

Die Anfänge der Organischen Photochemie

Von Heinz D. Roth*

Photochemische Reaktionen unter dem Einfluß von Sonnenlicht finden auf dem Planeten Erde sicherlich schon seit Milliarden von Jahren statt. Wie sind nun Wissenschaftler auf die Idee gekommen, daß die Wechselwirkung von Materie mit Licht nicht nur physikalische Phänomene erzeugen kann, sondern manchmal auch die chemische Beschaffenheit der Materie verändert? Sobald die Sonnenwärme als Energiequelle für Destillationen genutzt wurde, war die Entdeckung photochemischer Reaktionen nur noch eine Frage der Zeit. Man kann sich drei Arten von Veränderungen vorstellen, die das Interesse eines Chemikers erweckt haben könnten: Farbänderungen, die Entwicklung von Gasblasen (zum Beispiel von Sauerstoff bei der Photosynthese) und die Ausscheidung eines Photoproduktes, das weniger löslich ist als die Ausgangsverbindung. Kaum vorhersehbar war dagegen die Beobachtung, daß Sonnenlicht Santoninkristalle zerspringen läßt, weil Santonin und sein Photoprodukt unterschiedliche Kristallgitter haben. – Im Laufe des achtzehnten und neunzehnten Jahrhunderts wurde eine Fülle unterschiedlichster photochemischer Reaktionen entdeckt, einige zufällig, andere als Ergebnis sorgfältig geplanter Versuche. Aber erst mit dem Anbruch des zwanzigsten Jahrhunderts war die Zeit schließlich reif für großangelegte, systematische Untersuchungen, die die Photochemie als ein wichtiges Teilgebiet der Chemie etablierten.

1. Einleitung

Photoreaktionen auf unserem Planeten sind bedeutend älter als das Leben. Durch Sonnenlicht induzierte photochemische Reaktionen haben sicherlich begonnen, sobald sich der Staub nach der Accretionsphase gesetzt hatte^[1]. Die Atmosphäre der jungen Erde war höchstwahrscheinlich sauerstoff-frei. Sie könnte vor allem aus Kohlenwasserstoffen und Cyankohlenstoffverbindungen bestanden haben, wie heute die Atmosphäre von Titan, dem größten Saturnmond^[2, 3]. Zusätzlich (oder stattdessen) könnte sie auch größere Mengen Wasser und Kohlendioxid enthalten haben, das heute auf unseren Nachbarplaneten Mars und Venus zu finden ist^[4].

Die Erdatmosphäre war der Bestrahlung einer jungen Sonne ausgesetzt, deren Spektrum höchstwahrscheinlich ganz anders als das heutige Sonnenspektrum war, mit tausendfach höherem UV-Anteil^[1]. Innerhalb der ersten Milliarde Jahre begannen die Pflanzen, Sauerstoff zu produzieren und die heutige Atmosphäre aufzubauen^[5, 6]. Gleichzeitig schufen sie die Grundlagen für die scheinbar unerschöpflichen Energiereserven und bildeten Nahrung für höhere Lebensformen. Durch Photolyse von Sauerstoff in der Stratosphäre entstand die schützende Ozonschicht, welche Mensch und Tier vor dem schädlichen Teil des Sonnenspektrums schützt^[7, 8].

Als der *homo sapiens* im Lauf von Jahrtausenden langsam sein Haarkleid ablegte, konnte das Sonnenlicht benachbarte Thymineinheiten der menschlichen Desoxyribonucleinsäure dimerisieren und andere Schadreaktionen verursachen, die zu Hautkrebs führten^[9]. Als Antwort entwickelte der menschliche Körper neben anderen Reparaturmechanismen die Photoreaktivierung^[9]. Alle diese Reaktionen gehen seit Urzeiten unbeachtet und ohne menschliches Zutun vonstatten.

Wie sind nun Wissenschaftler zuerst auf die Idee gekommen, daß die Wechselwirkung von Materie mit (Sonnen-)Licht nicht nur physikalische Erscheinungen hervorrufen kann wie Schatten, Absorption, Reflektion, Refraktion, sondern auch zu chemischen Veränderungen führen könnte? Welche Arten von Veränderungen wären einem Chemiker aufgefallen, für den die chemische Zusammensetzung und die Erscheinungsform charakteristische Merkmale einer chemischen Substanz waren, dem der Begriff der „chemischen Struktur“ aber unbekannt war?

Viele Veränderungen im Aussehen oder im Verhalten von Materialien wurden tatsächlich beobachtet: die Bleichwirkung, die bei der Fabrikation von Fasern genutzt wurde, sich aber als schädlich für feine gefärbte Tüche erwies; eine (fragwürdige) konservierende Wirkung auf Ölgemälde^[10]; das Kreiden (Brüchigwerden) von Außenanstrichen; der schädliche Einfluß auf Bier^[11]; das Unwirksamwerden von Schießbaumwolle^[12].

Abgesehen von diesen Veränderungen, die praktische Bedeutung haben, kann man sich drei Arten von Veränderungen vorstellen, die das Interesse eines Laborchemikers wecken könnten: Farbänderungen, entweder zeitlich begrenzt (Photochromie) oder permanent; die Gasentwicklung in einer Flüssigkeit; die Ausscheidung eines Photoproduktes, das weniger löslich ist als das Ausgangsmaterial.

Es erscheint durchaus glaubwürdig, daß die Farbänderung eines photochromen Farbstoffes als erste photochemische Reaktion beobachtet wurde. In der Tat ist behauptet worden^[13], daß *Alexander der Große* eine solche Reaktion benutzt habe, um den Angriff seiner Truppen zu koordinieren; diese Anwendung der Photochemie soll den Ausgang seiner Schlachten wesentlich beeinflußt haben. Die mazedonischen Krieger sollen an ihren Handgelenken Stoffbänder getragen haben, die mit einem photochromen Farbstoff imprägniert waren. Eine vom Sonnenlicht hervorgerufene Farbänderung könnte dann den Zeitpunkt des Angriffs signalisiert haben. Man hat diese Erfindung „Alexander's Rag Time Band“ genannt^[13]. Leider sind wissenschaftliche Belege über die chemische Zusammensetzung nicht erhalten

[*] Prof. Dr. H. D. Roth
Department of Chemistry, Wright Rieman Laboratories
Rutgers University
New Brunswick, NJ 08903 (USA)

geblieben^[*]; die Photochromie ist erst 1876 wiederentdeckt worden^[14].

Versuche, die Sonnenenergie zu nutzen, sind sicher mehrere tausend Jahre alt, obwohl das Schicksal *Phaethons* anzudeuten scheint, daß der Menschheit die Verwirklichung dieses Traums nicht beschieden ist^[**]. Der verderbenbringende Brennspiegel des *Archimedes* (Abb. 1) ist vielleicht die bekannteste der frühen Anwendungen. Bescheidenere Apparate für Laboratoriumsversuche oder Freiluftexperimente waren schon 1599 in Gebrauch. *Conrad Gesner* zum Beispiel schildert in seiner Monographie „*The Practise of the New and Old Phisicke*“, wie man mit Hilfe der Sonnenenergie destillieren kann^[15]. Ungefähr fünfzig Jahre später beschrieb *John French* zwei Apparaturen, mit denen man gei-

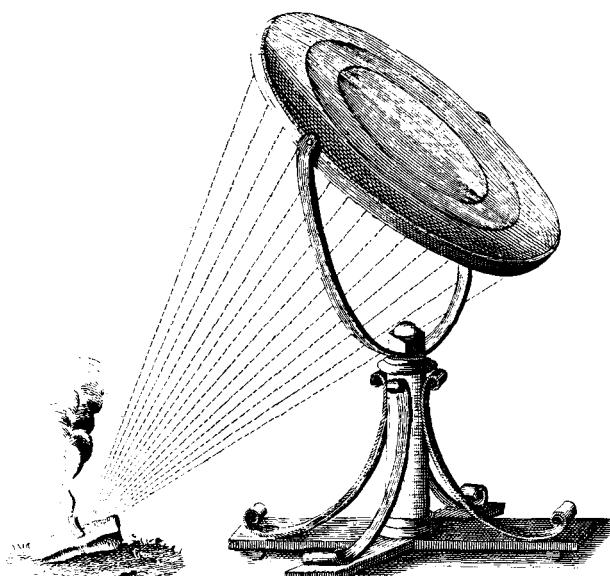
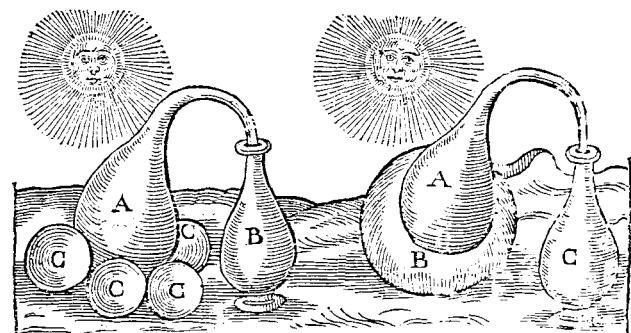


Abb. 1. Der Brennspiegel des *Archimedes* aus der „*Encyclopedie*“, Scot, Philadelphia.

[*] Diese Behauptung könnte allerdings auch nur die Ausgeburt eines Wortspiels sein, das auf die populäre Komposition *Irving Berlins* (geboren 1888) anspielt.

[**] *Phaethon*, Sohn des Gottes *Helios* und der Nymphe *Clymene*, versuchte den goldenen Wagen seines Vaters zu lenken, konnte jedoch seine feurigen Rosse nicht bändigen. Der Wagen stürzte zur Erde hinab, verbrannte das Oeta-Gebirge und trocknete die libysche Wüste. Das gesamte Weltall wäre in Flammen aufgegangen, hätte *Zeus* nicht *Phaethon* mit einem Blitzstrahl niedergestreckt.

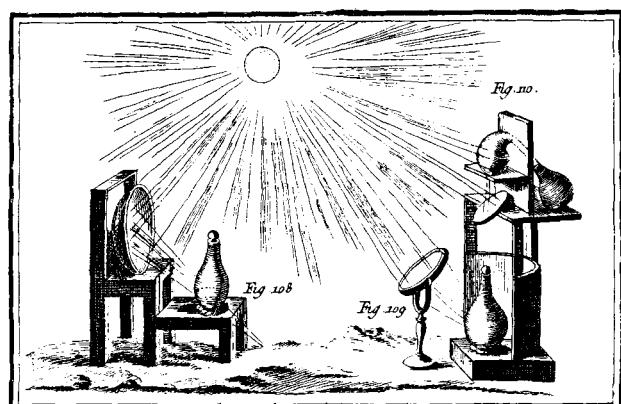


A, Shows the Retort.
B, The Receiver.
C, The Crystal Bowls...
A, Shows the Retort.
B, The Marble or Iron Mortar.
C, The Receiver.

Abb. 2. Zwei Apparaturen von *John French* „to rectify spirits“ [16].

stige Getränke „rektificiren“ konnte (Abb. 2). Wesentlich an diesen Apparaturen sind Glas-, Marmor- oder Gußeisenkugeln zur Speicherung der Sonnenenergie^[16].

Weitere fünfzig Jahre später beschrieb *Libavius* in seinem berühmten Werk „*Alchymia*“ mehrere Methoden für die Fokussierung von Sonnenlicht auf eine bestimmte Fläche (Abb. 3). Die Verwendung von Hohlspiegeln und Linsen



108. Distillation ou digestion au soleil par réflexion.
Libav.
109. Distillation ou digestion par réfraction. Libav.
110. Distillation au soleil par réflexion pour une cor-
nue. Libav.

Abb. 3. Sonnenbeheizte Destillationsapparaturen nach *Libavius* [17]. („108. Destillation oder Umsetzung durch reflektiertes Sonnenlicht. 109. Destillation oder Umsetzung durch fokussiertes Sonnenlicht. 110. Destillation aus einer Retorte durch reflektiertes Sonnenlicht.“).



