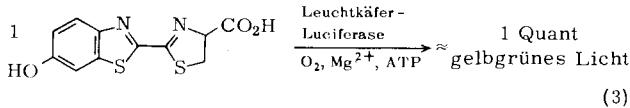
nung, Dimerisierung, Reaktion mit dem Lösungsmittel usw.; Abb. 2, Pfeil 2); 3. Energieübertragung [Gl. (1)]; 4. Strahlungslose Desaktivierung (Quenching), bei der der Grundzustand dadurch erreicht wird, daß die überschüssige Energie als Wärme ans Medium abgegeben wird; 5. Umkehr eines Elektronenspins. In diesem Fall entsteht ein neuer angeregter Zustand (Tripletzustand), der zwei Elektronen mit parallelen Spins aufweist (Abb. 2). Auch angeregte Tripletzustände sind sehr reaktionsfähig und werden durch die genannten Prozesse abgebaut. Abbildung 2 faßt diese Befunde zusammen und weist auf die übliche Nomenklatur hin.

3. Chemische Erzeugung angeregter Zustände

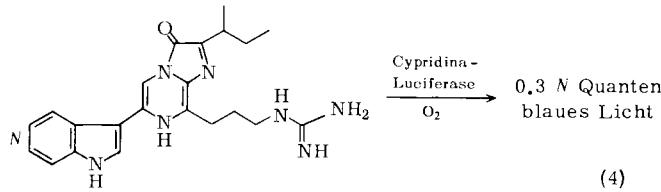
Möglicherweise ergibt jede chemische Reaktion einige angeregte Zustände. Die angeregten Zustände können durch die in Abschnitt 2 skizzierten Vorgänge nachgewiesen werden. Die einfachste und empfindlichste Methode ist jedoch die Messung der Lichtemission (Chemilumineszenz). Anhand der Chemilumineszenz wurde sogar bei so einfachen Reaktionen wie der Neutralisation von Säuren und Basen^[6] und der Amidbildung^[7] [Gl. (2)] gezeigt, daß sie angeregte Zustände liefern. Diese Reaktionen sind jedoch als Quelle angeregter Zustände sehr wenig ergiebig, und man braucht zu deren Nachweis sehr empfindliche Zähler. Für einfache chemische Reaktionen dieser Art sind Quantenausbeuten (Φ_{cl} = emittierte Photonen/umgesetzte Moleküle) von etwa 10^{-15} angegeben worden^[6].



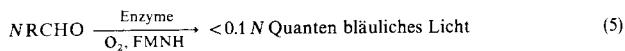
Im Gegensatz dazu zeigen mehrere chemische Reaktionen eine ausgeprägte Chemilumineszenz; es kann helles Licht emittiert werden^[8]. Viele dieser Reaktionen liefern Licht mit besserer Ausbeute als jede handelsübliche Lichtquelle, die elektrische Energie verwendet^[9]. An erster Stelle steht die enzymatisch katalysierte Luftoxidation des Leuchtkäfer-Luciferins; ihre Brutto-Lichtausbeute soll praktisch 100% betragen [Gl. (3)]^[10]. Die Ausbeuten zweier anderer biolumineszierender



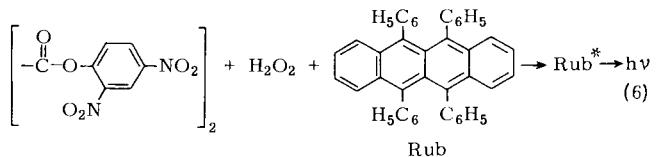
Systeme wurden ebenfalls in vitro gemessen. Die vom Muschelkrebs *Cypridina* verwendete Reaktion hat $\approx 30\%$ Lichtausbeute [Gl. (4)]^[11], und die des Leuchtbakteriums *Photobacterium*



fischeri [Gl. (5)] soll eine Ausbeute von etwa 5–10% aufweisen^[12].



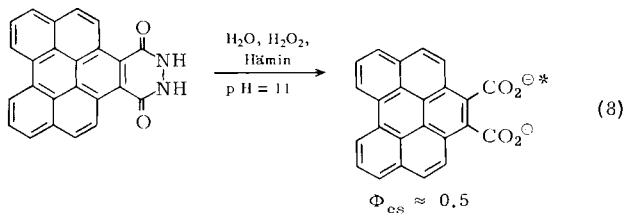
Das ergiebigste chemilumineszierende System (ohne Enzyme), über das bisher berichtet wurde, ist die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Bis(2,4-dinitrophenyl)oxalat in Gegenwart von Rubren (Rub) als Energie-Acceptor und Licht-Emitter [Gl. (6)]^[13]. Unter den günstigsten Bedingungen wer-



den auf N reagierende Estermoleküle 0.23 N Photonen emittiert. Dieses und verwandte Systeme bilden jetzt die Grundlage für eine kommerzielle Chemilumineszenz-Lichtquelle.

$$\Phi_{\text{cl}} = \Phi_r \Phi_{\text{es}} \Phi_{\text{fl}} \quad (7)$$

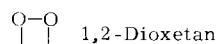
Während bei der Chemilumineszenz die Ausbeute an emittiertem Licht wichtig ist, interessiert im vorliegenden Fortschrittsbericht vor allem die Ausbeute Φ_{es} an chemisch erzeugten angeregten Zuständen. Die Gesamtausbeute Φ_{el} der Chemilumineszenz ist das Produkt von drei Ausbeuten [Gl. (7)]; dabei ist Φ_r der Bruchteil der umgesetzten Moleküle, die die richtige chemische Reaktionsfolge durchlaufen, Φ_{es} wurde oben definiert, und Φ_{fl} ist die Fluoreszenzquantenausbeute des Reaktionsproduktes, das das Licht emittiert. Da Φ_{el} und Φ_{fl} direkt messbar sind, kann man das Produkt $\Phi_r \Phi_{es}$ ohne weiteres bestimmen. Bei Reaktionen, die hohe chemische Ausbeuten des lichtemittierenden Stoffes liefern, wurde schon angenommen, daß $\Phi_r \approx 1$ beträgt, und damit Φ_{es} abgeschätzt^[14]. Der bisher höchste Φ_{es} -Wert, der für eine nichtenzymatische Chemilumineszenzreaktion gefunden wurde, beträgt 0.5 (50% Ausbeute). Er wurde für die Lichtheission eines von Perylen abgeleiteten cyclischen Hydrazids mitgeteilt [Gl. (8)]^[15a]. In letzter Zeit wurde an anderen ganz verschiedenen Systemen



gezeigt, daß sie mit hohen Ausbeuten (20–100 %) auf chemischem Wege angeregte Zustände liefern^[15b].

Es ist daher offenkundig, daß angeregte Zustände durch einige chemische Reaktionen mit recht beträchtlicher Ausbeute entstehen. Es wäre wertvoll, voraussagen zu können, welche Reaktionen oder Reaktionstypen in Lösung zu dieser Gruppe gehören. In der Gasphase sind die bekannten Chemilumineszenzreaktionen so verschieden, daß man keine allgemeinen Regeln aufstellen kann außer der, daß ausreichend Energie verfügbar sein muß, um die angeregten Zustände zu bilden. Bei chemischen Reaktionen in Lösung sind andere Variable im Spiel. Die meisten organischen Reaktionen verlaufen in mehreren Stufen unter Bildung mehrerer Zwischenprodukte. Normalerweise sind die einzelnen Reaktionsschritte nicht energiereich genug, um angeregte Zustände ihres unmittelbaren Produktes zu bilden (im Gegensatz zu vielen Reaktionen in der Gasphase).

Zu dieser etwas pessimistischen Feststellung zeigten sich jedoch im letzten Jahrzehnt zwei allgemeine Ausnahmen: es wurden zwei Reaktionstypen entdeckt, die mit guter Ausbeute zu angeregten Zuständen führen. Der eine ist der thermische Zerfall von 1,2-Dioxetanen, der zweite die Ein-Elektronen-Übertragungsreaktion zwischen Radikalanionen und -kation-

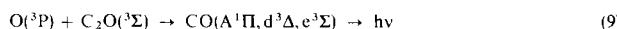


nen. Die meisten ergiebig chemilumineszierenden Reaktionen verlaufen nach einem dieser beiden Reaktionstypen; beide werden später behandelt. Die weitere Erforschung chemischer Energieerzeugung wird ohne Zweifel noch andere grundlegende Reaktionsmechanismen zutage fördern, die zu ange regten Zuständen führen^[16].

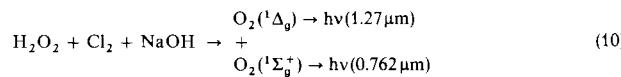
In diesem Fortschrittsbericht werden wir uns hauptsächlich mit Reaktionen befassen, die angeregte Zustände mit hoher Ausbeute erzeugen, insbesondere mit solchen Reaktionen, die in flüssiger Lösung ablaufen, da diese Systeme eine Energieübertragung auf große, chemisch und biochemisch interessierende Moleküle gestatten. Wir nehmen jedoch einen kurzen Abschnitt über Chemilumineszenz in der Gasphase mit auf, um beispielhaft die zusätzliche physikalische Information zu zeigen, die man aus einfacheren Systemen gewinnen kann.

3.1. Reaktionen in der Gasphase

Bei chemilumineszierenden Reaktionen in der Gasphase wird das Licht im allgemeinen von Atomen oder kleinen Molekülen emittiert^[17]. Diese Reaktionen sind wegen ihres Vorkommens in Flammen und in der oberen Atmosphäre interessant. Die Emissionspektren weisen häufig eine gut ausgeprägte Feinstruktur auf, die nicht nur den Elektronenzustand des emittierenden Moleküls, sondern auch das Schwingungsniveau zu identifizieren gestattet. So führt beispielsweise die Reaktion von Sauerstoffatomen mit Acetylen oder Kohlensuboxid zu drei angeregten Zuständen des Kohlenmonoxids. Für die Chemilumineszenz wurde folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen [Gl. (9)]^[17b]:



An den so gebildeten angeregten Zuständen wurden Schwingungsniveaus bis $v' = 9$ beobachtet^[17b], während andere Wege der CO-Bildung bei der Oxidation von Acetylen zu v' -Werten bis 33 (im Elektronen-Grundzustand) führen^[18]. Bei der Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Acetylen wurde kürzlich stimulierte (Laser-)Emission von schwingungsangeregtem CO beobachtet^[19].



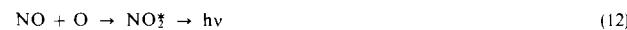
Die Reaktion alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösungen mit Chlor führt zur Bildung angeregter Zustände von Sauerstoff, die im Infraroten emittieren [Gl. (10)]^[20]. Auch sichtbares Licht wird emittiert; um dies zu erklären, wird angenommen, daß sich die Energie zweier angeregter Zustände in einem Kontakt-Dimeren ansammelt [Gl. (11)]^[20, 21]. Es wurde auch eine Emission aus angeregten Schwingungsniveaus beob-

achtet. Der Singulett-Sauerstoff (${}^1\Delta_g$ und ${}^1\Sigma_g^+$) und die Begegnungskomplexe existieren offenbar in Blasen aus gasförmig-



gem Sauerstoff, die aus dem Reaktionsgemisch aufsteigen, und emittieren auch von dort aus ihr Licht. Gibt man einen fluoreszierenden Acceptor wie Violanthron^[22] zu dem System, so wird das emittierte Licht viel heller. In diesem Fall wird Energie vom Singulett-Sauerstoff übertragen, und da die Fluoreszenzquantenausbeute von Violanthron weit größer ist als die der emittierenden Formen des Sauerstoffs, wird mehr Licht erzeugt.

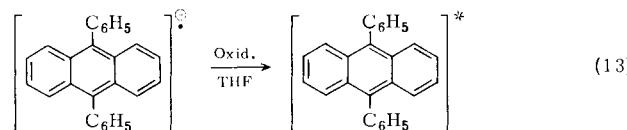
In der oberen Atmosphäre spielt sich eine Anzahl chemilumineszierender Gasphasenreaktionen ab. Am häufigsten untersucht wurde wahrscheinlich das „Nachleuchten der Luft“, das man zuerst als langlebige gelbgrüne Emission an elektrischen Entladungen in Luft beobachtete. Beim Nachleuchten stammt die Lichtemission von angeregtem Stickstoffdioxid^[23]. Diese Reaktion [Gl. (12)] wird als sekundärer Standard zur Messung



von Quantenausbeuten der Chemilumineszenz^{24, 25} und als Hilfsmittel zur Messung der Konzentration von Sauerstoffatomen verwendet^{26}.

3.2. Durch Elektronenübertragung erzeugte angeregte Zustände

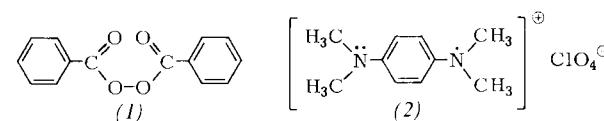
Als Methode mit großem Anwendungsbereich für die Erzeugung angeregter Zustände hat sich die Elektronenübertragung erwiesen. Hierbei werden durch Entfernen eines Elektrons von einem Radikal anion [Gl. (13)], durch Zufügen eines Elek-



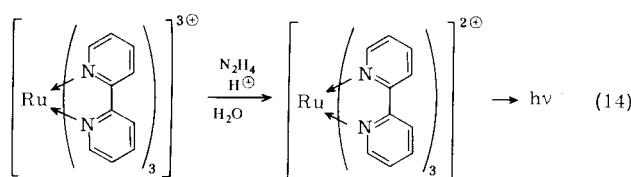
trons zu einem Radikalkation oder durch Kation-Anion-Kombination^[27, 28] angeregte Zustände gebildet. In den meisten untersuchten Fällen kann der angeregte Zustand Licht emittieren; der Gesamtvorgang ist ein einfaches Beispiel für eine Chemilumineszenz.

Radikal anionen werden gewöhnlich durch die Reaktion von Alkalimetallen mit aromatischen und heterocyclischen Verbindungen hergestellt. Die Oxidation der Radikal anionen (zu angeregten Zuständen) geschieht häufig mit Benzoylperoxid (1) oder dem Perchlora t von Wursters Blau (2); jedoch wurden auch schon viele andere Oxidationsmittel zu diesem Zweck verwendet.

