

# VALENTIN ZANKER und FRED MADER

## Über die Photochemie des 2.3-Benzacridins

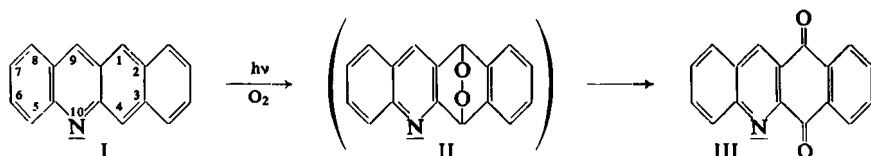
Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 18. Dezember 1959)

Das photochemische Verhalten der 2.3-Benzacridinbase in Lösung wird sowohl bei Anwesenheit wie auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff in Äthanol, Isopropylalkohol, Benzol, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie untersucht. Auf Grund der spektroskopischen Befunde kann ein schon früher vorgeschlagener Mechanismus der Photooxydation eindeutig festgelegt werden. Das bisher nicht aufgefundene, instabile 2.3-Benzacridin-endoperoxyd-(1.4) wird durch Spektrenvergleich mit dem Absorptionspektrum von Chinaldin wahrscheinlich gemacht. Das Endprodukt der Photoreaktion, ein 2.3-Benzacridin-dion-(1.4), läßt sich spektroskopisch bestätigen. — Alle hier, unter Berücksichtigung der Photochemie des Acridins, gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, daß das photochemische Verhalten der 2.3-Benzacridinbase mehr der Photochemie des Anthracens und der isocyclischen Acene als der des Acridins gleicht.

In früheren Arbeiten über photochemische Reaktionen am Acridin<sup>1,2)</sup> wurde festgestellt, daß nach Bestrahlung der Acridinbase in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln (z. B. Äthanol, Isopropylalkohol, Benzol usw.) eine charakteristische Änderung des Absorptionsspektrums auftritt. Bei höheren Konzentrationen scheidet sich eine fast farblose, kristalline Verbindung aus. Das Spektrum der belichteten Lösung zeigt eine Bande bei 35000/cm, die mit der Absorptionsbande von Acridan in diesem Wellenlängenbereich weitgehend identisch ist.

Diese Ergebnisse legten es nahe, bei der Photoreaktion des Acridins auf eine Photoreduktion unter Beteiligung der Wasserstoffatome des Lösungsmittels zu schließen. Durch infrarotspektroskopische Messungen wurde eine N—H-Valenzschwingung nachgewiesen und damit diese Auffassung weiter gestützt.

Die Lichtempfindlichkeit des linearanellierten 2.3-Benzacridins wurde von A. ETIENNE und A. STAHELIN<sup>3)</sup> untersucht. Auf Grund ihrer Versuche — bei Anwesenheit von Luftsauerstoff — nahmen sie folgenden Mechanismus einer Photooxydation an:



Die 2.3-Benzacridinbase (I) soll sich bei Einwirkung von Licht über das instabile Photoperoxyd II, das nicht nachgewiesen werden konnte, in das sog. „Mesochinon“ mit den beiden Ketogruppen in 1.4-Stellung als stabiles Endprodukt der Photooxydation umsetzen.

<sup>1)</sup> V. ZANKER und P. SCHMID, Z. physik. Chem. [NF] 17, 11 [1958].

<sup>2)</sup> V. ZANKER und H. SCHNITH, Chem. Ber. 92, 2210 [1959].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 1954, 748.

Dieses photochemische Verhalten der 2,3-Benzacridinbase in O<sub>2</sub>-haltigen Lösungsmitteln unterscheidet sich wesentlich von dem Verhalten der Acridinbase unter gleichartigen Bedingungen. Denn nach CH. DUFRAISSE und J. HOUPILLART<sup>4)</sup> findet bei letzterem keine Photooxydation statt.

Es erschien uns deshalb interessant, den von den genannten Autoren vermuteten Ablauf der Photoreaktion des 2,3-Benzacridins nachzuprüfen, einen Nachweis des Photoperoxyds zu finden und mit der Untersuchung des Verhaltens in O<sub>2</sub>-freien Lösungsmitteln die Kenntnisse über die Photochemie dieser Verbindung zu vertiefen.

#### DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

##### 1. Das Spektrum der 2,3-Benzacridinbase in verschiedenen Lösungsmitteln

Eine Diskussion der Absorptionsbanden des 2,3-Benzacridins und ihre Zuordnung nach dem PLATTSchen Elektronenmodell wurde schon früher gegeben<sup>5)</sup>. Hier soll kurz

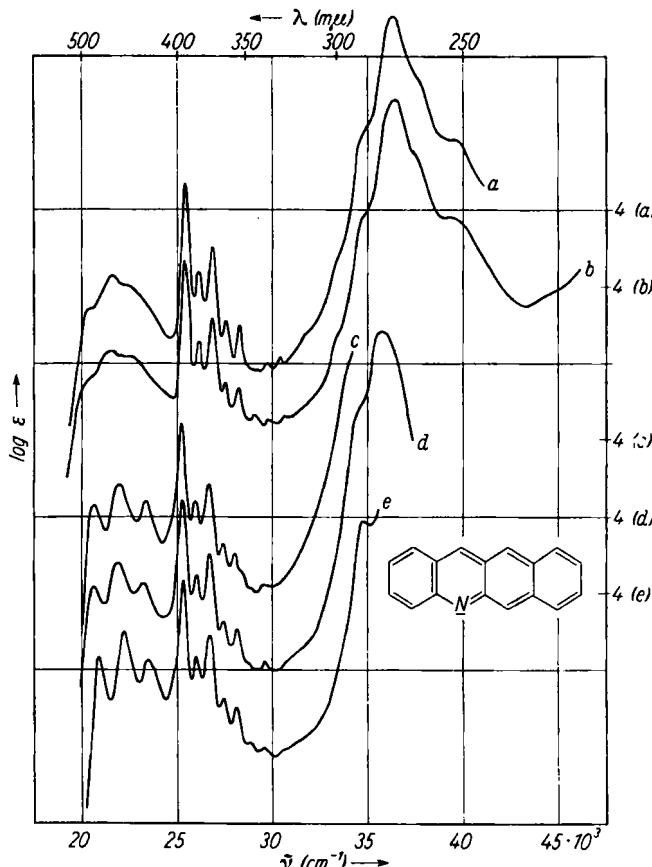


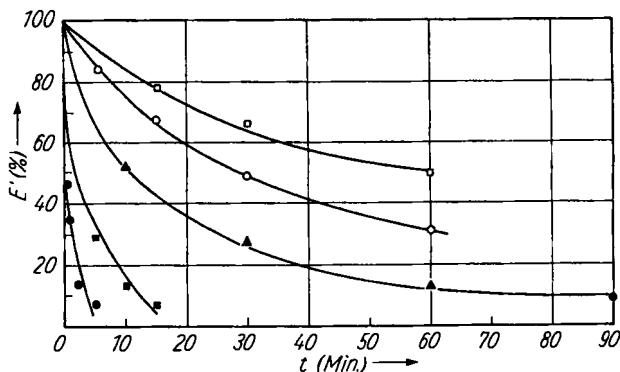
Abbildung 1. Spektrum der 2,3-Benzacridinbase in verschiedenen Lösungsmitteln. a) Isopropylalkohol, b) Äthanol, c) Tetrachlorkohlenstoff, d) Benzol, e) n-Heptan.  $T = 20^\circ$ .  $c = 10^{-4} \text{ m}$

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [5] 1938, 626.

<sup>5)</sup> V. ZANKER und W. SCHMID, Chem. Ber. 90, 2253 [1957].

auf die Verschiedenheit des Normaltemperaturspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln eingegangen werden. Wie man aus Abbildung 1 ersieht, ergeben sich in der Lage der einzelnen Banden keine größeren Verschiebungen. Die längstwellige  ${}^1L_a$ -Bande ( ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ ) rückt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels nach der langwolligen Seite. In der Reihe n-Heptan bis Äthanol beträgt die Verschiebung etwa 600/cm. Bei der  ${}^1L_b$ - und  ${}^1B_b$ -Bande ist diese mit etwa 200/cm bzw. 700/cm entgegengesetzt.

Auffallend ist dagegen der Unterschied in der *Schwingungsstruktur* der Spektren. Während in stark polarem Medium die  ${}^1L_a$ -Bande fast unstrukturiert auftritt und die einzelnen Schwingungsteilbanden nur als Inflexionen angedeutet sind, erhält man mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels eine ausgeprägte Schwingungsstruktur. Der Kurvenverlauf der Messung in Heptan bei Raumtemperatur gleicht der Kurve, wie man sie in Äthanol bei  $-180^\circ$  erreicht<sup>5)</sup>. Interessant ist nun, in welchem Zusammenhang die Struktur der längstwelligen  ${}^1L_a$ -Bande mit der photochemischen Umwandlungsgeschwindigkeit in O<sub>2</sub>-haltiger Lösung steht. Dies geht aus der folgenden Abbild. 2 hervor. Man erkennt hier deutlich, daß beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Photoreaktion rasch zunimmt. Dies würde bedeuten, daß in polaren Lösungsmitteln, angezeigt auch durch den Verlust an Schwingungsstruktur der längstwelligen Bande, eine Konkurrenzreaktion abläuft, welche der primär angeregten Moleköl die zum Ablauf der Photoreaktion notwendige Energie entzieht.