Heinz D. Roth wurde 1936 in Rheinhausen am Niederrhein geboren, studierte an den Universitäten Karlsruhe und Köln und promovierte bei E. Vogel in Köln mit einer Arbeit über 1,6-Methano[10]annulen. Nach zwei Jahren als Postdoktorand bei W. von E. Doering an der Yale University (New Haven, CT) trat er in die Forschungsabteilung der (AT&T) Bell Laboratories in Murray Hill, NJ, ein. Er interessiert sich für Reaktionsmechanismen, besonders für Struktur und Reaktivität kurzlebiger Radikalkationen und Carbene, für Elektronen-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen und photoinduzierten Elektronentransfer sowie für die Anwendung dynamischer Methoden der Kern- und Elektronenspinresonanz, vor allem der chemisch induzierten magnetischen Polarisation. Seit 1988 ist er Professor für Organische Chemie an der Rutgers University in New Brunswick, NJ. Neben seinen wissenschaftlichen Hauptinteressen befaßt er sich mit der Geschichte der Naturwissenschaften und mit der Kartographie des 16. bis 18. Jahrhunderts.

deutet darauf hin, daß der Autor mit einigen Prinzipien der Optik vertraut war^[17]. Alle bisher erwähnten Anwendungsverfahren nutzten nur die Wärmekomponente der Sonnenenergie. Die chemischen Veränderungen bei diesen Experimenten beschränkten sich auf Verbrennungen beim Überstreiten des Flammpunktes.

2. Joseph Priestley – Photochemie im achtzehnten Jahrhundert

In einer Apparatur, die einer von *Libavius* beschriebenen ähnlich war, beobachtete Priestley erstmals eine relativ einfache chemische Reaktion. Im Zusammenhang mit seinen Versuchen über „different kinds of air“ benutzte er eine Linse mit zwölf Zoll Durchmesser, um Sonnenlicht auf eine Quecksilberprobe in einem geschlossenen Gefäß zu fokussieren (Abb. 4)^[18]. Er beobachtete, daß sich das Quecksilber

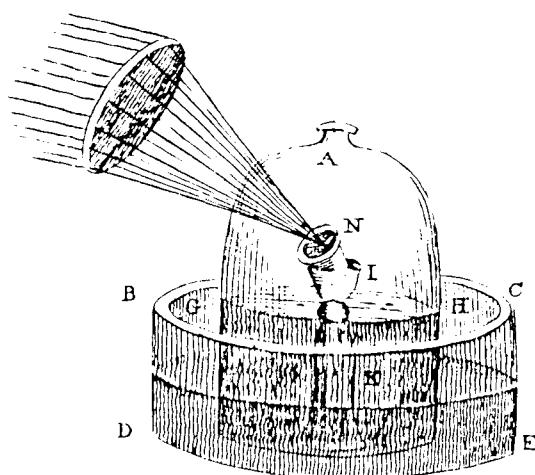


Abb. 4. Priestley [18] zugeschriebene Apparatur für die Oxidation von Metallen. Das Metall befindet sich in einem Porzellantiegel N auf dem Sockel IK unter einer Glasglocke A in einem mit Wasser gefüllten Bassin BCDE; die Luft wird mit einem Siphon entfernt, bis das Wasser auf das Niveau GH steigt; schließlich wird Sonnenlicht mit einem Brennglas auf das Metall fokussiert.

unter Gewichtszunahme in eine feste, rote Verbindung umwandelte, wobei gleichzeitig das Luftvolumen abnahm. Dieses bahnbrechende Experiment interpretierte *Lavoisier* korrekt als eine Vereinigung des Quecksilbers mit Sauerstoff, also als eine Oxidation^[18]. Natürlich ist dies eine thermische und keine photochemische Reaktion.

Es gelang Priestley aber auch, wenigstens zwei echte Photoreaktionen auf zwei sehr verschiedenen Gebieten zu beobachten: anorganische Chemie und Photosynthese. Er setzte teilweise gefüllte Ampullen mit „spirit of nitre“^[*] dem Sonnenlicht aus und beobachtete, daß die Flüssigkeit sich rötlich färbte^[20]. In späteren Versuchen schloß er aus, daß es sich um eine thermische Reaktion handelte und bewies, daß sich die rötliche Substanz^[**] in der Gasphase bildet und dann in der Flüssigkeit löst. „Being now satisfied that it was the action of light upon the vapour of spirit of nitre that gave it colour, I amused myself with throwing a strong light, by means of a lens, into the upper part of a phial, the lower part of which contained colourless spirit of nitre“^[20].

[*] Salpetersäure.

[**] Stickstoffdioxid.

Nach der ursprünglichen Beobachtung waren diese Versuche sorgfältig geplant und ausgeführt. Die Reaktion muß als erste Photoreaktion in der Gasphase im Laboratorium angesehen werden. Allerdings müssen wir uns für diese Zuordnung bei Priestley entschuldigen, denn er verwarf den Begriff „Gas“, den der ältere (*J. B.*) van Helmont (1577–1644) eingeführt hatte, als unnötig^[21a].

Priestley (Abb. 5) war auch der erste, der einige Tatsachen über die Photosynthese erarbeitete. Nach seinen eigenen



Abb. 5. Joseph Priestley (1733–1800), Gravierung von G. Hall. Nach einem Gemälde von Gilbert Stewart. C. Knight, London.

Worten hatte er „fully ascertained the influence of light in the production of dephlogisticated air^[*] in water by means of a green substance“. Zuerst hatte er die Gasentwicklung durch eine Photoreaktion des Wassers erklärt. Später allerdings bemerkte er eine grüne Substanz, und ein Kollege erkannte darin unter dem Mikroskop winzige Pflänzchen^[21b].

Priestleys Ergebnisse kamen schon bald *Jan Ingenhousz* zur Kenntnis, einem holländischen Arzt, der in England und Österreich praktizierte. Er führte eigene Versuche aus, in denen er feststellte, daß die Belichtung von Pflanzen „Luft verbesserte“. Er folgerte, daß es sich bei Priestleys grüner Substanz um Pflanzen handeln müsse^[22]. *Nicholas Theodore de Saussure* (1767–1845) brachte das Problem 1804 zu einem vorläufigen Abschluß. Er zog Pflanzen in geschlossenen Apparaturen, die es ihm ermöglichten, Veränderungen des Gasgemisches quantitativ zu verfolgen. Demnach verbrauchen Pflanzen unter dem Einfluß von Licht Wasser und Kohlendioxid und erzeugen Sauerstoff^[23].

Zum Abschluß dieser kurzen Zusammenfassung über Priestleys Beitrag zur Photochemie ist es interessant, seine Anschaug über die Natur des Lichts mit denen seines französischen Zeitgenossen *Lavoisier* zu vergleichen. Priestley sah Licht als „chemical principle“ und als „important agent in the system of nature“, räumte aber ein, daß „its effects ... are as yet but little known“^[21b]. Dagegen sah *Lavoisier* Wärme und Licht als Agentien, die sich mit chemischen Substanzen unter Volumenvergrößerung verbinden.

Über das schwerer faßbare der beiden „Agentien“ schrieb er: „The combinations of light, and its mode of acting upon

[*] Sauerstoff.

different bodies are still less known ... it appears to have great affinity with oxygen ...“. Ohne Zweifel muß *Lavoisier* zugestanden werden, daß er viele chemische Konzepte formuliert hat, doch blieb ihm angesichts der wenigen bekannten Tatsachen der Zugang zur Natur des Lichts noch verschlossen. Seine ausdrucksstarkste Aussage über das Licht ist philosophischer Natur: „By means of light, the benevolence of the Deity has filled the earth with organization, sensation and intelligence. The fable of Prometheus might perhaps be considered as giving a hint of this philosophical truth even to the ancient“^[24] [*].

3. J. W. Döbereiner und die lichtinduzierte Reduktion von Metall-Ionen

Ein interessantes photochemisches Experiment wurde von *Döbereiner* ausgeführt. Das *Pharmaceutische Central Blatt* (später *Chemisches Zentralblatt*) vom August 1831 enthält eine Zusammenfassung, die wie folgt beginnt: „Prof. Döbereiner, dem die Chemie schon so viele interessante Tatsachen verdankt, theilt folgende bemerkenswerte Beobachtungen über die chemische Wirkung des Lichts mit.“ *Döbereiner* setzte eine wäßrige Lösung, die Oxalsäure und Eisen(III)-oxid enthielt, dem Sonnenlicht aus. Er beobachtete, daß sich viele kleine Gasbläschen entwickelten, die er als Kohlendioxid identifizierte, und daß sich ein basisches Eisen(II)-oxid, der Humboldt, als fester Niederschlag abschied^[25]. Entsprechend angepaßt bildet diese Reaktion die Basis der Ferrioxalat-Aktinometrie^[26, 27].

Döbereiner konnte Platin-, Silber- und Iridiumsalze in ähnlicher Weise reduzieren und prüfte in jedem Fall die Möglichkeit einer Dunkelreaktion. Es war ihm jedoch nicht beschieden, die erste Photoreaktion einer Rutheniumverbindung zu beobachten, denn das Element Ruthenium, von dem wir heute so viele photochemische Reaktionen kennen, wurde erst 1844 entdeckt.

Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) war Professor in Jena und gehörte zu *Goethes* Freundeskreis. Seine Beschreibung der Photoreaktionen als „Chemische Thätigkeit“ läßt ja auch *Goethes* Einfluß recht klar erkennen. Er hat auf mehreren chemischen Gebieten bedeutende Beiträge geleistet: So entwickelte er ein pneumatisches Feuerzeug, untersuchte die Oxidation von Schwefeldioxid und Alkohol mit „Platinschwarz“ und schlug schon vor *Faraday* einfache galvanische Zellen für stöchiometrische Versuche vor. Sein wichtigster Beitrag zur Chemie war sein Versuch, die chemischen Elemente in „Triaden“ zu ordnen. Diese Überlegungen müssen als bahnbrechende Vorläufer der Arbeiten von *Mendeleev* und *Meyer* über das Periodensystem angesehen werden. Die Arbeit über die lichtinduzierte Reduktion von Metallsalzen durch Oxalsäure ist unseres Wissens *Döbereiners* einzige Exkursion in die Photochemie geblieben.

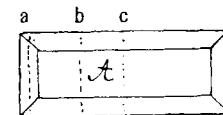
4. Die Photochemie von Santonin – *Trommsdorff, Sestini, Cannizzaro*

Die am längsten bekannte Lichtreaktion einer organischen Verbindung ist wohl die Umlagerung von Santonin,

einem wurteltreibenden Sesquiterpenlacton. Es kommt in den Blättern und Blüten mehrerer Pflanzen der Spezies *Artemisia* vor und ist das aktive Prinzip des levantinischen Wurmsamens, der in der Medizin breit angewendet wurde. Santonin wurde 1830 von *Kahler*^[28] und *Alms*^[29] isoliert, und schon 1834 berichtete *Hermann Trommsdorff* über die merkwürdige Beobachtung, daß Santonin sich unter der Einwirkung von Sonnenlicht gelb färbt und daß die Kristalle zerspringen^[30]. Einige Jahre später studierte *Heldt* diesen Vorgang unter dem Mikroskop und konnte die Spaltungsrichtungen bestimmen (Abb. 6)^[31]. Diese Studien sind der Anfang der Festkörper-Photochemie.

Die Santoninkristalle zerspringen zuerst nach Schnitten, welche normal auf die Längenaxe zugehen; die zugeschrägten Endflächen werden gleichfalls durch Schnitte abgetrennt, welche die Längenaxe rechtwinklig schneiden. Die Schnittflächen sind keine Ebenen, sie haben sehr unregelmäßige Begrenzungen.

Ist A die Oberansicht eines Krystals, so zeigen die Linien a, b, c die Richtung der Spaltungsflächen an.



Die abgelösten Stücke zerfallen dann weiter in kleinere, an welchen eine regelmäßige Form nicht mehr erkennbar ist.

Abb. 6. Das Zerspringen von Santoninkristallen bei der Bestrahlung, nach *Heldt* [31].