Radikalkationen können durch Oxidation mit Schwefelsäure, Ag^+ o. ä. aus aromatischen und heterocyclischen Verbindungen



gen erzeugt werden. Zur anschließenden Reduktion der Radikalkationen (zu angeregten Zuständen) wurde schon eine große Anzahl von Reduktionsmitteln verwendet. In einer der Reduktion von Radikalkationen verwandten Reaktion wurden Metallchelate, etwa Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(III), mit Hydrazin [Gl. (14)] oder wässriger Base reduziert, wobei Chemilumineszenz auftritt^[28].



Radikal-anionen und -kationen lassen sich auch elektrolytisch darstellen. Der Anregungsschritt (Anionen – 1e, Kationen + 1e) kann auch an Elektroden ausgeführt werden, und wenn die Arbeitsweise mit geregeltem Potential möglich ist, kann man die Energiezufuhr in einem größeren Bereich frei wählen. Die elektrolytische Methode kann den Prozeß der chemischen Anregung vereinfachen, denn die Anzahl der Reaktionsteilnehmer in der Lösung nimmt ab. Die Einführung einer Elektrode bedeutet jedoch, daß die Reaktion nicht mehr homogen ist; es müssen Adsorptions- und lokale Konzentrationseffekte in Betracht gezogen werden. Zur abwechselnden Bildung von Anionen und Kationen an derselben Elektrode eignet sich die Wechselstromelektrolyse^[29]; dieses Verfahren erhöht die Wahrscheinlichkeit der Kation-Anion-Rekombination. In einem Experiment mit zwei Potentialstufen kann man die Potentiale des Wechselstroms unabhängig voneinander wählen, so daß sich maximale Ausbeuten an Kationen und Anionen erreichen lassen^[27]. Mit Hilfe der Wechselstromelektrolyse wurde die Kation-Anion-Rekombination an Verbindungen wie Anthracen, 9,10-Diphenylanthracen, Perylen, Rubren, Quaterphenyl und 1,1,4,4-Tetraphenylbutadien untersucht^[29].

Die Prozesse, die bei der Anregung durch Elektronenübertragung unter Beteiligung eines Kations und eines Anions derselben Verbindung möglich sind, werden schematisch in Abbildung 3 gezeigt. Die chemische Anregung durch Elektronen-

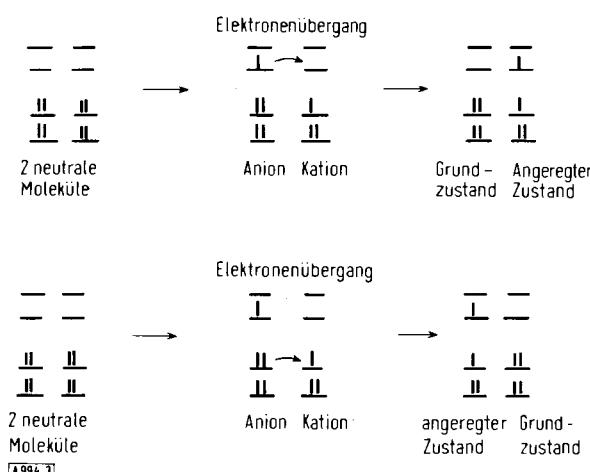
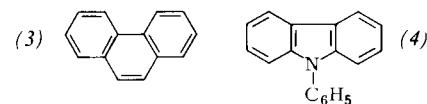


Abb. 3. Chemische Anregung durch Kation-Anion-Rekombination.

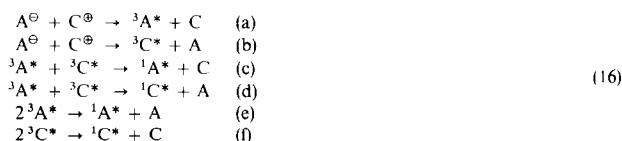
übertragung kann aber auch in mehr als einer Stufe ablaufen. Die Multiplizität des ursprünglichen angeregten Zustandes

ist in keinem Fall bekannt; die emittierende Spezies kann jedoch entweder ein Singulett- oder ein Tripletzustand sein. An folgenden Spezies wurde bei Radikal-anionen-Rekombinationsreaktionen Chemilumineszenz beobachtet^[30]: ${}^1\text{A}^*$, ${}^1\text{C}^*$, ${}^3\text{A}^*$, ${}^3\text{C}^*$, ${}^1(\text{A}^\ominus \text{C}^\oplus)^*$ (A^\ominus = Anion, C^\oplus = Kation). In den meisten Fällen deckt sich das Spektrum des emittierten Lichtes mit dem Fluoreszenzspektrum des emittierenden Moleküls; dies zeigt, daß der Emittor ein angeregter Singulettzustand ist. Über eine Triplett-emission wurde bei der Oxidation der Radikal-anionen von Phenanthren (3)^[31] und N-Phenylcarbazol (4)^[32a] berichtet. Im ersten Fall wurde vermutet, daß



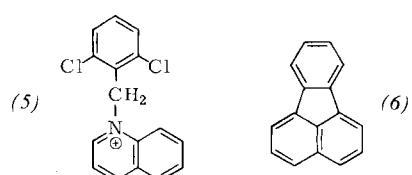
die wirkungsvolle Beseitigung des Sauerstoffs den Nachweis der Phosphoreszenz erlaubt hätte. Im zweiten Fall könnte die Emission falsch interpretiert worden sein, da die beobachtete Emission der Fluoreszenz des Carbazolyl-Anions ähnelt; dieses Anion könnte durch Spaltung der N—Phenyl-Bindung durch das bei der Herstellung des Radikal-anions verwendete Alkalimetall entstanden sein^[32b].

Elektronenübertragungsreaktionen stellen insofern einen ungewöhnlichen Typ von chemischer Anregung dar, als im Anregungsschritt keine chemische Bindung geknüpft oder gelöst wird^[31]. Daher sollte man annehmen, dieses Verfahren sei günstig für die Untersuchung der Mechanismen der chemischen Anregung. Der Prozeß wurde eingehend untersucht; für den Anregungsvorgang sind mehrere Mechanismen vorgeschlagen worden^[27, 28, 33–35]. Die Kation-Anion-Rekombination z. B. könnte direkt [Gl. (15)] oder durch die Annihilierung anfangs gebildeter Triplettzustände [Gl. (16)] zu einem angeregten Singulettzustand führen. Die Kation-Anion-Rekombination zweier verschiedener Spezies kann über einen Charge-transfer-Komplex verlaufen [Gl. (17)]. Ein Beispiel dieses Typs



von Charge-transfer-Komplex ist bei der Fluoreszenzemission zu sehen, die man an Lösungen von Salzen des N-(2,6-Dichlorbenzyl)chinolinium-Ions (5) beobachtet, z. B. dem Jodid, Bromid, Thiocyanat, Azid oder Nitrit^[36].

In einigen Fällen^[37] scheint die von einer einzigen Elektronenübertragungsreaktion abgegebene Energie nicht auszureichen, um die ausgestrahlte Energie zu erklären. Ein Mechanismus über ein Radikal-anionen-Assoziat mit mehreren Elektronenübertragungen, in deren Verlauf die übertragene Energie an einem Molekül (oder Ion) des Assoziaten lokalisiert bleibt, wurde vorgeschlagen, um diesen Beobachtungen Rechnung zu tragen^[27, 34, 38]. Freed und Faulkner^[35, 15b] haben Beweise dafür erbracht, daß bei den Elektronenübertragungsreaktionen von Fluoranthen (6) mit „Energienangel“ intermediär der Triplettzustand auftritt. Durch Triplett-Triplett-Annihilierung

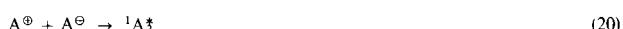


kann ein Excimer [Gl. (18)] entstehen, das anschließend Licht aussendet. Weller und Zachariasse^[39] zeigten an einer Anzahl von aromatischen Systemen, daß direkt vom Elektronentransfer genug Energie zur Besetzung des Triplettzustandes, jedoch nicht des angeregten Singulettzustandes verfügbar ist: In diesen Fällen trifft also Gl. (16) eher zu als Gl. (15). Außerdem beobachteten sie Excimerenemission von Dimethylanthracen, die nicht von Excimeren aus Molekülen im angeregten Singulett- und im Grundzustand [Gl. (19)] herrührte.



Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die Excimeren durch Triplett-Triplett-Annihilierung [Gl. (18)] gebildet wurden; dies wiederum läßt es als möglich erscheinen, daß auch andere Triplett-Triplett-Annihilierungen angeregte Singulettzustände bilden [Gl. (16c), (16d), (16e), (16f)].

Ein dritter möglicher Weg zur Bildung eines Excimeren wäre der direkt durch die Elektronenübertragungsreaktion [Gl. (20)]. Ein solcher Mechanismus der Excimerenbildung wurde für die Oxidation der Radikalionen von 9,10-Diphenylanthracen vorgeschlagen^[40]. Für die Erzeugung der Chemilumineszenz jedoch ist dieser Prozeß wahrscheinlich nicht besonders wichtig^[41].



Bei Experimenten mit zwei Potentialstufen ist schon Chemilumineszenz beobachtet worden, nachdem zwar eine Ionenart gebildet, aber das Potential noch zu klein war, um die entgegengesetzt geladenen Ionen zu erzeugen. Diese „Emission vor der Rekombination“ wurde Radikalionen-Assoziaten, heterogener Elektronenübertragung an einer Elektrode oder Verunreinigungen in der Lösung zugeschrieben^[27, 41, 42].

Je nach der Konfiguration der Reaktanten können Elektronenübertragungsreaktionen zu Produkten im Grundzustand oder im angeregten Zustand führen, denn die Potentiale der Reaktanten kann bei verschiedenen räumlichen Anordnungen verschiedene Zustände des Produktes schneiden (Abb.

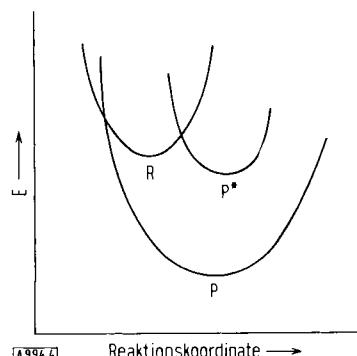


Abb. 4. Kreuzung zwischen Energiehyperflächen (R = Reaktanten, P = Produkte).

4)^[28]. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Reaktion hängt von den Differenzen der freien Energie sowie der Konfiguration der Produkte und der Reaktanten ab. Die Theorie der relativen Bildungsgeschwindigkeiten mehrerer Produkte wurde von Marcus^[33] entwickelt; Hercules^[41] gibt eine Übersicht darüber. Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante lautet [Gl. (21)]:

$$k = Z \kappa \rho \exp(-\Delta F^*/kT) \quad (21)$$

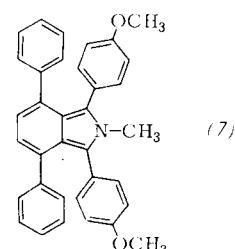
$$\Delta F^* = w^r + (\lambda/4) [1 + (\Delta F_k^0/\lambda)]^2 \quad (a)$$

$$\Delta F_k^0 = \Delta F^0 + w^p - w^r \quad (b)$$

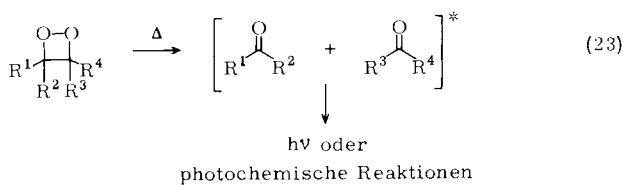
wobei Z eine diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante von etwa $10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ bedeutet, κ und ρ gewöhnlich ungefähr 1 betragen und ΔF^* ein Maß für die Zugänglichkeit des Überschneidungsgebietes darstellt [Gl. (22)].

In diesen Gleichungen ist w^r die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um die Reaktanten einander auf den wahrscheinlichsten Abstand im aktivierten Komplex zu nähern, w^p die Arbeit, um die Produkte auf denselben Abstand zu bringen, ΔF^0 ist die freie Standardreaktionsenergie unter den gegebenen Bedingungen, und λ ist eine Umordnungsgröße, die vom Unterschied der Bindungslängen und der Orientierungspolarisation in den Zuständen abhängt, die dem Elektronenübergang unmittelbar vorausgehen und folgen.

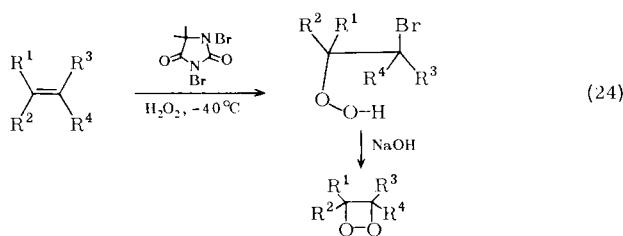
Frühere Untersuchungen ergaben niedrige Quantenausbeuten bei solchen Übertragungen. Zum Beispiel wurde für die Umwandlung elektrischer Energie in Licht an 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)-N-methyl-4,7-diphenyliindol (7) ein maximaler Wirkungsgrad von 0.3 % angegeben^[27]. Da die Fluoreszenzquantenausbeute dieser Verbindung 0.50 beträgt, entspricht



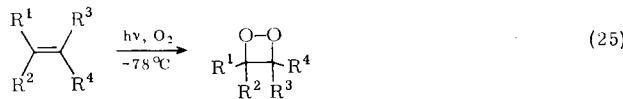
1968 konnten Kopecky und Mumford^[51] das erste Dioxetan synthetisieren und charakterisieren. Sie zeigten auch, daß Dioxetane in angeregte Zustände von Carbonylverbindungen zerfallen [Gl. (23)], und bestätigten damit die früher aufgestellte Hypothese.