Trommsdorff stammte aus einer bekannten Apothekerfamilie. Sein Vater (*Johann Bartholomäus*) war Herausgeber der *Annalen der Pharmacie*, aus der später *Justus Liebigs Annalen der Chemie* entstanden. Als Apotheker standen *Trommsdorff* beliebige Mengen von Santonin oder wenigstens von levantinischen Wurmsamen zu Verfügung, und er besaß die Geschicklichkeit und die Ausrüstung, die für sorgfältige Experimente Voraussetzung waren.

In Anbetracht dieser Tatsachen ist es vielleicht nicht allzu überraschend, daß *Trommsdorff* sich für die Wellenlängenabhängigkeit der Santonin-Photoreaktion interessierte. Er untersuchte sie unter Verwendung eines Prismas und fand: „Das Santonin wird sowohl durch den unzerlegten, als durch den blauen und violetten Strahl gefärbt ...; ... der gelbe, grüne, und rothe bringen nicht die mindeste Veränderung hervor“^[30]. Diese Untersuchung war die erste Arbeit, die sich mit der Wellenlängenabhängigkeit einer organischen Photoreaktion befaßte, eine bemerkenswerte Leistung vor über 150 Jahren.

Seine Versuche, Santonin und dessen gelbes Photoprodukt zu charakterisieren, führten *Trommsdorff* zu der Annahme, daß sie „zwei isomere Modifikationen darstellen“^[30]. Ähnlich argumentierte auch *Heldt* aufgrund der Elementaranalysen: „Weisses und gelbes Santonin sind also, ihrer Zusammensetzung nach, identisch, ihrer molekularen Konstruktion nach verschieden“^[31]. Aber natürlich konnten diese Pioniere die Strukturen des Santonins oder des gelben Photoproduktes (siehe unten) noch nicht verstehen.

Ungefähr zwanzig Jahre nach *Heldts* Veröffentlichung begann ein italienischer Chemiker, Santonin, seine Struktur und seine Photochemie zu untersuchen^[32–36]. *Fausto Ales-*

[*] Aus der englischen Übersetzung zitiert [18] (die dem Autor zugänglich war).



Abb. 7. *Fausto Sestini* (1839–1904) während seiner Jahre in Pisa. Er war Direktor des Instituts für Agrarchemie und gründete ein Institut für Toxikologie. Seine dankbaren Studenten enthüllten 1911 eine Büste zur Erinnerung an ihn, welche heute noch in der Eingangshalle der Facultà Agraria steht. *Sestini* weckte *Cannizzaro*s und damit indirekt *Ciamician*s und *Silbers* Interesse an der Photochemie.

sandro Sestini (Abb. 7) war Lehrer in Forlì und wirkte als Präsident der Technischen Hochschule in Udine. 1872 wurde er zum Direktor der Agrikulturstation in Rom ernannt und gleichzeitig zum Generalinspektor für Technische Erziehung im italienischen Landwirtschaftsministerium. 1876 folgte er einem Ruf an die Universität Pisa als Professor und Direktor des Instituts für Agrarchemie. Später gründete er dort ein Institut für Toxikologie. Er war sehr produktiv und Autor vieler Publikationen, die sich hauptsächlich mit Agrarprodukten befassten.

Sestini bestrahlte Santonin in 65proz. alkoholischer Lösung und erhielt „Photosantonin,“ eine Verbindung, die er später als Diethylester erkannte. Der Ester ließ sich in eine Lactonsäure (Photosantonsäure) überführen, die auch direkt durch Bestrahlung von Santonin in 80proz. Essigsäure gewonnen werden konnte. Diese bahnbrechenden

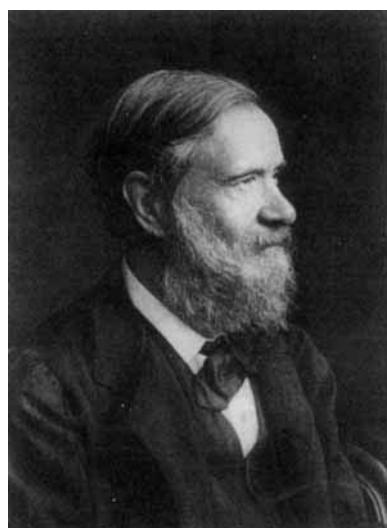
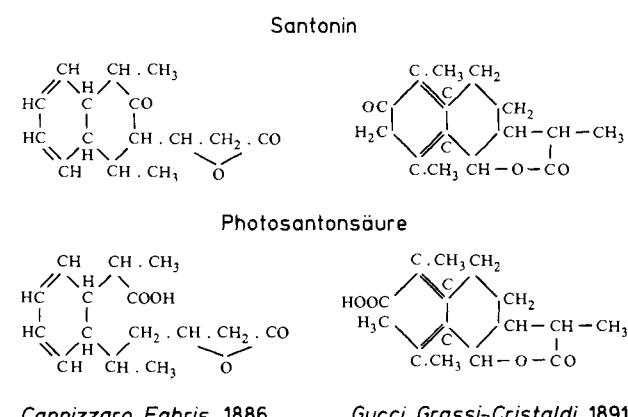


Abb. 8. *Stanislao Cannizzaro* (1826–1910), bekannt durch die nach ihm benannte basenkatalysierte Disproportionierung von Benzaldehyd und durch die elegante Darlegung der Molekulartheorie auf dem Karlsruher Congress 1860. Er arbeitete beinahe zwanzig Jahre über die Strukturen von Santonin und dessen Photoprodukten. In seinem Institut gewannen *Ciamician* und *Silber* erste Einblicke in die Photochemie.

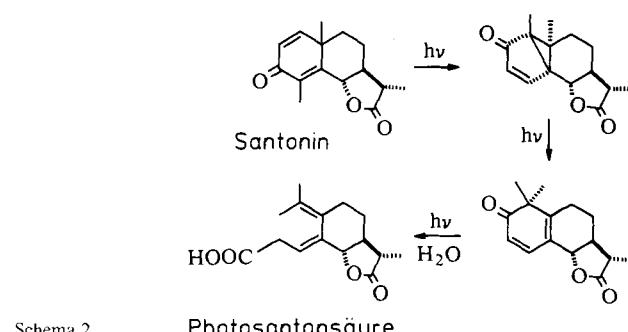
Untersuchungen gaben den entscheidenden Anstoß für die Entwicklung der Photochemie in Italien. Als *Sestini* nach Rom kam, lernte er dort *Cannizzaro* kennen und weckte dessen Interesse am Problem der Struktur von Santonin und dessen Photoprodukten. *Sestini* und *Cannizzaro* veröffentlichten eine gemeinsame Arbeit^[33] und befassten sich dann unabhängig voneinander mit dem Problem.

Cannizzaro (Abb. 8) und seine Mitarbeiter bestätigten die Bildung der Photosantonsäure und entdeckten ein weiteres Photoprodukt, die Isophotosantonsäure^[37–40]. Alle diese Verbindungen wurden durch ihre chemische Zusammensetzung, ihre Kristalleigenschaften^[41], ihre Löslichkeit, ihr optisches Drehvermögen^[42] und durch die Eigenschaften ihrer Salze charakterisiert^[35]. Anhand dieser Daten erkannte *Cannizzaro* die Beziehung zwischen Santonin und Naphthalin, doch gelang es ihm nicht, die genaue Position der Substituenten zu ermitteln^[43]. Die Schwierigkeit dieses Problems lässt sich an den Strukturen erkennen, die *Cannizzaro* und *Fabris* 1886^[40] und *Gucci* und *Grassi-Cristaldi* 1891^[44] vorschlugen (Schema 1).



Schema 1.

Abgesehen von dem ungewöhnlichen *trans*-Lactonring hatten *Gucci* et al. schon einen Großteil des Moleküls richtig zugeordnet und irrten sich nur in einem Fragment von fünf Kohlenstoffatomen. Dennoch wurde ihr Strukturvorschlag mit der gleichen Skepsis aufgenommen wie andere, weniger zutreffende Strukturen. Die organische Strukturchemie hatte einfach noch kein Niveau erreicht, das eine eindeutige Strukturzuordnung ermöglicht hätte. Die strukturellen und stereochemischen Probleme des Santonins und die merkwürdige Natur seiner Photoprodukte sollten noch lange ein Rätsel bleiben. Die Struktur der Photosantonsäure wurde erst 1958 aufgeklärt^[45, 46], und ihre Vorstufen wurden erst 1963 erkannt (Schema 2)^[47, 48].



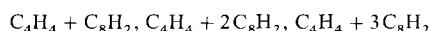
Schema 2.

Während der zwanzig Jahre, die *Cannizzaro* der Untersuchung des Santonins widmete, erkannte er jederzeit an, daß *Sestini* die Photosantonsäure entdeckt hatte. *Sestini* seinerseits betonte stets seine Priorität^[34]. *Sestini*s Bedeutung für die Photochemie kann kaum überschätzt werden. Ihm ist es zu verdanken, daß *Cannizzaro* den Weg zur Photochemie fand; *Cannizzaro* führte dann *Ciamician* und *Silber* in diese Wissenschaft ein.

5. Frühe Photodimerisierungen – Beiträge von *Fritzsche* und *Liebermann*

Lichtinduzierte Dimerisierungen sind die besten Beispiele für Photoreaktionen, die sich zuerst durch Abscheidung schwerer löslicher Produkte bemerkbar machen. Die Dimerisierung von Anthracen, die *Fritzsche* 1867 in Petersburg beobachtete, war das erste Beispiel für eine solche Reaktion im Laboratorium.

Carl Julius (in der russischen Literatur *Yulii Fedorovich*) *Fritzsche* (1808–1871) war ein Schüler *Mitscherlichs* und wirkte von 1834 bis 1869 in Petersburg. Er arbeitete hauptsächlich über organisch-chemische Probleme; zum Beispiel erkannte er Anilin als Abbauprodukt von Indigo, beschrieb aber auch die graue Modifikation des Zinns (Zinnpest). Ebenso gebührt ihm Anerkennung für seine Arbeiten über Donor-Acceptor-Komplexe: Schon 1857 beobachtete er 1:1-Molekülkomplexe von Pikrinsäure mit Benzol, Naphthalin und Anthracen^[49, 50]. Es ist bemerkenswert, daß *Fritzsche* diese Kohlenwasserstoffe schon als homologe Reihe verstand, die er



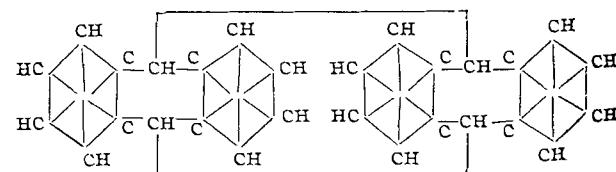
formulierte. Der Unterschied zu den heutigen Formeln liegt in der Annahme, daß Kohlenstoff das Atomgewicht sechs hat.

Fritzsche befaßte sich eingehend mit den Bestandteilen des Steinkohlenteers. Während dieser Versuche stellte er fest, daß einige Fraktionen unter dem Einfluß des Sonnenlichts ihre orangefarbene Farbe verloren. *Fritzsche* verband keine spezifische Reaktion mit diesem Bleicheffekt. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die Bildung eines *endo*-Peroxids aus einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff. Im Zusammenhang mit diesen Experimenten bemerkte *Fritzsche*, daß auch Anthracen lichtempfindlich ist: „Gegen das Licht zeigt der Körper $\text{C}_{28}\text{H}_{10}$ ein sehr merkwürdiges Verhalten. Setzt man eine in der Kälte gesättigte Lösung desselben dem direkten Sonnenlichte aus, so beginnt in derselben ... die Ausscheidung von mikroskopischen Krystallen ...“^[51]. In sorgfältig gewählten Kontrollexperimenten bewies *Fritzsche*, daß es sich in der Tat um eine Lichtreaktion handelte. Darüber hinaus fand er, daß die Verbindung beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes das Ausgangsmaterial Anthracen zurückbildet.

Fritzsche spekulierte in seinen Veröffentlichungen nicht über die chemische Natur des Photoproducts (er nannte es den „*para*-Körper“). Sein Petersburger Kollege *Butlerov* sprach in einem Nachruf, in welchem er *Fritzsches* Leistungen würdigte^[52], von einem Isomer, und das gibt wahrscheinlich auch *Fritzsches* Vorstellung über das Dimer wie-

der. Offensichtlich wurde diese Ansicht auch von einer neuen Chemikergeneration geteilt^[53], denn sie hielt sich zwei weitere Jahrzehnte.

Erst fünfundzwanzig Jahre nach *Fritzsches* erstem Bericht erkannte *Elbs* das Photoproduct als ein Dimer^[54]. Die Zuordnung erfolgte aufgrund einer Molekulargewichtsbe-



Schema 3.

stimmung durch Gefrierpunktserniedrigung; diese Methode war in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts entwickelt worden. Nur wenig später formulierten *Lineberger*^[55] und unabhängig von ihm *Orndorff* und *Cameron*^[56] die korrekte Struktur (Schema 3), die inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist^[57].

Eine weitere Dimerisierung wurde 1877 von *Liebermann* (Abb. 9) in Berlin entdeckt. *Liebermann* kannte *Fritzsches*

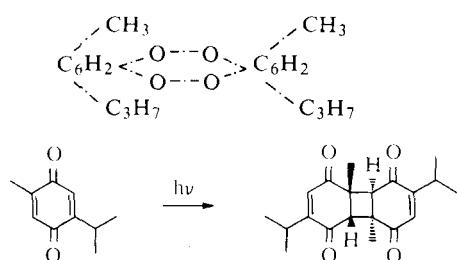


Abb. 9. *Carl Theodor Liebermann* (1842–1914) im Jahre 1885. Er klärte die Chemie vieler Naphthalin- und Anthracenderivate auf und spielte eine wichtige Rolle bei der ersten Synthese und der industriellen Fabrikation des Krappfarbstoffs Alizarin. Kein anderer Chemiker des neunzehnten Jahrhunderts führte eine vergleichbare Vielfalt photochemischer Reaktionen aus.

Arbeiten und benutzte ebenfalls Sonnenlicht, um „Teerfraktionen zu bleichen“, zum Beispiel bei der Isolierung von Chrysen^[58]. Daher war ihm der Gedanke nicht fremd, daß Licht chemische Veränderungen bewirken könnte. Bei Arbeiten mit Thymochinon bemerkte er, daß sich die gelben Kristalle unter Einwirkung des Sonnenlichtes in eine weiße, porzellanartige Masse umwandeln. Durch geeignete Kontrollversuche bewies er, daß diese Reaktion tatsächlich eine Lichtreaktion war, die erste organische [2+2]-Cycloaddition^[59, 60] und ein Meilenstein der Festkörper-Photochemie. Natürlich wurde die Struktur des Adduktes erst viel später aufgeklärt.

Liebermann sah die Verbindung als ein „*Polymeres*“ an; dieser Begriff hätte damals auch Dimere und Trimere ein-

geschlossen. Einerseits fand er, daß das Photoproduct unter reduzierenden Bedingungen gespalten wird, und schloß daraus, daß die Chinonmoleküle über die Sauerstoffatome verbunden sind^[60], wie Schema 4 zeigt. Andererseits war es



Schema 4.

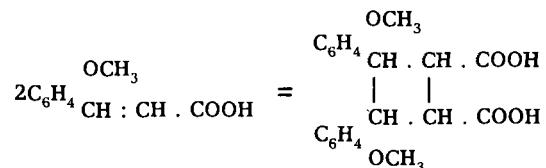
Liebermann gelungen, sein „Polymeres“ in ein „Polydioxim“ zu überführen^[60], eine Beobachtung, die klarstellte, daß die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen im Addukt erhalten geblieben war, und daß sie daher nicht miteinander verknüpft sein konnten.

Ein Jahr nach *Liebermanns* erster Veröffentlichung gelang *Breuer* und *Zincke* die Darstellung eines Chinons $C_{10}H_{10}O_2$, das unter dem Einfluß von Sonnenlicht zwei „Polymeren“ bildet^[61, 62]. Die Struktur dieses Chinons blieb ihnen ebenso unklar wie die Natur der Photoproducte. Sie bemerkten jedoch, daß eines der Produkte leichter als das andere in das Chinon gespalten wurde. Das Chinon wurde später als 2-Phenylnaphthochinon erkannt^[63]. Die Dimere enthalten wahrscheinlich einen Cyclobutanring; eine Kopf-Kopf-Struktur könnte leichter spaltbar sein als eine Kopf-Schwanz-Struktur.

Liebermann untersuchte auch die Photodimerisierung von Styrolderivaten; zum Beispiel erwähnte er 1895 einen photochemisch dargestellten „Polyzimmtsäureester“^[64]. Weiterhin beobachtete er, daß die Einwirkung von Sonnenlicht auf Cinnamylidenmalonsäure diese gelbe Substanz in ein weißes kristallines Produkt umwandelt^[65]. Er war sicher, daß es sich bei dieser Reaktion nicht einfach um eine stereoisomere Umwandlung handelte (siehe unten), erkannte das Produkt jedoch nicht.

Die Priorität für die Dimerisierung eines Styrolderivates muß *Bertram* und *Kürsten*, zwei Industriechemikern aus Leipzig, zugeschrieben werden^[66]. Ihre Arbeit erschien früher als die von *Liebermann* (obwohl nur um wenige Monate), erreichte ein tieferes Verständnis und war kühner in ihren Schlußfolgerungen. *Bertram* und *Kürsten* arbeiteten über die Inhaltsstoffe des Cassiaöls, als sie feststellten, daß β -Methylcumarsäure im diffusen Tageslicht langsam polymerisiert. Anhand des Molekulargewichts identifizierten sie das Photoproduct als Dimer, und sie erkannten auch seine Struktur. Sie schlossen: „Unter dem Einfluß des Lichts haben sich also zwei Moleküle der β -Methylcumarsäure zu einem Molekül der neuen Säure zusammengelagert. Diese Vereinigung wird wahrscheinlich unter Aufhebung der Doppelbindungen durch gegenseitige Sättigung stattgefunden haben, denn die polymere Säure wird nach dem Behandeln mit Brom, oder nach Einwirkung von Natriumamalgam zum größten Theile unverändert wieder gewonnen“ (Schema 5).

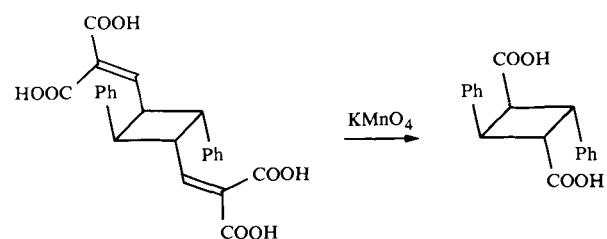
Bertram und *Kürsten* dehnten ihre Untersuchungen auf die Zimtsäure aus. Dabei erhielten sie eine Säure vom



Schema 5.

Schmelzpunkt 274 °C, die sie als α -Truxillsäure identifizierten^[66]. Es ist schon bemerkenswert, daß diese Chemiker, die mit der (kristallinen) Säure arbeiteten, die Struktur des Dimers erkannten, während *Liebermann* trotz seiner detaillierten Kenntnis der Truxin- und Truxillsäuren seinem (flüssigen) „Polyzimmtsäureester“ nicht die korrekte Struktur zuordnen konnte.

Die Struktur des Photoproducts der Cinnamylidenmalonsäure wurde von *Riiber* aufgeklärt, der die Untersuchung dieser Photoreaktion auf *Liebermanns* Anregung hin wieder aufgenommen hatte^[67]. *Riiber* fand, daß das Photoproduct das doppelte Molekulargewicht der Diolefindicarbonsäure hatte. Darüber hinaus erkannte er, daß sich das Dimer mit Permanganat zu α -Truxillsäure oxidieren läßt, und bestimmte damit zugleich die Struktur und die Stereochemie des Dimers (Schema 6).



Schema 6.

In einer weiteren Veröffentlichung beschrieb *Riiber* die Dimerisierung der Zimt- zur α -Truxillsäure^[68]; offensichtlich war ihm die Veröffentlichung von *Bertram* und *Kürsten* entgangen. Dies trug ihm einen Tadel von *Ciamician* und *Silber* ein^[69], die eine großangelegte Untersuchung photochemischer Reaktionen begonnen hatten (siehe Abschnitt 11).

Carl Theodor *Liebermann*^[70, 71] verbrachte seine gesamte wissenschaftliche Laufbahn an der Gewerbeakademie Charlottenburg, die später zur Technischen Universität Berlin wurde. 1863 war er einer der ersten, die *Adolph Baeyer* als Doktorvater wählten, und promovierte 1865. In *Baeyers* Institut und in Zusammenarbeit mit *Carl Graebe* konnte er die Struktur des Alizarins aufklären, eines Farbstoffs aus der Krappwurzel, der sich großer Beliebtheit erfreute. Ausgehend vom Anthrachinon gelang diesen Forschern auch die erste Synthese des Alizarins. Dies war ein bedeutender Erfolg, handelte es sich doch um die erste Synthese eines Pflanzenfarbstoffs mit rein chemischen Mitteln. Wenige Jahre später (1869) entwickelten *Caro*, *Graebe* und *Liebermann* eine Synthese, die sich zur industriellen Produktion eignete. Ihre Patentanmeldung (BP 1936) erreichte das britische Patentamt einen Tag (!) vor einer beinahe identischen Anmeldung *Perkins* (BP 1948)^[72, 73].

1872 wurde *Liebermann* zum Nachfolger *Baeyers* ernannt, der einem Ruf nach Straßburg gefolgt war, wo er einige

Jahre wirkte^[74]. Diese Entwicklung war durch den Ausgang des deutsch-französischen Krieges von 1870/71 bedingt. *Liebermann* behielt die Berliner Professur bis zu seiner Emeritierung 1913 (Abb. 10). Er war Mitbegründer und zwei Jahre Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft.



Abb. 10. Der Geheime Regierungsrat Liebermann in späteren Jahren (nach 1900). Er war nicht mehr in der Photochemie aktiv, verfolgte jedoch die Arbeiten von Ciamician und Silber mit Interesse und tauschte mit ihnen unveröffentlichte Einzelheiten über die Isomerisierung von Oximen aus.

Sein wissenschaftliches Lebenswerk ist von weitreichenden Interessen gekennzeichnet. Er entwickelte die Chemie des Anthracens und seiner Derivate, entdeckte β -Naphthylamin und charakterisierte Thiourethan und Thiohydantoin sowie ihre Derivate. Sein besonderes Interesse galt Naturstoffen aus Pflanzen, vor allem den Coca-Alkaloiden. Während seiner Arbeiten auf diesem Gebiet entdeckte er das (*cis*)-Stereoisomer der (*trans*)-Zimtsäure und darüber hinaus Zimtsäurekristalle mit zwei verschiedenen Kristallstrukturen, welche er jedoch nicht als solche erkannte.

Liebermann leistete mehrere Beiträge zur Photochemie in Lösung, doch seine wichtigsten Arbeiten betrafen die Photochemie im festen Zustand. So untersuchte er die Dimerisierung von Chinonen^[59, 60] und Styrollderivaten^[64, 65] und muß daher als ein Pionier der Festkörper-Photochemie angesehen werden. Daneben war er der erste, der die Leistung verschiedener künstlicher Lichtquellen überprüfte^[65].

6. Die *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen – *W. H. Perkin* als Photochemiker

Die geometrische Isomerisierung ist eine der häufigsten photochemischen Reaktionen von Olefinen. *Perkin* (Abb. 11) gebührt Anerkennung für die erste Beobachtung dieser Art, die er 1881 publizierte. Bei Untersuchungen über 2-Alkoxyimtsäuren, die er aus Cumarin darstellte, fand *Perkin*, daß sich mehrere „ α -Säuren“ unter dem Einfluß des Sonnenlichts in ihre „ β -Isomere“ umwandeln^[75].