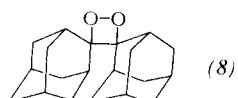
Zur Synthese von 1,2-Dioxetanen wurden mehrere Wege beschritten. Kopecky et al.^[52] wendeten die intramolekulare Verdrängung eines Halogenatoms durch die Hydroperoxygruppe



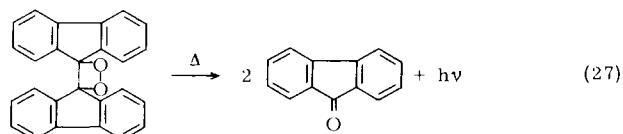
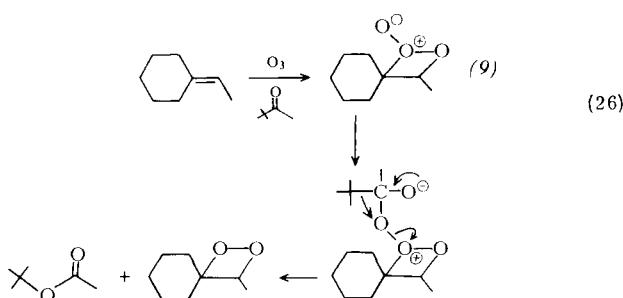
an [Gl. (24)]. Ein zweites Verfahren mit Singulett-Sauerstoffmolekülen arbeiteten Bartlett, Schaap et al.^[53] und unabhängig davon Foote und Mazur^[54] aus. Sie fanden, daß elektronenreiche Olefine ohne allylständige Wasserstoffatome mit Singulett-Sauerstoff zu 1,2-Dioxetanen reagieren [Gl. (25)]. Schaap und



Bartlett benutzten auch Triphenoxyphosphan-ozonid, um die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen nachzuahmen^[55].

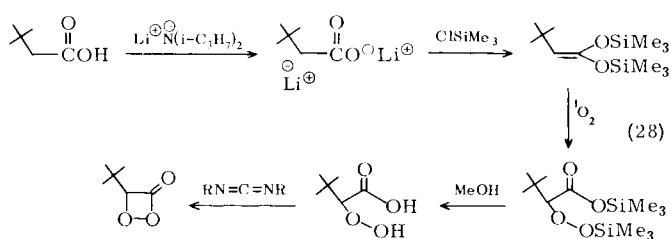


Zur Herstellung des Peroxids von 2,2'-Biadamantyliden (8), eines sehr stabilen Dioxetans, wurde durch Sensibilisierung von molekularem Sauerstoff mit Methylenblau erzeugter Singulett-Sauerstoff verwendet^[56]. Schließlich berichteten Story et al.^[57], daß die Ozonolyse von Olefinen in Lösungsmitteln, die sich leicht nach Baeyer-Villiger oxidieren lassen, eine Möglichkeit zur Synthese von 1,2-Dioxetanen bietet. Der von ihnen

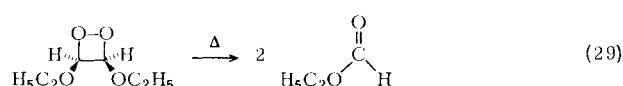


vorgeschlagene Mechanismus postuliert das Molozonid (9)^[58] von Staudinger als entscheidendes Zwischenprodukt [Gl. (26)]. Yang und Carr^[59] wollen nach diesem Verfahren das 1,2-Dioxetan von 9,9'-Bifluorenylidene hergestellt haben; dieses soll beim Erhitzen unter Lichtemission zu Fluorenon zerfallen [Gl. (27)]. Es muß jedoch angemerkt werden, daß Kopecky et al. jüngst die Behauptung in Frage stellten, daß bei Ozonolysen Dioxetane entstehen^[60].

Ein Derivat eines 1,2-Dioxetans, ein 1,2-Dioxetanon, stellten Adam und Liu vor kurzem dar^[61] [Gl. (28)]. Es war jedoch nicht möglich, die Verbindung in reiner Form zu isolieren. Schließlich postulierte Ballyky^[67] die Bildung von 1,2-Dioxetanonen bei den Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit Keten und Diphenylketen, die unter Chemilumineszenz verlaufen.



Die Entdeckung von Kopecky und Mumford, daß der thermische Zerfall von 1,2-Dioxetanen zu Carbonylverbindungen im angeregten Zustand führt, stimulierte Untersuchungen über die Natur dieser Produkte. White, Wiecko und Wei^[4b] berichteten, daß der Zerfall von Trimethyl-1,2-dioxetan in 5 % Ausbeute



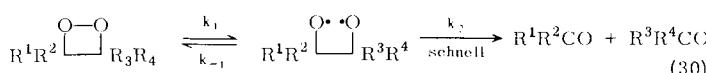
te eine Carbonylverbindung im Triplettzustand ergibt; dies wurde aus der Analyse der Produkte abgeleitet. Wilson und Schaap^[53d] untersuchten den Zerfall von cis-Diäthoxy-1,2-dioxetan: er liefert angeregtes Äthylformiat [Gl. (29)]. Sie berichteten, daß der thermische Zerfall nach der ersten Ordnung abläuft und zum angeregten Produkt im Triplettzustand führt (vermutlich über Äthylformiat im Singulettzustand, vgl.^[62]); die Ausbeute beträgt 20–100 %, wie aus Beobachtungen der sensibilisierten Fluoreszenz von Dibromanthen und Diphenylanthen geschlossen wurde. Schließlich zeigten Turro und Lechtnen^[62], daß der thermische Zerfall von Tetramethyl-1,2-dioxetan selektiv mit guter Ausbeute Triplett-Aceton liefert und daß sich der Triplettzustand nicht aus angeregten Singulettzuständen durch Spinumkehr bildet. Ihre Ausbeute an Singulett-Aceton lag unter 1 %, während die Ausbeute an Triplett-Aceton etwa 50 % betrug (Fehlgrenze ± 50 %).

Es wurden mehrere Erklärungsversuche publiziert, weshalb 1,2-Dioxetane thermisch zu elektronisch angeregten Produkten zerfallen.

Rauhut^[47] schloß allein aufgrund energetischer Betrachtungen, daß Reaktionen mit einem stark exothermen Einzelschritt,

durch den direkt kleinen Moleküle mit wenigen für Schwingungsenergie aufnahmefähigen Bindungen entstehen, die Möglichkeit zu elektronischer Anregung der Produkte haben könnten. Energiebetrachtungen erklären jedoch nicht sämtliche Befunde, denn es gibt große komplizierte Moleküle (etwa die Luciferine) mit vielen Bindungen und Schwingungsmöglichkeiten, die über Dioxetan-Zwischenstufen angeregte Zustände bilden^[49, 50]. Demnach müssen weitere Faktoren eine Rolle spielen.

Beim thermischen Zerfall der 1,2-Dioxetane wurden zwei Mechanismen in Betracht gezogen: ein Diradikal- und ein konzertierter Mechanismus. Richardson et al.^[63] schlugen aufgrund der Zerfallsgeschwindigkeiten der Dioxetane einen Diradikalmechanismus [Gl. (30)] vor, wobei auch thermodynamische Berechnungen berücksichtigt wurden. Sie nehmen an,



dass bei einem zweistufigen Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmendem erstem Schritt Resonanzwechselwirkungen der Substituenten unwesentlich sind; dagegen könnten solche Effekte die Geschwindigkeit des konzertierten Mechanismus beeinflussen, bei dem sich im Übergangszustand π -Carbonylcharakter ausbilden könnte. Diese Erwartung beruhte auf einem Analogieschluss zur Dissoziationskinetik alkylsubstituierter Cyclobutane im Vergleich zu acyl- und carboxy-substituierten Cyclobutanen. Richardson et al. fanden für die Verbindungen (10) und (11) die gleiche Zerfallsgeschwindigkeit; dieses Ergebnis ist mit dem zweistufigen Diradikalmechanismus vereinbar (Tabelle 1).

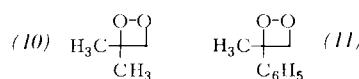


Tabelle 1 [63]. Gemessene Aktivierungsgrößen des Zerfalls von (10) und (11).

Verb.	E_a [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]
(10)	23.0 ± 0.1	22.4 ± 0.1	-5.0 ± 0.2
(11)	22.9 ± 0.2	22.3 ± 0.2	-5.3 ± 0.9

Die Aktivierungsgrößen wurden ebenfalls berechnet; sie stimmen gut mit den beobachteten Aktivierungsparametern überein (Tabelle 2)^[63].

Tabelle 2 [63]. Berechnete Aktivierungsgrößen des Zerfalls von (10) und (11).

Verb.	E_a [a] [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger k^{-1}$ [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]	$10^4 k$ [s ⁻¹] 60 °C
(10)	22.9	-5.4	-2.3	72
(11)	22.9	-5.9	-2.8	44

[a] kcal/mol mit $E_{-1} = 8.5$ kcal/mol.

Richardson und O'Neal haben aufgrund des Diradikal-Zweistufenmechanismus thermochemische und Aktivierungsgrö-

ßen für mehrere Methylderivate des 1,2-Dioxetans^[64a, 66] und des 1,2-Dioxetanons^[64b] berechnet. Die Berechnungen ergaben, daß zunehmende Methylenubstitution die Stabilität von 1,2-Dioxetanen erhöht. Die Autoren berechneten auch die beim Zerfall von 1,2-Dioxetanen freiwerdende Energie (Tabelle 3). Um einen angeregten Zustand zu erreichen,

Tabelle 3. Berechnete Energie, die beim Zerfall von 1,2-Dioxetanen frei wird [64a, 66].

1,2-Dioxetan	ΔH_f^\ddagger [kcal/mol] [a]	$(E_1 - \Delta H_f^\ddagger)$ [kcal/mol]
unsubstituiert	-55.4	76.9
3-Methyl	-58.8	80.5
3,3-Dimethyl (10)	-61.1	84.0
3,4-cis-Dimethyl	-63.2	84.9
Trimethyl (12)	-65.6	89.3
Tetramethyl	-68.8	93.5

[a] $\Delta H_f^\ddagger = H_f^\ddagger (1,2\text{-Dioxetan}) - H_f^\ddagger (\text{Carbonylprodukte})$.

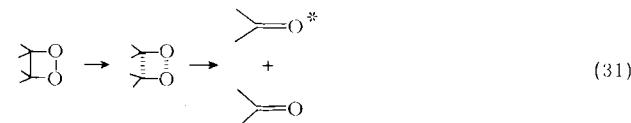
muß die Wärmetönung der Reaktion eines 1,2-Dioxetans zu Carbonylprodukten ($-\Delta H_f^\ddagger$) plus der Aktivierungsenergie E_1 mindestens gleich der Energiedifferenz zwischen dem tiefsten Schwingungsniveau des ersten angeregten Zustandes eines Carbonylprodukts und dessen Grundzustand sein.

Tabelle 4. Zerfallsenergie von Dioxetanen, berechnet nach der EHMO-Methode [67].

Dioxetan	Produkte	ber. Energie [kcal/mol]
unsubstituiert	Formaldehyd	-197
Tetramethoxy	Dimethylecarbonat	-206
-on	CO_2 , Formaldehyd	-184
-dion	CO_2	-132

Richardson gibt für diese Grenze 81–87 kcal/mol^[65] an und zeigt, daß außer dem unsubstituierten Dioxetan alle Verbindungen in Tabelle 3 genügend Energie zur Verfügung haben^[64]. Unabhängig davon berechnete Ballyky^[67] die Zerfallsenergien von vier Dioxetan-Derivaten nach der EHMO- (erweiterten Hückel-MO-)Methode (Tabelle 4). Er folgert, daß Dioxetane, die wenigstens ein sp^2 -Kohlenstoffatom enthalten, offenbar geringere Zerfallsenergien und daher größere Stabilität und längere Lebensdauern aufweisen. Adam et al.^[61] haben jedoch Versuchsergebnisse mitgeteilt, die dieser Folgerung widersprechen.

Der zweite Mechanismus, der für den Zerfall erster Ordnung von 1,2-Dioxetanen in Frage kommt, ist der konzertierte. Nach Ansicht von McCapra^[3c, 68] soll der konzertierte Zerfall eines 1,2-Dioxetans eine Carbonylgruppe in einem antibindenden angeregten Zustand liefern [Gl. (31)]; der Autor stützt



sich dabei auf die Vorstellungen von Woodward und Hoffmann^[69] über Orbitalsymmetrie. Ferner nimmt McCapra an, die Ladungsübertragung könnte bei der Anregung eine wesentliche Rolle spielen, wobei gegebenenfalls Zustände gemischt und ein Anregungsweg mit niedrigerem Energiebedarf ermöglicht würde^[3c]. Sowohl Kearns^[70] als auch McCapra^[3c] ver-

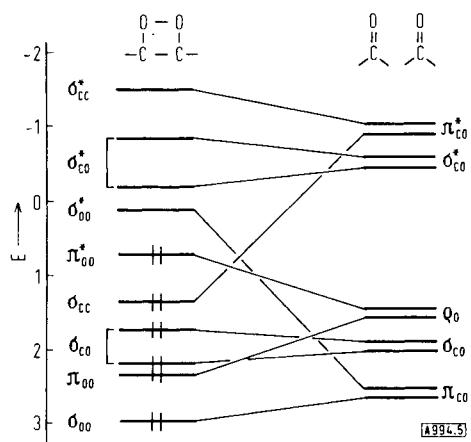


Abb. 5. Orbital-Korrelationsdiagramm des Zerfalls eines 1,2-Dioxetans in zwei Carbonylfragmente (nach [70c]).

suchten, den Zerfall von 1,2-Dioxetanen mit Hilfe von Orbital-Korrelationsdiagrammen zu deuten. Die Orbital- und Zustands-Korrelationsdiagramme von Kearns zum Zerfall eines 1,2-Dioxetans sind in den Abbildungen 5 und 6^[70c] wiedergegeben. Dem Orbital-Korrelationsdiagramm folgend, erklärt Kearns, daß die Grundzustands-Elektronenkonfiguration des Dioxetans ($\dots\sigma_{cc}^2\pi_{oo}^2$) mit einem hochangeregten Elektronenzustand der Carbonylprodukte korreliert ist^[68, 70b]. „Die niedrigsten angeregten Singulett- und Tripletzustände mit der Elektronenkonfiguration $\dots\pi_{oo}^*\sigma_{oo}^*$ werden jedoch durch die Spaltung der O—O-Bindung stabilisiert^[70c]“. Wie

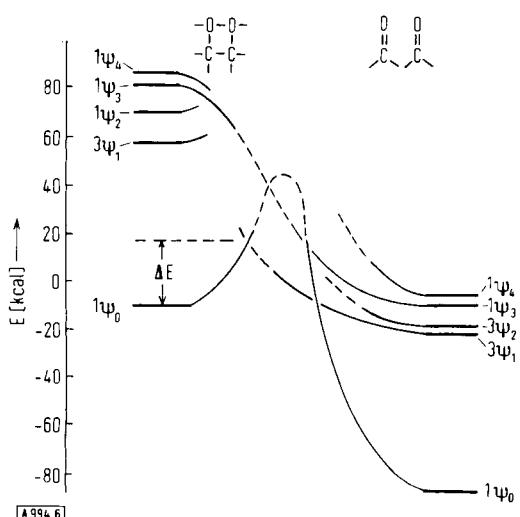


Abb. 6. Zustands-Korrelationsdiagramm des Zerfalls eines 1,2-Dioxetans in zwei Carbonylfragmente (nach [70c]).

man in Abbildung 6 sieht, kommen im Zustands-Korrelationsdiagramm Linien vor, die sich schneiden; dies zeigt, daß das Dioxetan in einen angeregten Zustand eines Produktes übergehen kann. Während kleine Abweichungen von der C_2 -Symmetrie die Kreuzung der Grundzustandskurve mit der eines angeregten Singulettzustandes verhindern könnten, wäre dann die Kreuzung mit einer Kurve eines angeregten Tripletzustandes möglich. Nach Kearns könnte eines der Ketone wegen der Kreuzung der Kurven in einem angeregten Tripletzustand zurückbleiben, und Dioxetane müßten instabil gegenüber photochemischen Spaltungen sein.