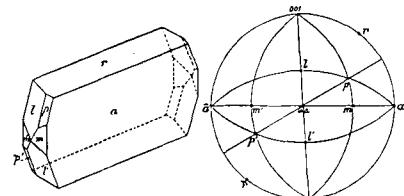
Perkins Veröffentlichung zeichnet sich durch die gründliche Charakterisierung dieser Verbindungen aus. Die Arbeit enthält Schmelz- und Siedepunkte, Löslichkeitsdaten, spezi-



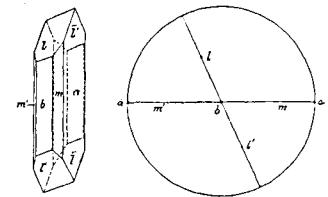
Abb. 11. *William Henry Perkin* (1833–1907), ein Pionier der Farbstoffindustrie, war der erste, der eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung beobachtete.

fische Gewichte bei zwei Temperaturen, magneto-optische Rotationsdaten, Brechungsindices und eine detaillierte kristallographische Beschreibung (Schema 7). Diese Veröffentlichung ist die erste, die Angaben über die magneto-optische Rotation enthält, eine Methode, die *Perkin* sehr bald zu einem wichtigen Werkzeug für die Strukturbestimmung entwickeln sollte^[76, 77].

α -Methylorthoxyphenylacrylsäure



β -Methylorthoxyphenylacrylsäure



Schema 7.

Perkins Arbeit ist außerdem von Interesse, weil er „the cause of isomerism of these bodies ...“ als „unexplainable“ ansah, und weil er an den altgewohnten Formulierungen für Fumar- und Maleinsäure festhielt (Schema 8). Obwohl er



Schema 8.

van't Hoff's Veröffentlichung von 1874 mit Sicherheit kannte, so wendete er doch die neuen Prinzipien der Stereochemie nicht auf sein System an.

Was den photochemischen Gehalt dieser Arbeit angeht, so beschrieb Perkin nicht nur die erste *cis-trans*-Isomerisierung

sondern untersuchte auch ihre Wellenlängenabhängigkeit. Er verwendete mehrere Filterlösungen, zum Beispiel Chininsulfat und ammoniakalisches Kupfersulfat, „to see which rays of light caused the change“. Er folgerte, daß die chemische Veränderung durch die violetten und ultravioletten Strahlen hervorgerufen wurde^[75].

Ungefähr zehn Jahre später beobachtete Liebermann ähnliche photochemische *cis-trans*-Isomerisierungen bei Zimtsäure und anderen ungesättigten Säuren^[78]. Im Laufe dieser Untersuchungen prüfte ein Mitarbeiter „die für Isozimtsäure so characteristiche Umlagerung durch Jod im Schwefelkohlenstoff“. Das Ergebnis war eine wesentlich beschleunigte Umwandlung. Aus einer Lösung von Allozimtsäure (= Isozimtsäure) in Benzol fiel Zimtsäure nach fünf Monaten Sonnenbestrahlung in 40% Ausbeute aus. Dagegen betrug die Ausbeute in Gegenwart von Iod nach nur zwölf Tagen 70%. Das entspricht einer mehr als zehnfachen Beschleunigung.

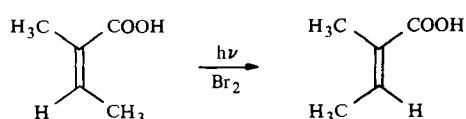
Allofurfuracrylsäure reagierte noch schneller; die schnelle Umlagerung wurde jedoch bei Allocinnamylidenessigsäure (δ -Phenylpentadiensäure) beobachtet. Diese benötigte nur eine Minute Bestrahlung, bevor das stabilere Isomer ausfiel^[65]. Liebermann betrachtete die Iod-katalysierte photochemische Isomerisierung als eine „generelle Gruppenreaktion der aromatischen Allo-Säuren“ und schlug das eindrucksvollste Beispiel für einen Vorlesungsversuch vor^[65].

Liebermanns Versuch, die Iod-katalysierte Umlagerung auf nicht-aromatische Systeme zu übertragen, blieb erfolglos^[65]. Wislicenus (Abb. 12) jedoch gelang diese Umlage-



Abb. 12. Johannes Wislicenus (1835–1902), Professor in Würzburg und Leipzig, ist bekannt für seine unübertroffene Einsicht in stereochemische Probleme. Sein Mechanismus für die thermische (und photochemische) Isomerisierung von Olefinen muß als Meilenstein der mechanistischen Chemie angesehen werden.

rung unter abgewandelten Bedingungen. Bestrahlung in Gegenwart von Brom wandelte Isocroton- in Crotonsäure, Angelica- in Tigelinsäure (Schema 9) und, besonders schnell,



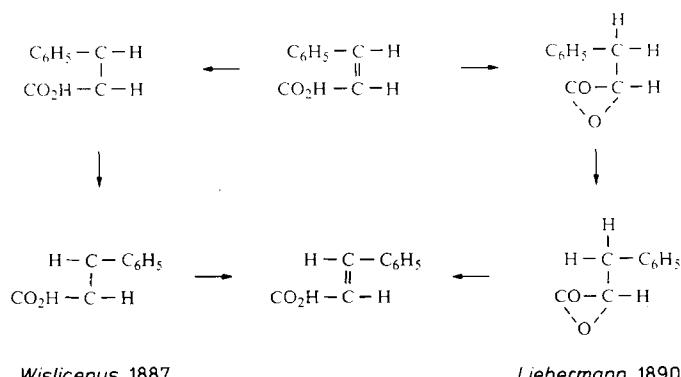
Schema 9.

Malein- in Fumarsäure um^[79]. Obwohl *Wislicenus* nur wenig zur Entwicklung der organischen Photochemie beigetragen hat, sind dennoch einige Bemerkungen über ihn angebracht.

Wislicenus ist bekannt für sein tiefgreifendes Verständnis von strukturellen und stereochemischen Problemen. Noch bevor die epochenmachenden Arbeiten von *van't Hoff* und *Le Bel* erschienen, hatte er gefolgt: „Es muss nun unbedingt die Möglichkeit zugegeben werden, dass ... bei Körpern von gleicher Strukturformel ... doch noch Verschiedenheiten in gewissen Eigenschaften als Ergebniss von verschiedener räumlicher Anordnung der Atome ... auftreten können“^[80].

Seine Beiträge zur Photochemie zeigen die gleiche gedankliche Klarheit und das gleiche experimentelle Geschick, welche sein Gesamtwerk auszeichnen. Er erkannte, daß die Halogen-katalysierten Reaktionen keine vollständige Umwandlung in das stabilere Isomer hervorrufen, sondern daß auch die Rückreaktion abläuft, daß also zwischen den Isomeren ein Gleichgewicht besteht^[79].

Wislicenus hatte auch ein ausgezeichnetes Verständnis mechanistischer Probleme. Er formulierte den Mechanismus der durch Wärme (oder Licht) induzierten geometrischen Isomerisierung wie folgt: „dass durch die zugeführte Energie eine solche Lockerung der doppelten Bindungen eintrete, dass die vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vorübergehend dreierthig werden, in Folge dessen erst eine Wanderung von Atomgruppen, dann die Drehung, und hierauf ein erneuter Zusammenschluss der Kohlenstoffatome stattfinde“^[81]. Der mechanistisch interessierte Chemiker von heute mag in dieser Beschreibung einige Einzelheiten vermissen, doch ist sie im großen und ganzen erstaunlich zutreffend (Schema 10).



Wislicenus, 1887

Liebermann, 1890

Schema 10.

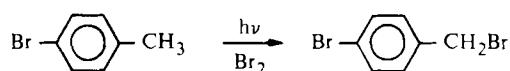
Liebermann dagegen sah diesen Mechanismus als zu kompliziert an. Als Alternative schlug er vor, „dass die durch die gesteigerte Energie veranlasste Lockerung der doppelten Bindung dazu führt, dass sie mit Hilfe des Carboxyls tatsächlich gelöst wird, indem dessen Wasserstoff an das eine, dessen frei gewordene Sauerstoffaffinität aber an das andere der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome tritt.“ ... „das innere Anhydrid“ ... gibt ... „dann Gelegenheit für die Drehung des Kohlenstoffatoms in die bevorzugte Lage und für die darauf erfolgende Rückbildung der Zimtsäure“^[78]. Dieser Mechanismus ist heute höchstens noch von historischem Interesse (Schema 10).

7. Lichtinduzierte Halogenierungen

Im Zusammenhang mit der Halogen-katalysierten *cis-trans*-Isomerisierung von Olefinen sei auch die lichtinduzierte Halogenierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen kurz erwähnt. Diese Reaktionen wurden zwischen 1884 und 1888 von Julian Schramm^[82-85] in Lwow untersucht, dem Zentrum von Ostgalizien, welches damals zu Polen gehörte.

Zu Schramms Zeit galt es als gesichert, daß die Halogenierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe temperaturabhängig erfolgte: Die Bromierung von Toluol lieferte in der Kälte *o*- und *p*-Bromtoluol, bei erhöhten Temperaturen aber Benzylbromid. Schramm untersuchte systematisch die Photobromierung von Alkylbenzolen mit normalen und verzweigten Seitenketten. Nach den Worten eines zeitgenössischen Referenten „wirken ... Licht bzw. Finsterniss in derselben Richtung wie höhere bzw. niedere Temperatur“^[85]. Schramm bewies, daß sowohl direktes Sonnenlicht als auch diffuses Tageslicht selbst bei tiefen Temperaturen Seitenkettenbromierung hervorrufen^[85].

Schramm hatte offensichtlich auch eine ausgezeichnete Kenntnis der chemischen Literatur (was vor hundert Jahren wohl etwas leichter war als im heutigen Zeitalter der Informationsexplosion). Er stellte fest, daß *p*-Brombenzylbromid schon 1874 als photochemisches Bromierungsprodukt von Toluol angefallen, aber nicht als solches identifiziert worden war^[86]. Paul Jannasch, ein Doktorand in Fittigs Göttinger Institut, hatte versucht, die schlechten Ausbeuten an dibromiertem Toluol zu verbessern. Daher führte er die Bromierung „unter gleichzeitiger Einwirkung des directen Sonnenlichts bei Sommertemperatur“ aus^[86]. In einem dieser Experimente erhielt er Kristalle vom Schmelzpunkt 63 °C, die Schramm als *p*-Brombenzylbromid identifizierte (Schema 11).



Schema 11.

Schramm war es auch, der die potentielle industrielle Bedeutung der Photohalogenierung voraussah: „Hoffentlich wird die Methode geeignet auch zur fabrikmässigen Darstellung der genannten Producte“^[83]. Seine Erwartungen dürfen heute im Prinzip als erfüllt gelten, denn Photochlorierungen werden schon seit Jahrzehnten industriell ausgebaut. Allerdings sind die von Schramm entdeckten Reaktionen heute nicht mehr von kommerziellem Interesse.

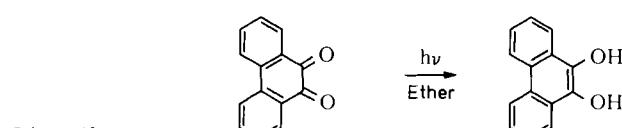
8. Heinrich Klinger – Photoreduktionen von Carbonylverbindungen

Neben der Dimerisierung von Chinonen, die in erster Linie im festen Zustand beobachtet wird, muß die Photoreduktion als hauptsächliche Lichtreaktion von Carbonylverbindungen angesehen werden. Das Verdienst, die erste derartige Reaktion beobachtet und mitgeteilt zu haben, gebührt Heinrich Klinger, der seine Arbeiten in Kekulés Bonner Institut begann. Er untersuchte Isobenzil, ein vermeint-

liches Isomer des seit langem bekannten Diketons. Bei einem Versuch, das vermutete Isomer aus einer etherischen Lösung von Benzil zu erhalten, bemerkte er die langsame Abscheidung einer kristallinen Substanz. Allein, dieses Ergebnis war nicht immer reproduzierbar^[87, 88].

Unter den Pionieren der Photochemie ist Klinger der einzige, der die ratlose Verzweiflung eines Experimentalchemikers wiedergibt, der sich einer unbekannten Variablen gegenüber sieht, die zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt. Nach „vielen, zeitraubenden Versuchen“ fiel ihm schließlich auf, daß einige „Röhren ... in den Morgenstunden directes Sonnenlicht erhalten“ hatten^[88]. Er identifizierte die Kristalle als einen 2:1-Molekülkomplex zwischen Benzil und Benzoin und folgerte: „Sonnenlicht ... bewirkt ... eine partielle Reduktion des in wasserhaltigem Äther gelösten Benzils“^[88].