Turro und Lechtken^[71a] haben den konzertierten Mechanismus weiter experimentell untermauert. Sie argumentieren damit,

dass der Diradikalmechanismus vier charakteristische Eigenschaften aufweisen sollte: einen Entropieeffekt, einen negativen Substituenteneffekt, einen Lösungsmittelleffekt und einen statistischen Effekt. Nur einer davon wird wirklich beobachtet: der negative Substituenteneffekt. Darüber hinaus geben sie an, dass der Diradikalmechanismus die hohe Ausbeute an Tripletzuständen nicht zu erklären vermag. Sie schlagen einen pericyclischen Mechanismus vor, bei dem der Übergangszustand an einer Stelle unsymmetrisch wird und sich damit das Interkombinationsverbot lockert. Bei der Diskussion der vorliegenden Ergebnisse führen sie einen Spin-Bahn-Kopplungsoperator ein, um die Bildung angeregter Zustände auf chemischem Wege deuten zu helfen. In neuester Zeit wurden jedoch ihre Lösungsmittelleffekte von Wilson et al.^[71b] angezweifelt. Diese Autoren zeigten, dass Tetramethyl-1,2-dioxetan in Methanol und Äthan auf zwei parallelen Reaktionswegen zerfällt und dass die schnellere Reaktion keine angeregten Zustände liefert. Offenbar benötigt die schnelle „Dunkel“-Reaktion einen in Spuren vorhandenen unbekannten Katalysator. Die Chemie der 1,2-Dioxetane wird weiterhin bearbeitet^[60, 71c–71f].

3.4. Weitere Methoden chemischer Anregung

Zusätzlich zu den in den Abschnitten 3.1–3.3 besprochenen, gründlicher untersuchten Verfahren der chemischen Anregung sind viele andere Methoden verfügbar. Jede chemilumineszierende Reaktion kann als Quelle angeregter Zustände herangezogen werden. Eine große Anzahl dieser Reaktionen ist in Übersichtsartikeln und Büchern über die Chemilumineszenz^[3] berücksichtigt. Besondere Erwähnung verdienen die Verbindungsklassen mit höheren Chemilumineszenzausbeuten, wie die Hydrazide, Acridinverbindungen und Imidazole. In einer älteren Arbeit von Trautz^[72] sind viele schwach chemilumineszierende Verbindungen aufgezählt. In den meisten Fällen wurde keine Mühe aufgewandt, um die Ausbeuten an angeregten Zuständen zu optimieren. Dieses Forschungsgebiet wird sich sicherlich in naher Zukunft als fruchtbar erweisen.

4. Die Übertragung von Anregungsenergie

4.1. Intermolekulare Übertragung

Von einem angeregten Donor (D^*) kann Anregungsenergie intermolekular auf einen Acceptor (A) übertragen werden; es resultiert ein angeregter Zustand des Acceptor-Moleküls, und das Donormolekül bleibt im Grundzustand zurück [Gl. (1)]. Es sind mehrere Mechanismen für die intermolekulare Energieübertragung zur Diskussion gestellt worden. Wird Licht emittiert und von einem anderen Molekül wieder absorbiert, nennt man den Prozess Strahlungsübertragung von Energie. Ferner kann es in starren Proben (Festkörpern und Gläsern) zu strahlunglosen Vielfachübertragungen von Excitonen kommen^[73]. In Lösung können mindestens zwei weitere Arten strahlungloser Energieübertragung auftreten^[74–76].

Einer dieser strahlunglosen Prozesse wirkt nur über kurze Entferungen (wenige Å), d. h. wenn die beteiligten Moleküle sich berühren. Bei diesem Stoß- oder Austauschmechanismus erlaubt eine teilweise Überlappung der Elektronenwolken zweier benachbarter Moleküle einen Austausch von Elektronen, der den Spin-Auswahlregeln unterliegt. Den Stoßaus-

tausch haben *Dexter* und andere Forscher^[77] theoretisch behandelt. Ein Beispiel für diesen Prozeß ist die Löschung der Biacetyl-Phosphoreszenz durch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Anthracen^[78]. Eine andere Erklärung für Energieübertragungsreaktionen in Lösung durch Stöße, wobei aus Donor und Acceptor ein wohldefiniertes Zwischenprodukt gebildet wird, gab *Schenck*^[79]. Ein solches Zwischenprodukt wäre etwa ein Diradikal, das sich im Verlauf der sensibilisierten Sauerstoffübertragung bildet^[79b]. Weitere Beweise für das Auftreten von Schenck-Zwischenprodukten in bestimmten Fällen fanden *Saltiel*^[79d] und *Turro*^[79e].

Ein zweiter allgemein möglicher strahlungloser Prozeß ist die Resonanz- oder Coulomb-Energieübertragung. Die Kopplung zwischen den schwingenden Elektronensystemen zweier Moleküle (analog der Kopplung zweier mechanischer Oszillatoren) kann in Lösung zu einer Energieübertragung über größere Entfernung führen. Die theoretischen Aspekte der Resonanz-Energieübertragung^[80a] wurden von *Förster*^[80b] entwickelt und von *Bennett* und *Kellogg*^[80c] diskutiert. Die Wahrscheinlichkeit der Resonanz-Energieübertragung hängt von der Lebensdauer des angeregten Donorzustandes, dem Abstand zwischen Donor und Acceptor, den Spins und den relativen Energien der beteiligten Donor- und Acceptorzustände sowie zuweilen von Erfordernissen der Orbitalssymmetrie ab.

Da Energieübertragungsvorgänge in Konkurrenz zu anderen Prozessen ablaufen, die den angeregten Zustand entvölkern (Emission, strahlungslose Desaktivierung), ist für die Beobachtung einer Energieübertragung eine günstige Geschwindigkeitskonstante notwendig. Bei der Übertragung von Austausch- und Resonanzenergie kann die Geschwindigkeit in einigen Fällen diffusionskontrolliert sein^[74].

Nach dem derzeitigen Stand der Theorie^[74] kann Resonanzenergie nur bis zu Abständen von 100 Å übertragen werden. Beobachtet wurde eine Energieübertragung über Entfernung bis zu 67 Å^[81]. Bei solchen Abständen fallen Wechselwirkungen zwischen Multipolen höherer Ordnung gegenüber der Dipol-Dipol-Wechselwirkung vermutlich nicht ins Gewicht. Bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung nimmt die Austauschwahrscheinlichkeit wie der Kehrwert der sechsten Potenz des Abstandes ab^[80b]. Experimente von *Kuhn* et al.^[82], bei denen mit Paraffinschichten ein definierter Abstand zwischen monomolekularen Farbstoffschichten eingestellt wurde, gestatteten die Beobachtung intermolekularer Energieübertragung.

Die Energieübertragung kann von einem angeregten Triplett- oder Singulettzustand ausgehen und je nach dem System zu einem angeregten Acceptor der einen oder anderen Multiplizität führen. *Lamola*^[76] führt aus, daß die Wahrscheinlichkeit der Resonanzenergieübertragung nicht stark davon abhängen sollte, ob der Donor-Übergang erlaubt oder verboten ist. Bei den folgenden Fällen wurde Energieübertragung beobachtet (die Multiplizität der angeregten Zustände ist angegeben): Singulett-Singulett (z. B. Energieübertragung von Anthracen auf Perylen^[83a]), Triplett-Triplett (von Biacetyl auf Naphthalin^[83b]), Triplett-Singulett (von Triphenylamin auf Chlorophyll a^[83c]) und Singulett-Triplett (von Perylen auf [D₁₀]-Phenanthren^[83d]).

Die Energieübertragung ist am wahrscheinlichsten, wenn die Energie des angeregten Donorzustandes nahezu gleich der Energie des angeregten Acceptorzustandes ist. Bei vertikalen (Franck-Condon)-Übergängen begünstigt die Überlappung

des Emissionsspektrums des Donors mit einer Absorptionsbande des Acceptors die Energieübertragung^[76]. Um Übergängen Rechnung zu tragen, die bei alleiniger Beteiligung spektroskopischer Zustände endotherm wären, wurde auf die Möglichkeit nichtvertikaler Triplettenergieübertragung^[84] hingewiesen. Bei einem nichtvertikalen Übergang ändert sich die Molekülgeometrie, damit ein angeregter Zustand bei einem Energiedreieck erreicht wird (Abb. 7). Um solche geometrischen Änderungen zu beschreiben, wurden Torsion^[84a], Dissoziation^[84b] oder partielle Knüpfung einer Bindung mit dem Donor in Betracht gezogen, was in gewisser Weise mit dem Mechanismus von *Schenck*^[79] verwandt wäre. Diese Mutmaßungen wurden von *Turro*^[75] und *Lamola*^[76] diskutiert.

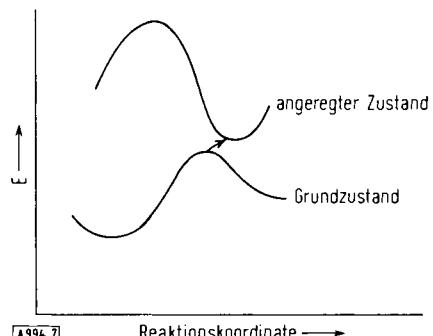


Abb. 7. Nichtvertikaler Übergang.

Man nimmt an, daß bei den meisten exothermen Energieübertragungen Orbitalsymmetrieffekte unwesentlich sind. Es wurde jedoch die Hypothese aufgestellt^[85], daß bei Konkurrenz zweier oder mehrerer Energieübertragungsprozesse die Auswahlregeln der Orbitalsymmetrie die Besetzung eines angeregten Zustandes gegenüber einem anderen begünstigen könnten. Diese Vermutung wurde geäußert, um Versuchsergebnisse bei der Photosensibilisierung von Lactonen zu erklären: die Besetzung des π, π^* -Triplets schien gegenüber der des n, π^* -Triplets begünstigt zu sein, was mit den Orbital-Korrelationsdiagrammen für die Wechselwirkung einander gegenüberstehender Sensibilisator- und Acceptor-Moleküle in Einklang steht.

4.2. Intramolekulare Übertragung

Eine Energieübertragung zwischen Donor- und Acceptorzentren im selben Molekül wurde bei Metallchelaten beobachtet^[86], etwa Tris(hexafluor-2,4-pentandionato)europium(III), und in organischen Molekülen, wobei die Übertragung zwischen Gruppierungen wie Naphthalin und Anthracen^[87a] stattfindet. Die intramolekulare Energieübertragung zwischen unabhängigen Gruppierungen unterscheidet sich von der intermolekularen nur durch die geringere Entfernung und durch Orientierungseffekte. Die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Triplett- und Singulettenergie wurde in einigen Fällen gemessen^[87b] und die Geschwindigkeiten des Energieaustausches berechnet. Kürzlich wurde eine intramolekulare Energieübertragung bei der Cycloaddition einer Norbornylen-(Acceptor) an eine Benzolgruppierung (Donor) beobachtet^[87c]. Andere Forscher untersuchten Chromophore in starren Systemen^[88], um den Einfluß von Abstand und gegenseitiger Orientierung auf die intramolekulare Energieübertragung zu ermitteln. Die Geschwindigkeiten weisen darauf hin, daß in einigen

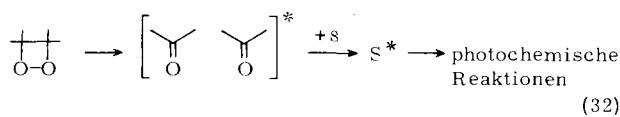
Fällen der Austauschmechanismus^[89] wirksam ist, während bei starreren Systemen^[88c] Coulomb- oder andere Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Die Energieübertragung stellt eine Methode dar, um angeregte Zustände zu besetzen, die durch direkte photochemische Methoden schwierig oder unbequem zu erreichen sind. Zum Beispiel kann man sie vorteilhaft heranziehen, wenn die Absorptionsbande des interessierenden Moleküls von einer Absorptionsbande einer anderen Komponente des Systems überlappt wird^[90a, 90b]. Die Energieübertragung eröffnet die Möglichkeit, chemisch erzeugte angeregte Zustände (statt durch Licht erzeugte) in biologischen^[90c] sowie in chemischen Systemen zu verwenden (s. Abschnitt 5).

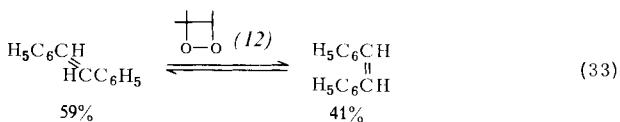
5. Verwendung chemisch erzeugter angeregter Zustände

5.1. Chemische Anwendungen

Chemisch erzeugte angeregte Zustände können selbstverständlich direkt „photochemische“ Reaktionen eingehen. Man könnte, was ziemlich schwierig ist, geeignete Ausgangsstoffe finden, um den gewünschten angeregten Zustand herzustellen. Eine brauchbarere und allgemein anwendbare Methode bedient sich der Energieübertragung. Beispielsweise liefert der Zerfall von Dioxetanen angeregte Zustände von Carbonylverbindungen, die ihre Anregungsenergie unter geeigneten Bedingungen auf Substrate (S) übertragen können, deren angeregte Zustände gewünscht werden [Gl. (32)].