Nachdem er die reduzierende Wirkung des Sonnenlichts auf Benzil erkannt hatte, unternahm Klinger analoge Experimente mit Phenanthrenchinon, die zu ähnlichen Ergebnissen führten (Schema 12). Darüber hinaus begann er, die Rolle



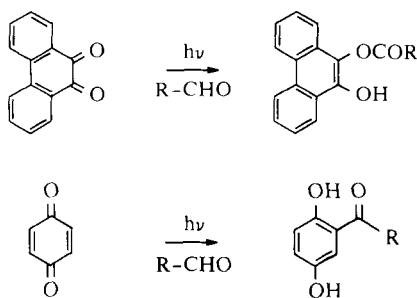
Schema 12.

des Lösungsmittels zu untersuchen, und führte vorläufige Versuche mit Benzoin, Nitroverbindungen, einigen Chinonen, Fuchsin etc. aus. Klinger publizierte seine Resultate zunächst in vorläufiger Form in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde von 1883 und 1885^[87] und ein Jahr später (1886) in den Berichten^[88]. Es gibt kaum Zweifel, daß Klinger die Priorität gegenüber Ciamician zusteht (siehe Abschnitt 9), obwohl es sich nur um einen denkbar knappen Zeitunterschied handelt.

Zwei Jahre später berichtete Klinger über eine interessante Weiterentwicklung seiner Arbeit. Er verwendete Acetaldehyd anstelle von Ether, „um dadurch die Arbeit des Sonnenlichts gleichsam zu erleichtern“ ... Dabei beobachtete er: „Die Wirkung des Lichts ist ... eine ganz eigenartige, synthetische, wie sie ... bisher nur in der lebenden Pflanze beobachtet wurde; ... als die beiden Substanzen sich zu einer Verbindung vereinigen, in welcher das Chinon als reducirt, der Aldehyd dagegen als oxydirt erscheint“^[89]. Das Produkt dieser photochemischen Reaktion, Monoacetylphenanthrenhydrochinon, war in der Tat ein neuartiges Photoprodukt.

Klinger wendete diese Reaktionsbedingungen auf mehrere Aldehyde und Ketone an und variierte ebenso die Struktur des Chinons. Als besonders interessant erwies sich dabei die Umsetzung von Benzochinon mit Benzaldehyd^[90, 91]. Das Produkt dieser Reaktion, 2-Benzoylhydrochinon (auch als 2,5-Dihydroxybenzophenon zu bezeichnen), ist eine interessante Variante des aus Phenanthrenchinon erhaltenen Produkts (Schema 13). Klinger, der diese Reaktionen „Synthesen durch Sonnenlicht“ nannte, dürfte als erster eine photochemische Reaktion für Synthesezwecke angewendet haben, und betrachtete diese Reaktionen als nahe Analoga der Photosynthese in der lebenden Pflanze^[90-92].

Um diese Beziehung näher zu erforschen, untersuchte er die Wellenlängenabhängigkeit seiner Reaktionen unter Anwendung von Filterlösungen, einschließlich „ammoniakali-



Schema 13.

scher Kupferoxyd-“ und Kaliumdichromat-Lösungen. Er stellte fest, daß die Chinone am schnellsten im blauen Licht reagierten, während die grüne Pflanze am besten auf rote Bestrahlung anspricht^[89].

Obwohl die Produkte, die *Klinger* bei seinen Reaktionen erhielt, anscheinend sehr verschiedenartige Strukturen haben, so bilden sie sich doch über einem gemeinsamen ersten Schritt. Das angeregte Chinon reagiert mit den Substraten unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms, und aus den dadurch entstehenden Radikalen erhält man die Produkte durch Rekombination, Disproportionierung oder Addition oder Abstraktion von Radikalen.

Heinrich Konrad Klinger (1853–1945) studierte in Leipzig und Bonn und promovierte 1875 in Göttingen bei *O. Wallach*. Es ist ein merkwürdiger Zufall, daß *Klinger* seinen Doktorgrad (Abb. 13) in Göttingen im gleichen Jahr erhielt, in

UEBER DIE
EINWIRKUNG VON PHOSPHORPENTACHLORID
AUF
PHENYLOXAMINSÄUREÄTHYLÄTHER
UND
PARATOLUYLOXAMINSÄUREÄTHYLÄTHER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VORGELEGT VON

HEINRICH CONRAD KLINGER

AUS

LEIPZIG.

LEIPZIG,

DRUCK VON BREITKOPF UND HÄRTEL

1875.

Abb. 13. Titelseite der Dissertation *Heinrich Klinger*, Leipzig 1875.

dem *Jannasch*^[86] seine Arbeit über lichtinduzierte Bromierungen veröffentlichte. Man weiß nicht ob *Klinger* über diese Arbeit informiert war, ob er Gelegenheit hatte, mit *Jannasch* zu diskutieren, oder ob er ihm überhaupt begegnet ist. Schließlich hatte *Klinger* seine Doktorarbeit in Bonn ausge-

führt und nur deshalb in Göttingen promoviert, weil sein Doktorvater einen Ruf dorthin angenommen hatte.

Klinger kehrte schon bald nach Bonn zurück und wurde dort schließlich Leiter der Pharmazeutischen Chemie. 1896 folgte er einem Ruf oder genauer gesagt einem ministeriellen Befehl nach Königsberg (Abb. 14), wo er bis zu seiner Emeri-

Ministerium
der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-
Angelegenheiten.

Bonn, den 16. October 1875.

21.

2266 I.

W 102 2266 I.

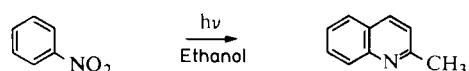
2266

des Pyrrols. Sie waren dabei so erfolgreich, daß *Ciamician* für diese Arbeiten im Jahre 1887 die Goldmedaille der Regia Accademia dei Lincei zuerkannt wurde.



Abb. 15. Giacomo Ciamician (1857–1922) während seiner frühen Jahre in Bologna.

Im Sommer 1885 führte *Ciamician* (Abb. 15) seine ersten photochemischen Arbeiten aus^[93, 94], und im folgenden Jahr schloß sich *Silber* diesen Untersuchungen an^[95]. *Ciamician* „insolierte“ alkoholische Benzochinonlösungen (d. h. er setzte sie dem Sonnenlicht aus). Nach fünf Monaten hatten sich größere Anteile an Hydrochinon und Acetaldehyd gebildet^[94]. 1887 belichtete *Silber* eine alkoholische Nitrobenzollösung. Dieses Experiment führte zu Anilin und Acetaldehyd, aber daneben gelang es dem äußerst geschickten *Silber*, auch 2-Methylchinolin (Chinaldin) zu isolieren (Schema 14).



Schema 14.

Diese Arbeiten waren interessant und vielversprechend, und *Ciamician* und *Silber* hatten sicherlich die Absicht, sie weiter zu verfolgen. Aber ihrem ersten Exkurs in die Photochemie war keine lange Dauer beschieden. Der Grund für den vorzeitigen Abbruch dieser Arbeiten lag in einem Brauch, der es einem Wissenschaftler im neunzehnten Jahrhundert erlaubte, sich ein Gebiet für weitere Untersuchungen zu reservieren. Respektable Wissenschaftler kamen einer solchen Bitte normalerweise nach (die Chemie hat in der Tat in den letzten hundert Jahren einen weiten Weg zurückgelegt).

Nachdem *Ciamician* seine ersten Ergebnisse in den Rendi Conti della Regia Accademia mitgeteilt hatte, in der Ausgabe vom 3. Januar 1886^[93], kam ihm *Liebermanns* Arbeit von 1885^[160] zur Kenntnis. Er muß überlegt haben, inwieweit *Liebermanns* Photodimerisierung im festen Zustand und seine eigene Photoreduktion in Lösung sich thematisch überschnitten, und muß zu dem Schluß gekommen sein, daß die

Themenstellung der beiden Arbeiten, und natürlich auch die Resultate, hinreichend verschieden waren. In aller Eile reichte er seine Arbeit bei der Gazzetta Chimica ein „per acquistare il diritto di continuare le mie ricerche intraprese ...“^[*], obwohl er noch nicht eindeutig bewiesen hatte, daß seine Redoxreaktion in der Tat eine Photoreaktion war („Dass die Umwandlung in der That durch den Einfluss des Lichtes stattgefunden hat, soll durch Wiederholung des Versuchs im Dunkeln sichergestellt werden“)^[94]. Aber bevor *Ciamician* seine Gazzetta-Veröffentlichung in den Berichten besprochen wurde, erschien *Klingers* Veröffentlichung über die Reduktion von Phenanthrenchinon, in der der Autor dieses Forschungsgebiet für sich beanspruchte, besonders auch die Photoreduktion von Nitrobenzol^[88].

Ciamician hat seine Arbeiten in Rom zweifellos unabhängig von *Klingers* Untersuchungen in Bonn ausgeführt. Die Rendi Conti-Publikation^[93] erschien nur wenige Monate nach dem Sitzungsbericht von 1885^[87b]. *Ciamician* und *Silber* gaben dennoch *Klingers* Anspruch statt. Sie sandten eine kurze Zusammenfassung ihrer vorläufigen Ergebnisse an die Berichte; diese Arbeit enthielt den fehlenden Kontrollversuch für die Photoreduktion des Chinons und eine kurze Beschreibung der Ergebnisse, die *Silber* mit Nitrobenzol erhalten hatte. Sie kündigten an, daß sie diese Arbeitsrichtung vorerst nicht weiter verfolgen wollten und schlossen: „Wir sehen mit grossem Interesse den Resultaten der weiteren von Hrn. Klinger in Aussicht gestellen Untersuchungen entgegen“^[95].

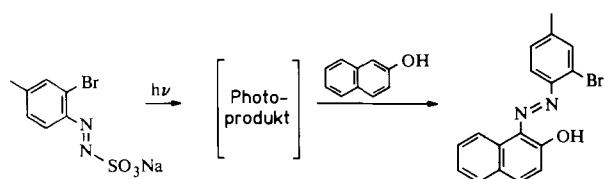
Wir wissen nicht, ob ihnen dieser Entschluß leicht fiel, oder ob *Cannizzaro* sie vielleicht dazu überredet hatte. Schließlich war dieser seit 1873 Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, und ihm war sicherlich an guten Beziehungen zu *Kekulé* gelegen. Wie dem auch sei, die Tatsache bleibt bestehen, daß *Ciamician* und *Silber* bis 1900 keine weiteren photochemischen Arbeiten mehr veröffentlichten. Ebenso sicher ist, daß *Ciamician* und *Silber* nun aber auch ihrerseits darauf bestanden, daß ihr Arbeitsgebiet ihnen vorbehalten blieb. Ihre zahlreichen photochemischen Arbeiten aus den ersten Jahren unseres Jahrhunderts enthalten mehrere scharfe Erwiderungen und einige Polemiken, besonders mit *Ciamician*s Landsmann *Paterno*.

10. Die Photochemie der Diazo- und Diazoniumverbindungen

Wegen ihrer praktischen Verwendung als Photoresistmaterialien und wegen ihrer Bedeutung als Ausgangsstoffe für Spezies mit zweiwertigem Kohlenstoff erscheint es uns angebracht, die Photochemie der Diazoniumsalze und der verwandten Diazoverbindungen kurz zu besprechen. Diese Verbindungsklasse war durch die bahnbrechenden Arbeiten von *Peter Griess* seit 1858 zugänglich geworden^[96]. Wir sind nicht sicher, wann die Lichtempfindlichkeit dieser Verbindungen zuerst beobachtet wurde; erste Versuche, diese Eigenschaft für ein photographisches Verfahren zu verwenden, sind schon 1889 belegt. *Adolf Feer* bemerkte, daß die Belichtung von Diazoniumsulfonaten ($R - N = N - SO_3 Na$) in Gegenwart von Phenolen und Anilinen zur Bildung von

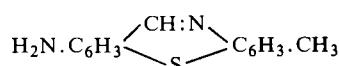
[*] „um mir das Recht zu sichern, meine Forschung ungestört weiterzuverfolgen zu können“

Azoverbindungen führte, wahrscheinlich über freie Diazonium-Ionen. Nach der Belichtung eines solchen Films konnte nicht umgesetztes Diazoniumsulfonat ausgewaschen werden, wobei ein (ein-)farbiges Negativ entstand (Schema 15)^[97].