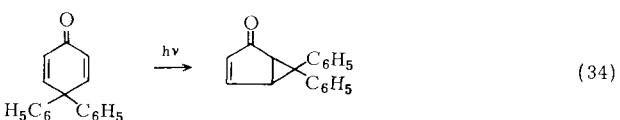


White et al.^[4] wendeten den Zerfall von Trimethyl-1,2-dioxetan (12) zur Sensibilisierung mehrerer Reaktionen an, die vorher mit Licht-Anregung ausführlich untersucht worden waren. In allen untersuchten Fällen zeigte sich, daß Reaktionen des Triplettzustandes im Spiel waren. So isomerisierten *cis*- oder *trans*-Stilben in Benzol beim Erhitzen mit dem Dioxetan; das „photostationäre“ Reaktionsgemisch bestand aus ≈ 41 % *cis*- und ≈ 59 % *trans*-Isomeren [Gl. (33)].



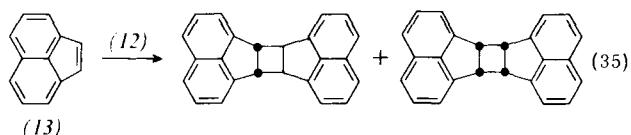
Für die Reaktion wurde eine Bruttoquantenausbeute von etwa 4 % gefunden. Die Lösung mit Cyclooctatetraen ergab eine drastische Verminderung der scheinbaren Quantenausbeute (0.04 %); allgemein erhöhten geringe Dioxetan- und hohe Stilbenkonzentrationen die scheinbare Quantenausbeute.

Das Prinzip der „Photochemie ohne Licht“ wurde auch auf die Photoisomerisierung von 4,4-Diphenylcyclohexadienon [Gl. (34)]^[4a, 4b] angewendet. Die scheinbare Quantenausbeute dieser Reaktion betrug 0.4 %. Der Triplettzustand des Dienons



(der bei der Umlagerung die Schlüsselrolle spielt) soll (nach^[91]) eine Energie von 69 kcal/mol aufweisen; demnach werden beim Zerfall von Trimethyl-1,2-dioxetan Quanten von etwa dieser Energie frei.

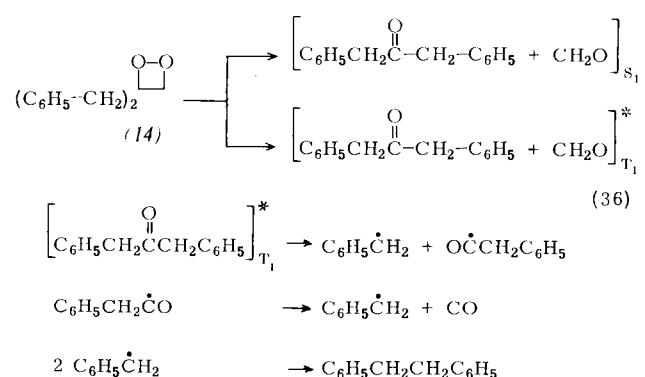
Bei der Dimerisierung von Acenaphthylen (13) mit Trimethyl-1,2-dioxetan (12) als chemischem Sensibilisator [Gl. (35)]^[4b] entstanden sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomere; ihr



Verhältnis weist darauf hin, daß angeregte Triplettzustände eine Rolle spielen. Erwartungsgemäß wird die Reaktion durch Cyclooctatetraen weitgehend unterdrückt.

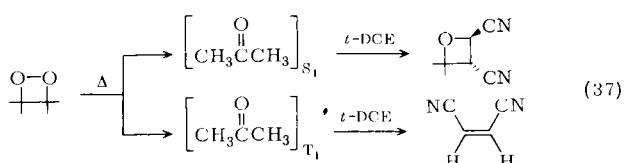
Die Nützlichkeit der Photochemie über chemisch erzeugte angeregte Zustände läßt sich durch folgende einfache Arbeitsvorschrift veranschaulichen: Eine Lösung von Dioxetan und Acenaphthylen wird etwa 10 Minuten mit Wasserdampf erhitzt; beim Abkühlen scheiden sich Kristalle des *trans*-Dimeren aus. Die scheinbare Quantenausbeute ist eine einfache Funktion der chemischen Ausbeute.

Außer bei der eben beschriebenen Reaktion wurde Trimethyl-1,2-dioxetan auch zur Sensibilisierung der Umwandlung von Santonin in Lumisanthonin verwendet (siehe Abschnitt 5.2). Richardson et al.^[92] zeigten, daß der thermische Zerfall von 3,3-Dibenzyl-1,2-dioxetan (14) Bibenzyl und Dibenzylketon in 2.2 % bzw. 88 % Ausbeute liefert. Bibenzyl bildet sich vermutlich aus Triplett-Dibenzylketon in einer Reaktion vom Typ I nach Norrish [Gl. (36)].

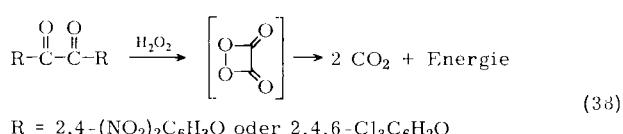


Bei einem weiteren interessanten Beispiel der Verwendung chemisch erzeugter angeregter Zustände „titrierten“ Turro und Lechtken^[62] die angeregten Zustände aus dem Zerfall von Tetramethyl-1,2-dioxetan mit Dicyanäthylen. Die Reaktion von angeregtem Singulett- und Triplett-Aceton mit *trans*-1,2-Dicyanäthylen (*t*-DCE) lieferte zwei Produkte [Gl. (37)]. Die Autoren berichteten auch, daß Tetramethyldioxetan die Umwandlung von *cis*-1,2-Diäthoxyäthylen in sein *trans*-Isomeres sensibilisiert und daß die Thermolyse des Dioxetans in Gegenwart von Norbornen Norbornen-Dimere liefert.

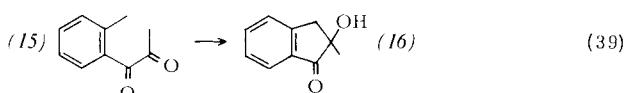
White und Wildes^[4d] verwendeten chemisch erzeugte angeregte Zustände und Methoden der Energieübertragung, um eine Chemilumineszenz hervorzurufen. Zur Sensibilisierung der Fluoreszenz von Lanthanoiden-chelaten in Lösung diente Tri-



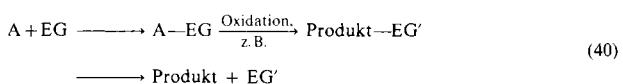
methyl-1,2-dioxetan. Bei Verwendung von 1,10-Phenanthrolin-tris[1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluor-1,3-butandionato]europium(III) als fluoreszierendem Acceptor erschienen mindestens 80% des emittierten Lichtes in einer 5 nm breiten Bande. Diese sehr schmalbandige Emission macht das System als chemische Quelle von „monochromatischem“ Licht geeignet, die darauf eingerichtet ist, eine bestimmte Zahl von Photonen abzugeben.



Güsten und Ullman^[93] betrieben „Photochemie ohne Licht“ mit Oxalsäure-Derivaten und Wasserstoffperoxid als Sensibilisatoren für die Reaktionen. Es wurde vermutet, daß die Reaktion zwischen den Oxalaten und Wasserstoffperoxid 1,2-Dioxetandion entstehen läßt, das dann zerfällt und angeregte Produkte liefert [Gl. (38)]^[47]. Die Autoren wandelten mit dieser Methode 1-(o-Tolyl)-1,2-propandion (15) in das bekannte Photoprodukt 2-Hydroxy-2-methyl-indanon (16) um [Gl. (39)]. Für die Reaktion wurde ein chemischer Wirkungsgrad der Sensibilisierung von 0.006 angegeben. Mit der geschilderten Methode wurden auch Phenanthrachinon und Äthylvinyläther in ihr bekanntes Photoaddukt umgewandelt und die Isomerisierung von *trans*-4-Methoxy-4'-nitrostilben zur *cis*-Form mit einem Wirkungsgrad von 0.045 sensibilisiert.



Alle geschilderten Beispiele für die Verwendung chemisch erzeugter angeregter Zustände benutzen die intermolekulare Energieübertragung. Wenn nur geringe Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer erwünscht sind, kann man es mit intramolekularer Energieübertragung versuchen. Man kann dieses Verfahren allgemein so darstellen: intramolekulare Energieübertragung von einem der bei der Chemilumineszenz verwendeten Energierzeuger (EG) auf das Acceptor-molekül (A), das durch eine schwache Bindung zeitweilig an den Energierzeuger gebunden ist [Gl. (40)]^[4a].



5.2. Biologische Anwendungsmöglichkeiten

Von einer großen Anzahl lebender Organismen ist bekannt, daß sie Moleküle in angeregten Elektronenzuständen produ-

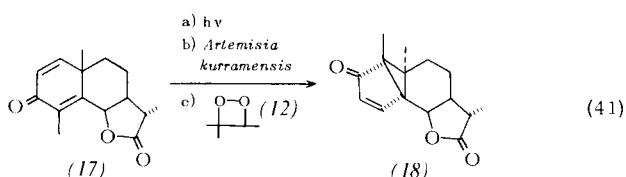
zieren^[94a]; zur Lichtemission aus diesen chemisch erzeugten angeregten Zuständen kommt es bei der Biolumineszenz von Organismen wie dem Leuchtkäfer (Abb. 2, Pfeil 1 und 3). Da chemisch erzeugte angeregte Zustände nicht nur Licht emittieren, sondern auch in „photochemische“ Reaktionen eintreten (Abschnitt 5.1), erscheint die Annahme vernünftig, daß beide Wege auch biochemisch erzeugten angeregten Zuständen offenstehen. Das heißt: chemisch erzeugte angeregte Zustände können in biologischen Systemen eine chemische Rolle spielen^[4c, 94b].

Es werden vermutlich biochemisch erzeugte angeregte Zustände gefunden werden, die in nicht photochemischen (Dunkel-) Reaktionen mitwirken, die bei oberflächlicher Betrachtung für photochemische Reaktionen gehalten werden. Für den überzeugenden Nachweis, daß es „Photobiologie ohne Licht“ gibt, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein: 1. Der Organismus sollte zwei oder mehr Verbindungen (A, B, ...) enthalten, die *in vitro* durch Licht ineinander übergeführt werden können ($\text{A} + \text{hv} \rightarrow \text{B}$). 2. Die Verbindungen A und B dürfen nicht durch Reaktionen der Grundzustände ineinander übergehen. 3. Der Organismus (oder das Enzymsystem) muß imstande sein, A ohne Licht in B umzuwandeln.

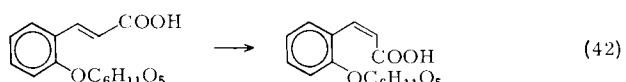
Da die Strenge der Bedingung 2 vom Stand der Wissenschaft abhängt und da Enzyme möglicherweise Reaktionen von Grund- und angeregten Zuständen katalysieren können, von denen der präparativ arbeitende Chemiker nichts weiß, sind noch weitere Bedingungen wünschenswert: z. B. sollten die Biosynthesewege von A und B bekannt sein, und die Umwandlung von A in B sollte mit isolierten Enzymsystemen vorgeführt werden können. Wir werden jetzt einen Überblick über unsere Vorarbeiten auf diesem Gebiet geben und Fälle aufzeigen, in denen die Teilnahme biochemisch erzeugter angeregter Zustände an biochemischen Umwandlungen möglich erscheint.

5.2.1. Einfache chemische Umwandlungen

Das erste Beispiel ist ein Paar von Verbindungen, die man in mehreren *Artemisia*-Arten findet^[95, 96]: das Sesquiterpen-Lacton Santonin (17) und sein Photoisomeres Lumisantonin (18) [Gl. (41)], das durch Lichteinwirkung auf (17) leicht darzustellen ist. White und Wei^[4c] überführten kürzlich mit Hilfe chemisch erzeugter angeregter Zustände Santonin in einer Reaktion vom biogenetischen Typ in Lumisantonin.

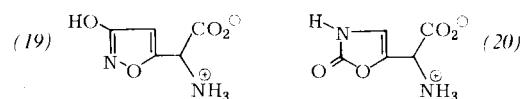


Die Reaktion wurde mit den bei der Thermolyse von Trimethylidioxetan (12) anfallenden angeregten Zuständen sensibilisiert [Gl. (41c)]. Untersucht man jedoch die *in-vivo*-Umsetzung in *Artemisia kurramensis*, dann findet man Hinweise darauf, daß mindestens ein Teil der Reaktion photochemisch abläuft^[97]. Überraschenderweise gibt es nur wenige Beispiele einfacher photobiologischer Umsetzungen von der Art der Santonin-Lumisantonin-Reaktion. Ein weiteres Beispiel wurde

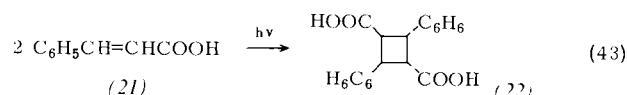


von Haskins, Gorz und Williams gut belegt; sie fanden, daß bei der Umwandlung von *trans*- in *cis*- β -D-Glucosyl-*o*-hydroxyimtsäure in *Melilotus alba* das Sonnenlicht eine Mittlerrolle spielt [Gl. (42)]^[98].

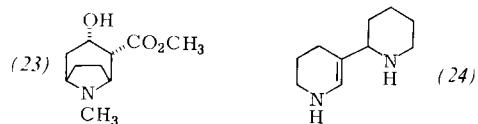
White und Wei^[4c] zählten mehrere andere Fälle auf, in denen aus derselben Art ein Naturprodukt und seine photochemischen Umwandlungsprodukte isoliert worden sind. Eugster et al.^[99] extrahierten sowohl Ibotensäure (19) als auch Muscazon (20) aus mehreren Arten der Pilzgattung *Amanita*. Ibotensäure kann in vitro photochemisch in Muscazon überführt werden; Eugster schätzte jedoch ab, daß das dem Pilz zur Verfügung stehende Licht für die Reaktion in vivo nicht ausreichen könnte. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Photoisomerisierung durch einen enzymatisch erzeugten angeregten Zustand sensibilisiert wird.