Schema 15.

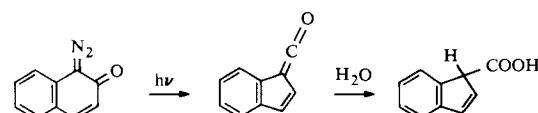
Nur ein Jahr später erhielten *Green*, *Cross* und *Bevan* ein Patent für ein Verfahren, welches ein positives Bild erzeugte. Dieses Verfahren beruhte auf der Tatsache, daß die Diazoverbindung des „Dehydrothiolutidins“ bei der Belichtung Produkte bildet, die nicht länger Kupplungsreaktionen eingehen. Nach der Belichtung konnte ein Bild „entwickelt“ werden, indem man die nicht umgesetzte Diazoniumverbindung mit geeigneten Reagentien zu einem Azofarbstoff reagieren ließ (Schema 16)^[98].



Schema 16.

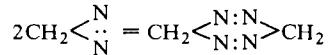
Es ist bezeichnend für den Fortschritt der Photochemie, daß *Green* et al. 1890 eine Lichtempfindlichkeit als solche nicht länger bemerkenswert fanden. Sie waren an der praktischen Anwendung dieser Eigenschaften interessiert: „Von den zahlreichen Verbindungen, welche lichtempfindlich sind, erfüllen nur wenige die Bedingungen zur Erzeugung eines photographischen Bildes...“^[98]. Andere organische Photoreaktionen wurden von *Andresen*^[99], *Schön*^[100] sowie *Ruff* und *Stein*^[101] zur Anwendung in photographischen Verfahren vorgeschlagen.

Diazoketone sind seit 1881 bekannt, als *Schiff* die Synthese von Diazocamphor gelang^[102], und bis zur Jahrhundertwende waren mehrere dieser Verbindungen zugänglich geworden^[103, 104]. Aber ihre kommerzielle Anwendung in der Diazotypie wurde erst möglich, nachdem *Kögel* und *Neuenhaus* substituierte „Naphthochinondiazide“ (1-Diazonaphthalin-2(1H)-one) eingeführt hatten^[105]. Die Natur ihrer Photoprodukte und der Mechanismus ihrer Bildung wurden von *Oscar Süs* aufgeklärt^[106]. *Süs* erkannte, daß diese Verbindungen eine Wolff-Umlagerung unter Ringverengung und Stickstoffverlust eingehen. Das dabei entstehende Keten wird durch Wasser in die Carbonsäure umgewandelt, und diese kann in alkalischer Lösung ausgewaschen werden (Schema 17). Die Anwendung dieses photochemischen Prozesses in positiven Photoresistmaterialien bildet heute die Grundlage für eine Multimillionen-Dollar-Industrie.



Schema 17.

Obwohl aliphatische Diazoverbindungen ausgesprochen lichtempfindlich sind, wurde ihre lichtinduzierte Zersetzung erst im zwanzigsten Jahrhundert entdeckt. Die ersten Vertreter dieser Klasse wurden um 1880 erhalten^[107–109]; so gelang *Curtius* 1883 die Synthese des Diazoessigsäureethylesters^[107] und von *Pechman* 1894 die des Diazomethans^[110]. Über lichtinduzierte Reaktionen finden sich in diesen Arbeiten allerdings keine Angaben.



Schema 18.

Der erste Bericht über die Bestrahlung von Diazomethan erschien 1901; *Hantzsch* und *Lehmann* teilten mit, daß die Einwirkung von Sonnenlicht auf diese Diazoverbindung zur Bildung von Dihydrotetrazin führt (Schema 18)^[111]. Diese abenteuerliche Behauptung wurde von *Curtius* et al. richtig gestellt, welche nur Stickstoff, Ethylen und daneben eine geringe Ausbeute eines fettartigen Materials erhielten^[112]. Diese Veröffentlichung muß als die erste gelten, die Poly(m)ethylen beschreibt. Allerdings hat sie weder die Polymer- noch die Carbenchemie stimuliert. Wir führen dies darauf zurück, daß die ungewöhnliche Natur des zweiwertigen Kohlenstoffs trotz aller Bemühungen *Nefs* nicht genügend gewürdigt wurde, und daß der Zusammenhang zwischen Diazoverbindungen und Carbenen noch nicht verstanden war.

11. Schlußbetrachtung – der Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts

Gegen Ende des neunzehnten Jahrhunderts war die Photochemie nur ein bescheidenes Teilgebiet der aufregenden und rasch expandierenden Wissenschaft Chemie. Die wichtigsten Beiträge zur Photochemie kamen von Wissenschaftlern, deren Hauptinteresse anderen Gebieten galt. Es war nur eine begrenzte Anzahl von Reaktionen bekannt, und als Lichtquelle diente fast ausschließlich die Sonne; ihr Licht wurde meistens ohne Filter und unfokussiert verwendet.

Nur *Liebermann* experimentierte mit alternativen Lichtquellen, zum Beispiel mit einer Bogenlampe, einem Auer-schen Glühstrumpf und einer Magnesiumflamme; vielversprechend waren seine Ergebnisse nicht^[65]. *Trommsdorff* hatte die Wellenlängenabhängigkeit einer photochemischen Reaktion mit Hilfe eines Prismas studiert^[30], während *Perkin*^[75] und *Klinger*^[89] Filterlösungen benutzten. *Perkin* beschreibt einen Versuch, in dem „light was concentrated“ auf eine Probe; offensichtlich hatte er entweder eine Linse oder einen Brennspiegel verwendet^[75].

Man darf aber auch nicht übersehen, daß einige der prinzipiellen photochemischen Reaktionstypen schon bekannt waren. Nachdem die Iod-katalysierte Photoisomerisierung von Olefinen entdeckt worden war, prüfte *Liebermann* die Wirkung eines Iodzusatzes bei einer Reihe von bekannten photoreaktiven Systemen^[65]. Er untersuchte drei Dimerisierungen und eine Umlagerung, ließ aber Abstraktionen oder Transferreaktionen, wie sie etwa von *Klinger* und *Ciamician* untersucht wurden, außer acht. Der vierte allgemeine Reaktionstyp, die Fragmentierung, war noch unbekannt.

Organische lichtinduzierte Reaktionen fanden damals in der Photographie Verwendung^[97-101], und *Klinger* et al.^[89-91] und *Schramm*^[85] hatten auf die präparative bzw. industrielle Anwendung der Photochemie hingewiesen. Alle diese Entwicklungen legen nahe, daß die Zeit reif war für einen hervorragenden Wissenschaftler, der sich mit ganzer Kraft der organischen Photochemie widmen und ihr einen Platz als eine wichtige Disziplin sichern sollte.

Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts begannen *Ciamician* (Abb. 16) und *Silber* eine systematische Untersuchung

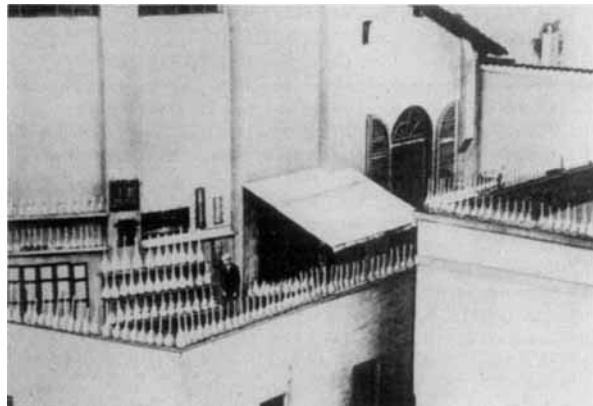


Abb. 16. *Ciamician* in seinem „Laboratorium“ auf dem Dach des Chemiegebäudes in Bologna. Das heutige Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ in der Via Selmi in Bologna ist ein würdiges Denkmal für diesen Pionier der Photochemie.

der photochemischen Reaktionen. Ihre Erfolge stellten alle früheren Bemühungen in den Schatten, und ihre Arbeiten erhoben die Photochemie zu einem bedeutenden, eigenständigen Gebiet. Diese Autoren befaßten sich besonders mit Photoreaktionen von Ketonen; neben den oben erwähnten Photoreduktionen entdeckten sie die Photopinakolisierung, eine intramolekulare Cyclodaddition sowie Beispiele für sowohl die α - als auch die β -Spaltung. Diese Systeme spielten später eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung der molekularen Photochemie, führten sie doch zur Entdeckung vieler grundlegender Prinzipien, zum Beispiel der Konzepte der Singulett- und Triplettreaktionen oder der n, π^* - und π, π^* -Zustände.

Ciamician und *Silber* berichteten über ihre Ergebnisse in zwei parallelen Serien von 37 Mitteilungen unter dem Titel „Azione Chimica della Luce“ in der *Gazzetta Chimica Italiana* und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft unter dem Titel „Chemische Lichtwirkungen.“ Diese Arbeiten beschreiben eine erstaunliche Vielfalt von Systemen; sie lassen äußerstes Experimentiergeschick in der Trennung von komplizierten Produktgemischen erkennen; sie zeigen beispielloses Geschick in der Zuordnung neuer Strukturen und ein bis dahin unerreichtes Verständnis der Natur photochemischer Reaktionen.

Aber das wirkliche Meisterwerk *Ciamicians* ist der wahrhaft erstaunliche Vortrag, den er 1912 in New York vor dem Internationalen Kongreß über Angewandte Chemie hielt. Unter dem Titel „The Photochemistry of the Future“ gab er einen Fortschrittsbericht über die Bedeutung, die die Photochemie in wenig mehr als zehn Jahren erreicht hatte, hauptsächlich durch seine und *Silbers* Arbeiten, und er beschwore eine Vision ihrer Zukunft. Besondere Bedeutung maß er der

Nutzung der Sonnenenergie zu, die seiner Meinung nach nur von der Kernenergie übertroffen werden sollte^[113].

Wir wollen nicht verschweigen, daß *Ciamician* nicht der erste war, dem die Ausbeutung der Sonnenenergie vorwegschwebte. Wir haben schon auf die Versuche hingewiesen, die Wärmeenergie der Sonnenstrahlen zu nutzen, zum Beispiel mit dem riesenhaften Brennspiegel des *Archimedes* oder mit den wesentlich bescheideneren Destillationsapparaturen von *Gesner*, *French* oder *Libavius*. Später mögen die Arbeiten von *Priestley*, *Ingenhousz* oder *de Saussure* die Hoffnung erweckt haben, durch die Photosynthese in der grünen Pflanze die Sonnenenergie biologisch auszubeuten. Diese Hoffnung hatte *Swift* bereits fünfzig Jahre früher vorausgeahnt. Er beschreibt eine Begegnung *Gullivers* mit einem Mitglied der Akademie von Lagado^[114], „(who) had been eight years upon a project of extracting sunbeams out of cucumbers“. *Goethes Faust* ersehnte „Bäume, die sich täglich neu begrünen,“ eine Aufgabe übrigens, die *Mephisto* durchaus nicht unlösbar erschien: „Ein solcher Auftrag schreckt mich nicht, mit solchen Schätzen kann ich dienen“^[115]. Aber natürlich war *Ciamician* der erste, der diesen Traum auf eine rationale (photochemische) Basis stellte. Es ist bezeichnend für die Kühnheit von *Ciamicians* Vision, daß die erträumte Verwertung der Sonnenenergie nach über 75 Jahren noch nicht verwirklicht ist.