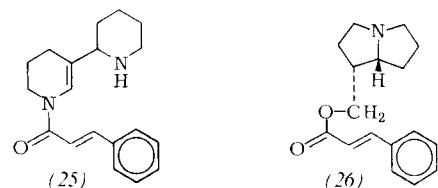
Die Biosynthese von Cyclobutanen ist ein weiterer biologischer Vorgang, bei dem möglicherweise chemisch erzeugte angeregte Zustände eine Rolle spielen. Cyclobutane können leicht durch photochemische Dimerisierung von Alkenen hergestellt werden [z. B. Gl. (43)]. Derivate der Zimtsäure (21) und der Truxillsäure (22) wurden aus mehreren Organismen isoliert.



Liebermann^[100] und Hesse^[101] isolierten unabhängig voneinander Truxillsäure und Truxinsäure aus sauren Hydrolysaten der Blätter von *Erythroxylon coca*. Die Dimeren liegen in der Pflanze als Truxillate und Truxinate von (-)-Ecgoninmethylester (23) vor. Aus derselben Pflanze wurde auch das Cinnamoyl-Monomere isoliert.



Ein weiteres in der Natur vorkommendes Alkaloid-Derivat der α -Truxillsäure (22) ist das aus *Adenocarpus*-Arten gewon- nene Santiaquin^[102]. Es ist das Diimid aus α -Truxillsäure und 1,4,5,6-Tetrahydroanabasin (24). Durch ¹⁴C-Markierung

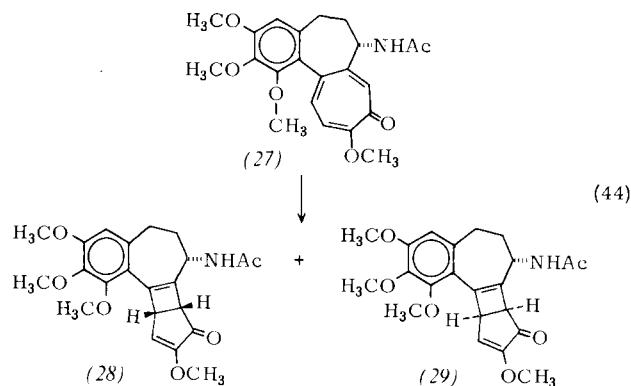


wurde kürzlich gezeigt, daß das Cinnamoyl-Monomere Orensin (25)^[*] in *Adenocarpus foliosus* ein Vorläufer von Santia-

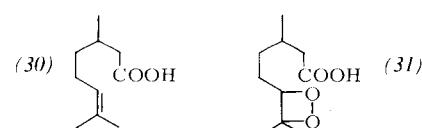
[*] In [103] wird die optisch aktive Form „adenocarpine“ genannt (Anm. d. Übers.).

guin ist^[103]. Desgleichen wurden Thesinin (26) und sein Dimeres Thesin, das einen Cyclobutanring enthält, aus *Thesium minkwitzianum* rein dargestellt^[104]. Das neueste Truxillsäure-Derivat, über das berichtet wurde, ist Gratissimin, der Dimethylester der α -Truxillsäure^[105]. Auch die Biosynthese anderer Cyclobutane, wie α - und β -Pinen sowie Caryophyllin, verläuft vielleicht über biochemisch erzeugte angeregte Zustände als Zwischenprodukte.

Eine weitere Reaktion, bei der möglicherweise biochemisch erzeugte angeregte Zustände mitwirken, ist die Umwandlung von Colchicin (27) in die Lumicolchicine (28) und (29) [Gl. (44)]. Colchicin sowie β - (28) und γ -Lumicolchicin (29) wurden aus *Colchicum autumnale*, der Herbstzeitlose, isoliert; Colchicin kann in vitro durch Belichtung in die Lumicolchicine überführt werden^[106].

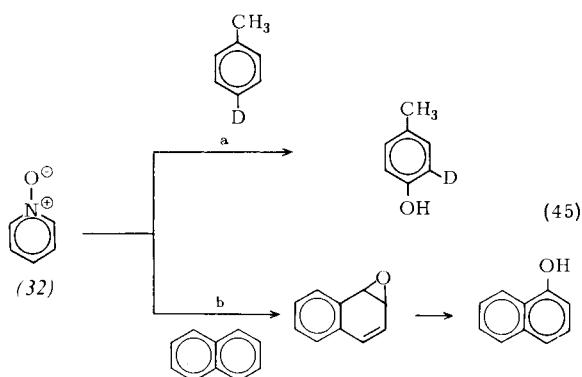


Lamola benutzte die angeregten Elektronenzustände aus der Zersetzung von Trimethylidioxetan (12) zur Dimerisierung von Pyrimidinbasen in der Desoxyribonucleinsäure (DNA) von *E. coli*^[107]. Die analoge photochemische Dimerisierung der Pyrimidinbasen zeichnet für den letalen Effekt von kurzwelligem UV-Licht auf Organismen verantwortlich^[108]. In diesem Zusammenhang ist es interessant, wenn auch enttäuschend, daß Trimethylidioxetan, 4-n-Butyl-3,3-dimethyl-dioxetan und das 1,2-Dioxetan-Derivat (31) des in der Natur vorkommenden Monoterpens Citronellsäure (30) in Tests auf mutagene Wirkung bei *Salmonella typhimurium*-Bakterien keine Aktivität zeigten^[109].

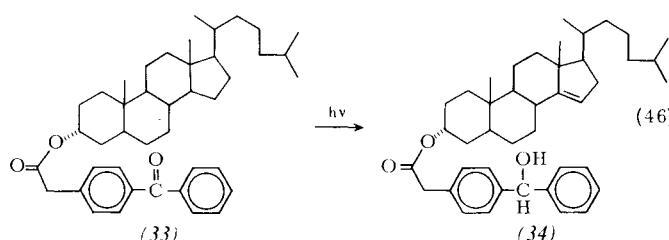


Es ist bekannt, daß Organismen photochemisch geschädigte DNA durch eine enzymkatalysierte lichtabhängige Monomerisierung der Pyrimidin-Dimeren mit Cyclobutanring ausheilen können. Cook^[110] studierte die phylogenetische Verbreitung des photoreaktivierenden Enzyms und fand, daß die Fähigkeit, Lichtschädigungen auszuheilen, auch in Nachttieren (z. B. dem adulten Landkrebs) und in Gewebe vorkommt, das gegen Einstrahlung von außen abgeschirmt ist (z. B. Opossumleber)^[111]. Daß photoreaktivierende Enzymaktivität in Gewebe auftritt, zu dem normalerweise kein Lichtzutritt möglich ist, weist darauf hin, daß die für die Monomerisierung benötigten angeregten Zustände chemisch erzeugt werden könnten. In diesem Zusammenhang blieben jedoch Versuche von Cook und von Setlow erfolglos, die Reparatur lichtgeschädigter DNA

im Dunkeln mit Zelleextrakten zu demonstrieren, von denen bekannt war, daß sie photoreaktivierende Aktivität enthielten^[111].



Vor kurzem entwarfen *Jerina, Boyd und Daly*^[112] ein photochemisches Modell für enzymatische Oxygenierungen. Sie meinten, eine photochemische Übertragung eines Sauerstoffatoms von Pyridin-N-oxid (32) sei ein Modell für enzymatische Oxygenierungen insofern, als sie die Merkmale der Hydroxylierung [Gl. (45), Weg a und b], NIH-Verschiebung^[*] (Weg a) und Epoxidierung (Weg b) aufweise. Eine theoretische Stütze für das photochemische Modell lieferten *Kumaki et al.*^[113]; sie fanden, daß die Stelle der enzymatischen Hydroxylierung aromatischer Verbindungen mit Parametern im Einklang ist, die für einen nucleophilen Angriff am ersten angeregten Elektronenzustand berechnet wurden. Möglicherweise sind am Prozeß *in vivo* biochemisch erzeugte angeregte Zustände beteiligt.

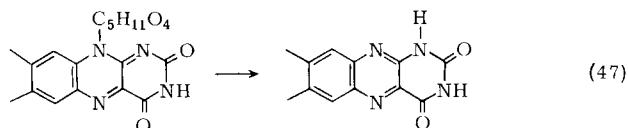


Breslow^[114] gab ein weiteres photochemisches Modell für einen biologischen Vorgang an. In der richtigen Orientierung kann Triplet-Benzophenon die Fähigkeit bestimmter Enzyme nachahmen, nicht aktivierte Methylengruppen zu oxidieren. Die Photolyse des Benzophenon-4-essigsäureesters von 3α-Cholestanol (33) beispielsweise führt zum 14-Alken [(34), Gl. (46)].

Andere Biosynthesen, bei denen vielleicht chemisch erzeugte angeregte Elektronenzustände vorkommen, sind^[4d]: 1. die biologische Entstehung von Lumichrom [Gl. (47)]; dieses gewinnt man *in vitro* durch Bestrahlung von Riboflavin^[115]; 2. die Biogenese von Vitamin D in Fischen. Im zweiten Fall reichen nach *Bills*^[116] weder das Sonnenlicht noch die aufgenommene Nahrung aus, um die Mengen von Vitamin D in Kabeljau oder Wels zu erklären. Ferner wurde darauf hingewiesen^[117], daß in der schwarzrückigen Flunder mehr

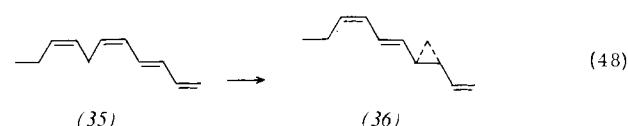
[*] Der Effekt, daß bei enzymatischen Sauerstoffübertragungen Substituenten an Benzolringen durch die eintretende Hydroxygruppe in eine Nachbarposition verdrängt werden, wurde von seinen Entdeckern nach ihrer Arbeitsstätte (National Institutes of Health) „NIH-shift“ genannt (Anm. d. Übers.).

Vitamin D vorhanden ist, als rein photochemisch durch alles von der Flunder absorbierte Licht gebildet werden könnte. In diesem Zusammenhang zeigten *Blondin, Kulkarni und Nes*^[118], daß man Vitamin D mit Hilfe von im Dunkeln inkubierten Fischleber-Homogenaten aus Dehydrocholesterin gewinnen kann^[118].



Vielleicht spielen chemisch erzeugte angeregte Zustände auch eine Rolle bei der Dunkel-Regeneration von Phytochrom, dem Pigment der biologischen Uhr, aus der fern im Roten absorbierenden Form^[119] sowie bei der Dunkel-Regeneration von 11-trans-Retinal aus der cis-Form beim Sehprozeß^[120]. Schließlich sollte auch die Photoaktivierung von Enzymen wie Urocanase unter dem Aspekt der Beteiligung biochemisch erzeugter angeregter Zustände überprüft werden^[121].

In zwei neueren Arbeiten wurde ausdrücklich das Vorkommen bestimmter chemisch erzeugter angeregter Zustände postuliert. *Pettus und Moore* meinten, biochemisch erzeugte angeregte Zustände könnten an der Biosynthese von Dictyopterin B (36) in *Dictyopteris*-Algen beteiligt sein [Gl. (48)]^[122]. Sie



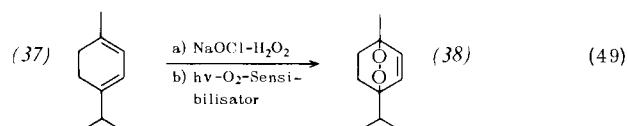
stellten fest, der Cyclopropanring von Dictyopterin B „könnte durch enzymatisch kontrollierte und photochemisch (mit oder ohne Licht) induzierte Di- π -Methan-Umlagerung einer zu (35) homologen Fettsäure gebildet werden“.

Buu-Hoï und Sung äußerten die Vermutung, daß bei der cancerogenen Aktivität mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe biochemisch erzeugte angeregte Elektronenzustände eine Rolle spielen^[123]. Es ist bekannt, daß sich aromatische Kohlenwasserstoffe unter photochemischen Bedingungen mit der DNA verbinden^[124]; darüber hinaus zeigten *Santamaria et al.*, daß Licht die cancerogene Aktivität von Benzpyren in Mäusen verstärkt^[125]. Was *Buu-Hoï* und *Sung* meinen, ist also, daß die cancerogenen Aromaten in ihre angeregten Elektronenzustände überführt werden und diese dann in der Zelle mit Substraten wie Proteinen oder DNA reagieren.

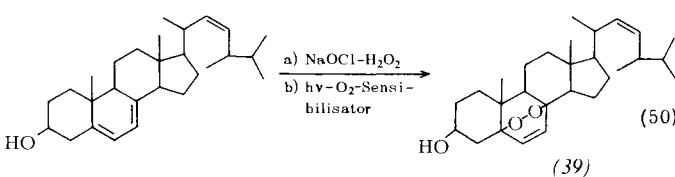
5.2.2. Singulett-Sauerstoff

Sauerstoff im angeregten Singulettzustand ist chemisch aus dem Superoxid-Ion^[126a] und aus Wasserstoffperoxid^[126b] (s. auch [16c]) dargestellt worden.

Bei der Oxidation von Wasserstoffperoxid mit Hypochlorit entsteht Singulett-Sauerstoff, der die gleichen Reaktionsprodukte liefert wie photochemisch hergestellter Singulett-Sauerstoff. Zum Beispiel gibt α -Terpinen (37) das Endoperoxid

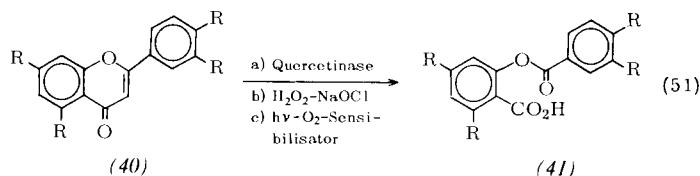


Ascaridol [(38), Gl. (49)] den Hauptbestandteil des *Chenopodium*-Öls^[127]. Ähnlich bildet sich das Endoperoxid von Ergosterin sowohl durch Photooxygenierung als auch durch Reak-

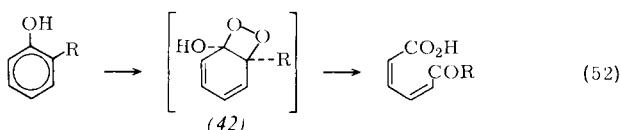


tion mit chemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff [Gl. (50)]^[126b]. Das Ergosterin-Endoperoxid (39) ist besonders interessant, weil es aus einem im Dunkeln gewachsenen Schimmelpilz isoliert worden ist^[128]; analoge Dehydrocholesterin-Endoperoxide wurden aus Säugetierleber gewonnen^[129].