Der Autor ist vielen Freunden und Kollegen zu Dank verpflichtet, vor allem den Herren Professoren William Agosta, New York, Arthur Greenberg, Newark, NJ, Ned Heindel, Bethlehem, PA, G. O. Schenck und K. Schaffner, Mülheim a. d. Ruhr, und Frau Thelma McCarthy, Philadelphia, PA, für fruchtbare Diskussionen, wertvolle Ratschläge und hilfreiche Hinweise, für Kopien aus anderweitig nicht zugänglichen Zeitschriften und für Einsicht in die Originale „klassischer“ Bücher. Dank für die freundliche Hilfe bei der Beschaffung der Abbildungen gebührt Prof. A. Greenberg (Abb. 2 und 4), Prof. F. Calderazzo, Prof. G. Lotti und Frau M. G. Venditti, Pisa (Abb. 7), Prof. W. Rettig, Berlin (Abb. 11), Dr. P. Schmidt, Archiv der Universität Bonn (Abb. 13 und 14), Prof. N. D. Heindel (Abb. 15 und 16). Die Abbildungen 1, 3, 5 und 10 stammen aus der Sammlung des Autors; die Abbildungen 8, 9 und 12 sind mit freundlicher Genehmigung der E. F. Smith Memorial Collection, The Beckman Center for the History of Chemistry, University of Pennsylvania, wiedergegeben.

Ein eingegangen am 3. Oktober 1988 [A730]

- [1] V. M. Canuto, J. S. Levine, T. R. Augustsson, C. L. Imhoff, M. S. Giampapa, *Nature (London)* 305 (1983) 281-286.
- [2] T. Owen, *Sci. Am.* 246 (1982) (2) 98-109.
- [3] J. P. Ferris, *Chem. Eng. News* 62 (1984) (35) 22-35.
- [4] H. D. Holland, B. Lazar, M. McCaffrey, *Nature (London)* 320 (1986) 27-33.
- [5] P. Cloud, *Am. J. Sci.* 272 (1972) 537-548.
- [6] L. Margulis, J. C. G. Walker, M. Rambler, *Nature (London)* 264 (1976) 620-624.
- [7] A. J. Blake, J. H. Carver, *J. Atmos. Sci.* 34 (1977) 720-728.
- [8] J. S. Levine, P. B. Hays, J. C. G. Walker, *Icarus* 39 (1979) 295-309.
- [9] C. S. Rupert, in A. C. Giese (Hrsg.): *Photophysiology*, Vol. 2, Academic Press, New York 1964, S. 283-327.
- [10] D. S. Price, *J. Chem. Soc.* 18 (1866) 245-249.
- [11] O. Ney, *Biedermanns Zentralbl.* 8 (1879) 152; zitiert in *J. Chem. Soc.* 38 (1880) 200.
- [12] F. A. Abel, *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1867) 515-520.
- [13] J. M. Beatty, *Trade Winds, Saturday Review*, 5. August 1961, S. 5; zitiert von R. Dessauer, J. P. Paris, *Adv. Photochem.* 1 (1963) 275-321.
- [14] E. ter Meer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 181 (1876) 1-22.

- [15] C. Gesner: *The Practise of the New and Old Phisicke*, P. Short, London 1599, S. 23–24.
- [16] J. French: *The Art of Distillation*, T. Williams, London 1653, S. 42.
- [17] A. Libavius: *Alchymia*, 1608, nachgedruckt in D. Diderot: *Encyclopedie*, 1766; vgl. Gmelin-Institut (Hrsg.): *Die Alchemie des Andreas Libavius*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.
- [18] J. Priestley, zitiert von A. Lavoisier, siehe [19], S. 520–521.
- [19] A. Lavoisier, *Traite Elementaire de Chimie*, 1789, 2. Aufl., übersetzt von R. Kerr, Edinburgh, 1793.
- [20] a) J. Priestley: *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, T. Pearson, Birmingham 1790; b) siehe [20 a], Vol. III, Book VIII, Part I, Section XII, S. 126–128.
- [21] a) siehe [19], S. 9; b) siehe [20 a], Vol. III, Book IX, Part I, Section VII, S. 293–305.
- [22] J. Ingenhousz: *Experiments on Vegetables*, 1779.
- [23] N. T. de Saussure, zitiert in A. J. Ihde: *The Development of Modern Chemistry*, Harper & Row, New York 1964, S. 419–420.
- [24] Siehe [19], S. 253–254.
- [25] J. F. Döbereiner, *Schweigger J. 62* (Jahr) (8) 90–96; siehe *Pharm. Centralbl.* 2 (1831) 383–385.
- [26] C. A. Parker, *Proc. R. Soc. (London) A* 220 (1953) 104–116.
- [27] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. (London) A* 235 (1956) 518–536.
- [28] Kahler, *Arch. Pharm.* 34 (1830) 318.
- [29] Alms, *Arch. Pharm.* 34 (1830) 319.
- [30] H. Trommsdorff, *Ann. Chem. Pharm.* 11 (1834) 190–208.
- [31] W. Heldt, *Ann. Chem. Pharm.* 63 (1847) 10–47.
- [32] F. Sestini, *Bull. Soc. Chim. [2]*, 5 (1866) 202.
- [33] S. Cannizzaro, F. Sestini, *Gazz. Chim. Ital.* 3 (1873) 241–251.
- [34] F. Sestini, *Gazz. Chim. Ital.* 6 (1876) 357–369; diese Arbeit enthält einen Hinweis auf eine frühere Veröffentlichung von F. Sestini; *Reprint. Ital. Chim. Pharm.* (1865).
- [35] F. Sestini, *Gazz. Chim. Ital.* 9 (1879) 298–304.
- [36] F. Sestini, L. Danesi, *Gazz. Chim. Ital.* 12 (1882) 82–83.
- [37] S. Cannizzaro, *Gazz. Chim. Ital.* 6 (1876) 341–348.
- [38] S. Cannizzaro, *Gazz. Chim. Ital.* 6 (1876) 355–356.
- [39] V. Villavecchia, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 2859–2864.
- [40] S. Cannizzaro, G. Fabris, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 2260–2265.
- [41] G. Streuer, *Gazz. Chim. Ital.* 6 (1876) 349–355.
- [42] R. Nasini, *Gazz. Chim. Ital.* 13 (1883) 375.
- [43] S. Cannizzaro, P. Gucci, *Gazz. Chim. Ital.* 23 (1893) 286–294.
- [44] P. Gucci, G. Grassi-Cristaldi, *Atti R. Accad. Lincei Rend. II* (1891) 35–40; zitiert in *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 24 (1891) R 908–910.
- [45] E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 501–502.
- [46] E. E. van Tamelen, S. H. Levin, G. Brenner, J. Wolinsky, P. Aldrich, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 1666–1678.
- [47] O. L. Chapman, L. F. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3028–3029.
- [48] M. H. Fisch, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3029–3030.
- [49] J. Fritzsche, *Petersb. Acad. Bull.* 16 (1857) 150; referiert in *Ann. Chem. Pharm.* 104 (1859) 247–250.
- [50] J. Fritzsche, *Petersb. Acad. Bull.* 17 (1858), 68; referiert in *Ann. Chem. Pharm.* 104 (1859) 250–252.
- [51] J. Fritzsche, *Bull. Acad. St. Petersbourg*; referiert in *J. Prakt. Chemie* 101 (1867) 333–343; siehe *Chem. Centralbl.* 38 (1867) 449–456.
- [52] A. Butlerov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 5 (1872) 132–136.
- [53] a) C. Graebe, *Ann. Chem. Pharm.* 158 (1871) 289; b) C. Liebermann, *ibid.* 158 (1871) 305.
- [54] K. Elbs, *J. Prakt. Chem. N.F.* 44 (1891) 467–469.
- [55] C. E. Linebarger, *Am. Chem. J.* 14 (1892) 597–602.
- [56] W. R. Orndorff, F. K. Cameron, *Am. Chem. J.* 17 (1895) 658.
- [57] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 177.
- [58] C. Liebermann, *Ann. Chem. Pharm.* 158 (1871) 300.
- [59] C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 10 (1877) 2177–2179.
- [60] C. Liebermann, M. Ilinski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 3193–3201.
- [61] A. Breuer, T. Zincke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 11 (1878) 1403–1407.
- [62] A. Breuer, T. Zincke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13 (1880) 633–635.
- [63] L. Rügheimer, M. Hankel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29 (1896) 2176–2185.
- [64] C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) 1438–1443.
- [65] C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) 1443–1448.
- [66] J. Bertram, R. Kürsten, *J. Prakt. Chem.* 51 (1895) 316–325; vgl. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 28 (1895) R 386–387.
- [67] C. N. Rüber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 2411–2415.
- [68] C. N. Rüber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 2908–2909.
- [69] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 4128–4131.
- [70] P. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48 (1915) 4–5.
- [71] O. Wallach, P. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 51 (1918) 1134–1204.
- [72] J. W. Stadelhofer, H. Vierrath, O. P. Krätz, *Chem. Ind. (London)* 1988, 515–521.
- [73] R. Meldola, *J. Chem. Soc.* 93 (1908) 2214–2257; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 911–956.
- [74] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 297–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 297–311.
- [75] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 39 (1881) 409–452.
- [76] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 41 (1882) 330.
- [77] W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.* 45 (1884) 421–480.
- [78] C. Liebermann, *Ber. Dtsch. Chem. Soc.* 23 (1890) 2510–2515.
- [79] J. Wislicenus, *Ber. Verh. K. Saechs. Ges. Wiss. Leipzig, Math. Phys. Kl.* 1895, 489–493; siehe *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29 (1896) R 1080.
- [80] J. Wislicenus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 166 (1873) 3–64, speziell S. 47.
- [81] J. Wislicenus, *Abh. K. Saechs. Ges. Wiss. Leipzig* 1887, 56, zitiert von C. Liebermann in [78].
- [82] J. Schramm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17 (1884) 2922–2925.
- [83] J. Schramm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 350–355; 606–609; 1272–1279.
- [84] J. Schramm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 212–218.
- [85] J. Schramm, *Monaish. Chem.* 9 (1888) 842–853; siehe *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21 (1888) R 783–784; R 885–886.
- [86] P. Jannasch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 176 (1875) 283–290.
- [87] a) H. Klinger, *Sitzungsber. Niederrhein. Ges. Natur Heilkde.* 1883, 224; b) *ibid.* 1885, 225.
- [88] H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 1862–1870.
- [89] H. Klinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 249 (1888) 137–146.
- [90] H. Klinger, O. Standke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 24 (1891) 1340–1346.
- [91] H. Klinger, W. Kolenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1214–1216.
- [92] H. Klinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 382 (1911) 211–221.
- [93] G. Ciamician, *Rendi Conti R. Accad. Naz. Lincei* 1886, 22–23.
- [94] G. Ciamician, *Gazz. Chim. Ital.* 16 (1886) 111–112; referiert in *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) R 551.
- [95] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19 (1886) 2899–2900.
- [96] P. Gries, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 106 (1858) 123–125.
- [97] A. Feer, DRP 53455 (1889).
- [98] A. G. Green, C. F. Cross, E. J. Bevan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 3131–3133; DRP 56606 (1890).
- [99] M. Andresen, *Photogr. Korresp.* 32 (1895) 284.
- [100] M. Schön, DRP 111416 (1899).
- [101] O. Ruff, V. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 1668–1681.
- [102] R. Schiff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 14 (1881) 1375–1377; *Gazz. Chim. Ital.* 11 (1881) 171–173.
- [103] A. Angel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 26 (1893) 1715–1719.
- [104] A. Angel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27 (1894) 590.
- [105] G. Kögel, H. Neuenhaus, Z. *Wiss. Photogr. Photophys. Photochem.* 24 (1926) 171; DRP 376385 (1917).
- [106] O. Süs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 556 (1944) 65–84; 85–90.
- [107] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 16 (1883) 2230–2231.
- [108] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17 (1884) 953–959.
- [109] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 18 (1885) 1302–1304.
- [110] H. vom Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 27 (1894) 1888–1895.
- [111] A. Hantzsch, M. Lehmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 2506–2523.
- [112] T. Curtius, A. Darapsky, E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 41 (1908) 3161–3172.
- [113] G. Ciamician, *Science (Washington, D.C.)* 36 (1912) 385–394.
- [114] J. Swift: *Voyage to Laputa in Gulliver's Travels*, Benjamin Motte, London 1726.
- [115] J. W. von Goethe: *Studierzimmer in Faust I*, Cotta, Leipzig 1808.