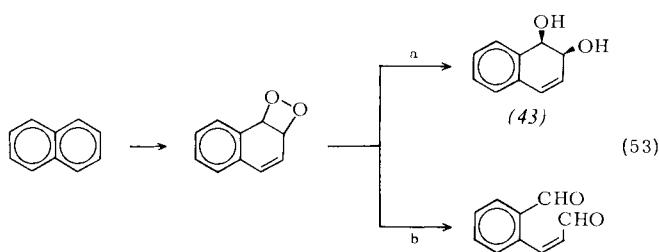
Matsuura et al.^[130] benutzten die Hypochlorit-Peroxid-Reaktion als Modell für die Dioxygenase Quercetinase, die das Flavon Quercetin (40) in die Säure (41) [Gl. (51)] überführt.



Singulett-Sauerstoff wurde auch mit der Spaltung aromatischer Kerne durch Dioxygenasen in Verbindung gebracht^[131]. Es wird angenommen, daß die Reaktion über ein Dioxetan-Zwischenprodukt [(42), Gl. (52)] verläuft^[131]. Analoge Dioxetan-Zwischenstufen wurden bei der Chemilumineszenz von



Polyacen-Endoperoxiden postuliert^[132]. Ein Hinweis auf das Vorkommen des Dioxetans als Zwischenprodukt in vivo besteht in der Isolierung und Identifizierung von *cis*-1,2-Dihydro-1,2-naphthalindiol (43) aus mehreren Bakterienstämmen^[133]. Man muß darauf hinweisen, daß der Zerfall des Dioxetans [Gl. (53), Weg b] nützliche angeregte Zustände erzeugen könn-



te. Ähnliche *cis*-Diole wie (43) ließen sich im mikrobiellen Benzol-^[134] und Benzoësäure-Stoffwechsel^[135] isolieren; entsprechende Dioxetane wurden als Vorläufer in Betracht gezogen.

Kürzlich beobachteten Allen et al. Chemilumineszenz an menschlichen neutrophilen Leukocyten während der Phagocytose^[136]. Sie nehmen an, die bakterizide Aktivität neutrophiler Leukocyten komme von chemisch erzeugtem Singulett-Sauer-

stoff. Überdies fand Chan singulettartige Oxygenierungsaktivität in Enzymsystemen^[137, 138]. Die Peroxidase des Meerrettichs wandelt 1,3-Diphenylisobenzofuran in *o*-Dibenzoylbenzol um; dieses Produkt wird auch bei der Photooxygenierung des Ausgangsstoffs erhalten^[137]. Desgleichen wurde über die Oxygenierung von 1,3-Dienen durch die Lipoxidase der Sojabohne berichtet^[138]. Andere Beispiele des Wirkens von Singulett-Sauerstoff in biologischen Systemen werden in Übersichtsarbeiten besprochen^[139].

5.2.3. Komplizierte Fälle

Es wäre interessant festzustellen, ob chemisch erzeugte angeregte Zustände dazu verwendet werden könnten, das für komplexe photobiologische Prozesse wie Photosynthese, Phototaxis, Photoperiodismus (z. B. Einwirkung auf die Zirbeldrüse) und die Sehprozesse benötigte Licht ganz oder teilweise zu ersetzen. In Vorversuchen gelang es uns nicht, die „lichtabhängige“ Chlorophyllsynthese in ohne Licht gewachsener *Euglena* mit Trimethyl-1,2-dioxetan und 4-n-Butyl-3,3-dimethyl-1,2-dioxetan zu starten^[140]. Ferner rief Trimethyl-1,2-dioxetan bei der Einwirkung auf eine Seite eines durch Lichtabschluß ausgebleichten Hafersämlings im Dunkeln keine „phototrope“ Reaktion hervor^[141].

Schließlich könnten Verbindungen wie die Dioxetane, die in elektronisch angeregte Zustände zerfallen, eine außergewöhnliche Arzneimittel-Wirkungsweise ermöglichen, da sie die inneren Organe, die dem Licht normalerweise unzugänglich sind, mit angeregten Zuständen versorgen können.

6. Schlußbetrachtung

Chemisch erzeugte angeregte Zustände können in guter Ausbeute hergestellt und dazu verwendet werden, „photochemische“ Reaktionen zu betreiben. Die Arbeitsweise kann von Nutzen sein, da sie einfach ist und einfache Gerätschaften ausreichen; aus den Ausbeuten können scheinbare Quantenausbeuten berechnet werden. Bei für Energieübertragungsversuche verwendeten difunktionellen Molekülen gibt nur die chemische Anregung die Gewißheit, daß anfangs die gesamte Anregungsenergie im Donorteil des Moleküls lokalisiert ist; dies kann von Bedeutung sein, wenn die Absorptionsspektren von Donor und Acceptor sich beträchtlich überlappen. Schließlich werden Untersuchungen an chemisch erzeugten angeregten Zuständen Kenntnisse liefern, die zur Entdeckung gleichartiger Phänomene in biologischen Systemen führen können^[1].

Wir danken dem U. S. Public Health Service für finanzielle Unterstützung (Grant 5R01 7868) und Dr. G. Cilento für einen Vorabdruck seines Übersichtsartikels^[1].

Eingegangen am 10. April 1973 [A 994]
Übersetzt von Dr. Gerhard Herzog, Regensburg

[*] Nachdem dieses Manuskript zur Veröffentlichung angenommen war, erfuhren wir, daß eine Übersicht mit dem Titel „Excited Electronic States in Dark Biological Reactions“ von G. Cilento in „Quarterly Reviews of Biophysics“ erscheinen wird.

[1] W. D. McElroy u. B. Glass: *Light and Life*. The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1961.

[2] H. H. Jaffé u. M. Orchin: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, New York 1962.

- [3] a) K. D. Gundermann: Chemilumineszenz Organischer Verbindungen. Springer, Berlin 1968; Angew. Chem. 77, 572 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 566 (1965); b) E. H. White u. D. F. Roswell, Accounts Chem. Res. 3, 54 (1970); c) F. McCapra, Pure Appl. Chem. 24, 611 (1970).
- [4] a) E. H. White, J. Wiecko u. D. F. Roswell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5194 (1969); b) E. H. White, J. Wiecko u. C. C. Wei, ibid. 92, 2167 (1970); c) E. H. White u. C. C. Wei, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 1219 (1970); d) P. D. Wildes u. E. H. White, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6286 (1971).
- [5] J. G. Calvert u. J. N. Pitts, Jr.: Photochemistry. Wiley, New York 1966; R. O. Kan: Organic Photochemistry. McGraw-Hill, New York 1966; N. J. Turro: Molecular Photochemistry. Benjamin, New York 1965.
- [6] R. Audubert, Trans. Faraday Soc. 35, 197 (1939).
- [7] S. G. Entelis, V. Ya. Shlyapintokh, O. N. Karpukhin u. O. V. Nesterov, Zh. Fiz. Khim. 34, 1651 (1960).
- [8] E. H. White, J. Chem. Educ. 34, 275 (1957).
- [9] Glühlampen haben eine Lichtausbeute von etwa 3% (siehe z.B. J. O. Kraehnbusch: Electrical Illumination. Wiley, New York 1947, S. 123).
- [10] H. H. Seliger u. W. D. McElroy, Biochem. Biophys. Res. Commun. 1, 21 (1959); Arch. Biochem. Biophys. 88, 136 (1960).
- [11] O. Shimomura u. F. H. Johnson, Photochem. Photobiol. 12, 291 (1970).
- [12] J. Lee, Biochemistry 11, 3350 (1972).
- [13] M. M. Rauhut, L. J. Bollyky, B. G. Roberts, M. Loy, R. H. Whitman, A. V. Iannotta, A. M. Semsel u. R. A. Clarke, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6515 (1967).
- [14] R. B. Brundrett, D. F. Roswell u. E. H. White, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7536 (1972).
- [15] a) C. C. Wei u. E. H. White, Tetrahedron Lett. 1971, 3559; b) die Werte sind für verschiedene Löschvorgänge korrigiert (T. Wilson u. A. P. Schaap, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4126 (1971); N. J. Turro u. P. Lechtken, ibid. 94, 2886 (1972); D. J. Freed u. L. R. Faulkner, ibid. 94, 4790 (1972).
- [16] a) R. C. Dougherty, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7187 (1972); b) J. A. Howard u. K. U. Ingold, ibid. 90, 1056 (1968); c) es sollte hier angemerkt werden, daß angeregte Singulettzustände des Sauerstoffmoleküls, das einen Triplett-Grundzustand hat, leicht durch eine Vielzahl nicht-radikalischer Reaktionen von Singulett-Reactionspartnern gebildet werden (A. C. Giese: Photophysiology. Academic Press, New York 1970, Bd. V, Kap. 2 und 3); d) die thermische Bildung von Charge-transfer-Komplexen im Triplettzustand wurde behauptet (siehe z.B. R. T. Keys u. W. R. Carper, J. Chem. Phys. 47, 3682 (1967)); es ist jedoch denkbar, daß die Beobachtungen auf stark reduzierende Verunreinigungen zurückzuführen sind.
- [17] a) B. A. Thrush, Chem. Brit. 2, 287 (1966); b) K. H. Becker u. K. D. Bayes, J. Chem. Phys. 45, 396 (1966); c) J. L. Gole u. R. N. Zare, ibid. 57, 5331 (1972).
- [18] P. N. Clough, S. E. Schwartz u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 317, 575 (1970).
- [19] M. C. Lin in M. J. Cormier, D. M. Hercules u. J. Lee: Chemiluminescence and Bioluminescence. Plenum Press, New York 1973, S. 61.
- [20] J. S. Arnold, R. J. Broune u. E. A. Ogryzlo, Photochem. Photobiol. 4, 963 (1965).
- [21] A. U. Khan u. M. Kasha, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1574 (1966).
- [22] R. B. Kurtz, Trans. N. Y. Acad. Sci. 16, 399 (1954).
- [23] F. Kaufman in M. J. Cormier, D. M. Hercules u. J. Lee: Chemiluminescence and Bioluminescence. Plenum Press, New York 1973, S. 83.
- [24] A. Fontijn, C. B. Meyer u. H. I. Schiff, J. Chem. Phys. 40, 64 (1964).
- [25] A. Fontijn u. J. Lee, J. Opt. Soc. Amer. 62, 1095 (1972).
- [26] F. Kaufman, J. Chem. Phys. 28, 352 (1958); P. Harteck, R. R. Reeves u. G. Mannella, ibid. 29, 1333 (1958).
- [27] A. Zweig, Advan. Photochem. 6, 425 (1968).
- [28] D. M. Hercules, Accounts Chem. Res. 2, 301 (1969).
- [29] R. E. Visco u. E. A. Chandross, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5350 (1964).
- [30] A. Weller u. K. Zachariasse in M. J. Cormier, D. M. Hercules u. J. Lee: Chemiluminescence and Bioluminescence. Plenum Press, New York 1973, S. 169, 181.
- [31] D. L. Maricle, A. Zweig, A. H. Maurer u. J. S. Brinen, Electrochim. Acta 13, 1209 (1968).
- [32] a) E. A. Chandross u. F. I. Sonntag, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1089 (1966); b) O. C. Zafiriou, unveröffentlicht.
- [33] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 43, 2654 (1965); 52, 2803 (1970); Electrochim. Acta 13, 995 (1968).
- [34] A. Zweig, A. K. Hoffmann, D. L. Maricle u. A. H. Maurer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 261 (1968).
- [35] D. J. Freed u. L. R. Faulkner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2097 (1971).
- [36] G. Briegleb, W. Herre, W. Jung u. H. Schuster, Z. Phys. Chem. N. F. 45, 229 (1965).
- [37] a) E. S. Pysh u. N. C. Yang, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2124 (1963); b) K. S. V. Santhanam u. A. J. Bard, ibid. 87, 139 (1965); c) A. Weller u. K. Zachariasse, J. Chem. Phys. 46, 4984 (1967); d) D. M. Hercules, R. C. Lansbury u. D. K. Roe, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4578 (1966); e) J. Chang, D. M. Hercules u. D. K. Roe, Electrochim. Acta 13, 1197 (1968); f) G. J. Hoytink, Discuss. Faraday Soc. 45, 14 (1968).
- [38] C. A. Parker u. C. G. Hatchard, J. Phys. Chem. 66, 2506 (1962).
- [39] A. Weller u. K. Zachariasse, Chem. Phys. Lett. 10, 197 (1971).
- [40] a) E. A. Chandross, J. W. Longworth u. R. E. Visco, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3259 (1965); b) E. A. Chandross u. F. I. Sonntag, ibid. 88, 1089 (1966).
- [41] D. M. Hercules in A. Weissberger u. B. W. Rossiter: Techniques of Chemistry. Bd. 1, Teil II B. Wiley-Interscience, New York 1971, S. 257–344.
- [42] D. L. Maricle u. A. Maurer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 188 (1967).
- [43] A. J. Bard, C. P. Keszhelyi, H. Tachikawa u. N. E. Tokel in M. J. Cormier, D. M. Hercules u. J. Lee: Chemiluminescence and Bioluminescence. Plenum Press, New York 1973, S. 193.
- [44] a) E. H. White u. M. J. C. Harding, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5686 (1964); b) E. H. White u. M. J. C. Harding, Photochem. Photobiol. 4, 1129 (1965).
- [45] F. McCapra u. Y. C. Chang, Chem. Commun. 1966, 522.
- [46] F. McCapra, D. G. Richardson u. Y. C. Chang, Photochem. Photobiol. 4, 1111 (1965).
- [47] M. M. Rauhut, Accounts Chem. Res. 2, 80 (1969).
- [48] a) W. H. Urry u. J. Sheetu, Photochem. Photobiol. 4, 1067 (1965); b) W. Carpenter u. E. M. Bens, Tetrahedron 26, 59 (1970).
- [49] E. H. White, E. Rapaport, H. H. Seliger u. T. A. Hopkins, Bioorganic Chem. 1, 92 (1971).
- [50] T. Goto u. Y. Kishi, Angew. Chem. 80, 417 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 407 (1968).
- [51] K. R. Kopecky u. C. Mumford, Can. J. Chem. 47, 709 (1969).
- [52] K. R. Kopecky, J. H. Van de Sande u. C. Mumford, Can. J. Chem. 46, 25 (1968).
- [53] a) P. D. Bartlett u. A. P. Schaap, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3223 (1970); b) P. D. Bartlett, G. D. Mendenhall u. A. P. Schaap, Ann. N. Y. Acad. Sci. 171, 79 (1970); c) A. P. Schaap, Tetrahedron Lett. 1971, 1757; d) T. Wilson u. A. P. Schaap, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4126 (1971).
- [54] S. Mazur u. C. S. Foote, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3225 (1970).
- [55] A. P. Schaap u. P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6055 (1970).
- [56] J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg u. W. Adam, Tetrahedron Lett. 1972, 169.
- [57] P. R. Story, E. A. Whited u. J. A. Alford, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2143 (1972).
- [58] a) H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 1088 (1925); b) P. S. Bailey, Chem. Rev. 58, 925 (1958).
- [59] N. C. Yang u. R. V. Carr, Tetrahedron Lett. 1972, 5143.
- [60] K. R. Kopecky, P. A. Lockwood, J. E. Filby u. R. W. Reid, Can. J. Chem. 51, 468 (1973); wir danken Prof. Kopecky für einen Vorabdruck dieser Arbeit. Wir könnten übrigens die Synthese des Dioxetans von Bifluorenylidien nach der Ozonmethode [59] nicht wiederholen.
- [61] a) W. Adam u. J.-C. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2894 (1972); b) W. Adam u. H.-C. Steinmetzer, Angew. Chem. 84, 590 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 540 (1972).
- [62] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2886 (1972).
- [63] W. H. Richardson, M. B. Yelvington u. H. E. O'Neal, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1619 (1972).
- [64] a) H. E. O'Neal u. W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6553 (1970); b) W. H. Richardson u. H. E. O'Neal, ibid. 94, 8665 (1972).
- [65] a) R. F. Borkman u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. 44, 945 (1966); b) J. C. D. Brand, J. Chem. Soc. 1956, 858.
- [66] H. E. O'Neal u. W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1828 (1971).
- [67] L. J. Bollyky, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3230 (1970).
- [68] F. McCapra, Chem. Commun. 1968, 155.
- [69] a) R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [70] a) D. R. Kearns u. A. U. Khan, Photochem. Photobiol. 10, 193 (1969); b) D. R. Kearns, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6554 (1969); c) Chem. Rev. 71, 395 (1971).
- [71] a) N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 95, 264 (1973); b) T. Wilson, M. E. Landis, A. L. Baumstark u. P. D. Bartlett, ibid. 95, 4765 (1973); c) P. D. Bartlett, A. L. Baumstark u. M. E. Landis, ibid. 95, 6486 (1973); d) N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan u. T. J. Katz, ibid. 95, 2035 (1973); e) P. Lechtken, A. Yekta u. N. J. Turro, ibid. 95, 3027 (1973); f) N. J. Turro, H.-C. Steinmetzer u. A. Yekta, ibid. 95, 6468 (1973).
- [72] M. Trautz, Z. Phys. Chem. 53, 1 (1905).

- [73] a) A. S. Davydov: Theory of Molecular Excitons. McGraw-Hill, New York 1962; b) V. L. Ermolaev, Sov. Phys. Usp. 6, 333 (1963).
- [74] F. Wilkinson, Advan. Photochem. 3, 241 (1964).
- [75] N. J. Turro, J. C. Dalton u. D. S. Weiss in O. L. Chapman: Organic Photochemistry. Vol. 2. Marcel Dekker, New York 1969, S. 1ff.
- [76] A. A. Lamola in P. A. Leermakers u. A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Bd. XIV. Interscience, New York 1969, S. 17ff.
- [77] a) D. L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953); b) M. Inokuti u. F. Hirayama, ibid. 43, 1978 (1965).
- [78] H. L. J. Bäckström u. K. Sandros, Acta Chem. Scand. 12, 823 (1958).
- [79] a) G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 781 (1962); b) K. Gollnick u. G. O. Schenck, Pure Appl. Chem. 9, 507 (1964); c) N. C. Yang, J. I. Cohen u. A. Shani, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3264 (1968); d) J. Saltiel, K. R. Neuberger u. M. Wrighton, ibid. 91, 3658 (1969); e) N. J. Turro u. P. A. Wriede, ibid. 92, 320 (1970).
- [80] a) J. Perrin, C. R. Acad. Sci. 184, 1097 (1927); b) T. Förster, Discuss. Faraday Soc. 27, 7 (1959); c) R. G. Bennett u. R. E. Kellogg, Progr. React. Kinet. 4, 215 (1967).
- [81] W. R. Ware, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4374 (1961).
- [82] a) M. M. Zwick u. H. Kuhn, Z. Naturforsch. 17 A, 411 (1962); b) K. H. Drexhage, M. M. Zwick u. H. Kuhn, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 62 (1963); H. Kuhn u. D. Möbius, Angew. Chem. 83, 672 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 620 (1971).
- [83] a) W. R. Ware, J. Phys. Chem. 66, 455 (1962); b) G. Porter u. F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. A 264, 1 (1961); c) V. L. Ermolaev u. E. B. Sveshnikova, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. 26, 29 (1962); d) R. G. Bennett, J. Chem. Phys. 41, 3048 (1964).
- [84] a) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt u. C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3197 (1964); b) G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer u. N. J. Turro, ibid. 86, 2532 (1964); G. S. Hammond u. R. S. Cole, ibid. 87, 3256 (1965).
- [85] E. F. Ullman u. N. Baumann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4158 (1968); 92, 5892 (1970).
- [86] a) G. A. Crosby, R. E. Whan u. R. M. Alire, J. Chem. Phys. 34, 743 (1961); b) M. L. Bhaumik u. M. A. El-Sayed, ibid. 42, 787 (1965).
- [87] a) O. Schnepp u. M. Levy, J. Amer. Chem. Soc. 84, 172 (1962); b) A. A. Lamola, P. A. Leermakers, G. W. Byers u. G. S. Hammond, ibid. 87, 2322 (1965); c) N. Filipescu u. J. M. Menter, J. Chem. Soc. B 1969, 616.
- [88] a) S. A. Latt, H. T. Cheung u. E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc. 87, 995 (1965); b) L. Stryer u. R. P. Haugland, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 58, 719 (1967); c) R. A. Keller u. L. J. Dolby, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2768 (1967); d) R. A. Keller, ibid. 90, 1940 (1968); e) J. R. DeMember u. N. Filipescu, ibid. 90, 6425 (1968).
- [89] D. O. Cowan u. A. A. Baum, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1153 (1971), und dort zit. Lit.
- [90] a) D. F. Roswell, V. Paul u. E. H. White, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4855 (1970); b) D. R. Roberts u. E. H. White, ibid. 92, 4861 (1970); c) kürzlich wurde über Energieübertragung in den biolumineszierenden Systemen von Coelenteraten berichtet (J. G. Morin u. J. W. Hastings, J. Cell Physiol. 77, 313 (1971)).
- [91] H. E. Zimmerman u. J. S. Swenton, J. Amer. Chem. Soc. 89, 906 (1967).
- [92] W. H. Richardson, F. C. Montgomery u. M. B. Yelvington, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9277 (1972).
- [93] H. Güsten u. E. F. Ullman, Chem. Commun. 1970, 28.
- [94] a) E. N. Harvey: Bioluminescence. Academic Press, New York 1952; b) mehrere Autoren haben darauf hingewiesen, daß angeregte Zustände in biologischen Systemen weit verbreitet sein könnten (A. Szent-Györgyi, Science 93, 609 (1941); R. H. Steele, Biochemistry 2, 529 (1963); G. Cilento, Photochem. Photobiol. 4, 1243 (1965); Th. Förster in M. Florkin u. E. H. Stotz: Comprehensive Biochemistry. Bd. 22. Elsevier, Amsterdam 1967, S. 61; in der letzten Literaturstelle werden angeregte Zustände von Charge-transfer-Komplexen behandelt). Die Autoren der drei zuletzt zitierten Arbeiten stellten auch Betrachtungen über die möglichen Rollen an, die chemisch erzeugte angeregte Zustände in biologischen Systemen spielen könnten.
- [95] I. Satoda, N. Yoshida u. E. Yoshii, Yakugaku Zasshi 79, 267 (1959).
- [96] I. Satoda, N. Yoshida u. E. Yoshii, Jap. Pat. 4127 (Nippon Shinyaku, Ltd.), 22. April 1960.
- [97] E. J. Breaux u. E. H. White, unveröffentlicht.
- [98] F. A. Haskins, L. G. Williams u. H. J. Gorz, Plant. Physiol. 39, 777 (1964).
- [99] C. H. Eugster, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 27, 261 (1969).
- [100] C. Liebermann u. O. Bergami, Ber. Deut. Chem. Ges. 22, 782 (1889).
- [101] O. Hesse, Liebigs Ann. Chem. 271, 180 (1892).
- [102] M. Rico, A. Vidal u. I. Ribas, An. Soc. Espan. Fis. Quim. 64 B, 613 (1968), und dort zit. Lit.
- [103] D. G. O'Donovan u. P. B. Creedon, J. Chem. Soc. C 1971, 1604.
- [104] A. P. Arendaruk, N. F. Proskurnina u. R. A. Konovalova, J. Gen. Chem. USSR 30, 693 (1960).
- [105] M. Qudrat-i-Khuda, M. E. Ali u. L. A. M. Samsuzzaman, Sci. Res. (Dacca) II, 8 (1965).
- [106] F. Santavy, Biol. Listy 31, 246 (1951).
- [107] A. A. Lamola, Biochem. Biophys. Res. Commun. 43, 893 (1971).
- [108] R. B. Setlow, Progr. Nucl. Acid Res. Mol. Biol. 8, 257 (1968).
- [109] E. J. Breaux u. E. H. White, unveröffentlicht. Es wurden mehrere Stämme histidinabhängiger Mutanten verwendet. Wir danken Prof. Philip E. Hartman (Department of Biology, The Johns Hopkins University) für diese Messungen.
- [110] J. S. Cook, Photochem. Photobiol. 6, 97 (1967).
- [111] J. S. Cook in A. C. Giese: Photophysiology. Bd. V. Academic Press, New York 1970, S. 191.
- [112] D. M. Jerina, D. R. Boyd u. J. W. Daly, Tetrahedron Lett. 1970, 457.
- [113] K. Kumaki, S. Hata, K. Mizuno u. S. Tomioka, Chem. Pharm. Bull. 17, 1751 (1969).
- [114] R. Breslow, Chem. Soc. Rev. 1, 553 (1972).
- [115] E. C. Smith u. D. E. Metzler, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3285 (1963).
- [116] C. E. Bills, J. Biol. Chem. 72, 751 (1927).
- [117] K. B. Cumming, Ph. D. Dissertation, Department of Biology, Harvard University 1965.
- [118] G. A. Blondin, B. D. Kulkarni u. W. R. Nes, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2528 (1964).
- [119] S. B. Hendricks in A. C. Giese: Photophysiology. Bd. I. Academic Press, New York 1964, S. 305.
- [120] R. K. Clayton: Light and Living Matter. Bd. 2. McGraw-Hill, New York 1972, S. 113.
- [121] D. H. Hug u. D. Roth, Photochem. Photobiol. 16, 203 (1972).
- [122] J. A. Pettus, Jr. u. R. E. Moore, Chem. Commun. 1970, 1093.
- [123] N. P. Buu-Hoi u. S. S. Sung, Naturwissenschaften 57, 135 (1970).
- [124] P. O. P. Ts'o u. P. Lu, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 51, 272 (1964).
- [125] L. Santamaria, G. G. Giordano, M. Alfisi u. F. Cascione, Nature 210, 824 (1966).
- [126] a) E. A. Mayeda u. A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6223 (1973); b) C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando u. R. Higgins, ibid. 90, 975 (1968).
- [127] K. Gollnick, Advan. Photochem. 6, 1 (1968).
- [128] P. Wieland u. V. Prelog, Helv. Chim. Acta 30, 1028 (1947).
- [129] D. Dvornik, M. Kraml, J. Dubuc, M. Givner u. R. Gaudry, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3309 (1963).
- [130] T. Matsuura, H. Matsushima u. R. Nakashima, Tetrahedron 26, 435 (1970).
- [131] J. E. Baldwin, H. H. Basson u. H. Krauss, Jr., Chem. Commun. 1968, 984.
- [132] T. Wilson, Photochem. Photobiol. 10, 441 (1969).
- [133] D. M. Jerina, J. W. Daly, A. M. Jeffrey u. D. T. Gibson, Arch. Biochem. Biophys. 142, 394 (1971).
- [134] D. T. Gibson, G. E. Cardini, F. C. Maseles u. R. E. Kallio, Biochemistry 9, 1631 (1970).
- [135] A. M. Reiner, J. Bacteriol. 108, 89 (1971).
- [136] R. C. Allen, R. L. Stjernholm u. R. H. Steele, Biochem. Biophys. Res. Commun. 47, 679 (1972); s. auch K. Goda, J. Chu, T. Kimura u. A. P. Schaap, ibid. 52, 1300 (1973); J. Stauff u. J. Ostrowski, Z. Naturforsch. 22 B, 734 (1967).
- [137] H. W. S. Chan, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4632 (1971).
- [138] H. W. S. Chan, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2357 (1971).
- [139] a) I. R. Politzer, G. W. Griffin u. J. L. Laseter, Chem. Biol. Interactions 3, 73 (1971); b) T. Wilson u. J. W. Hastings in A. C. Giese: Photophysiology. Vol. V. Academic Press, New York 1970, S. 50.
- [140] R. B. Brundrett u. E. H. White, unveröffentlicht.
- [141] C. C. Wei u. E. H. White, unveröffentlicht.