Abbild. 2. Geschwindigkeit der Photoreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln. Abszisse: Bestrahlungszeit  $t$  in Min., Ordinate: Extinktion  $E'$  in Prozenten, bez. auf den Ausgangswert = 100. Lösungsmittel: □ Äthanol, ○ Isopropylalkohol, ▲ Benzol, ■ Tetrachlorkohlenstoff, ● Schwefelkohlenstoff

## 2. Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Photoreaktion

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Photoreaktion bei Anwesenheit von Luftsauerstoff zeigen die Abbildungen 3a–5a. Aus Abbild. 3a erkennt man, daß mit zunehmender Bestrahlung in Äthanol die charakteristischen Banden des 2,3-Benzacridins absinken. Bei etwa 31000/cm entsteht eine neue Bande mit ausgeprägter Schwingungsstruktur. Da diese Bande nach weiterer Bestrahlung wieder verschwindet, muß man

sie einem vorübergehend gebildeten Zwischenprodukt zuordnen. Nach längerer Lichteinwirkung erhält man schließlich die in Abbild. 3 punktiert eingezeichnete Kurve. Diese scheint dem Endprodukt der irreversiblen Photoreaktion anzugehören, da weder nach tagelangem Stehenlassen am Licht eine weitere Veränderung dieses Spektrums noch nach Aufbewahren im Dunkeln eine rückläufige Reaktion beobachtet wird. (Die Absorptionsspektren wurden immer nach Belichtung in Abständen von je 30 Min. gemessen, in der Abbildung sind jedoch, der besseren Übersicht wegen, nur die zum Verständnis nötigen Kurven eingezeichnet.)

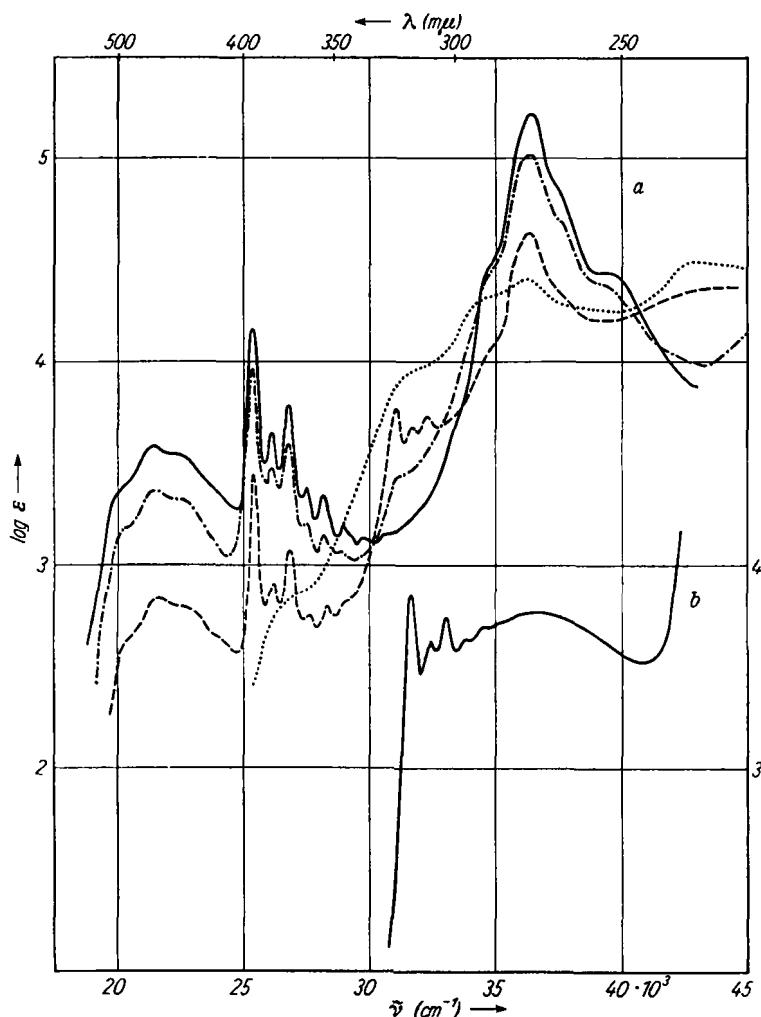


Abbildung 3. a) Die Photoreaktion der 2,3-Benzacridinbase in Äthanol bei Anwesenheit von Luftsauerstoff.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$ , Schichtdicke = 0.5 cm, Wellenlänge des Erregerlichts = 435  $\text{m}\mu$ . Bestrahlungszeiten  $t$ : — 0 Min., - - - 30 Min., — 180 Min., ····· 480 Min.  
b) Chinaldin-Base. Lösungsmittel: Äthanol.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$

In Benzol verläuft die Reaktion ähnlich. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Abbild. 4a (gemessen wurde in Abständen von je zehn Min.). Nur hat sich hier schon nach 30 Min. die strukturierte Bande mit dem  $0 \rightarrow 0$ -Übergang bei  $30900/\text{cm}$  deutlich ausgebildet. Sie steigt bei weiterer Bestrahlung bis zum Maximalwert von  $\log \epsilon = 3.84$  an und wird dann wieder abgebaut. Der Absorptionsverlauf beim Endprodukt ist mit dem in Äthanol identisch.

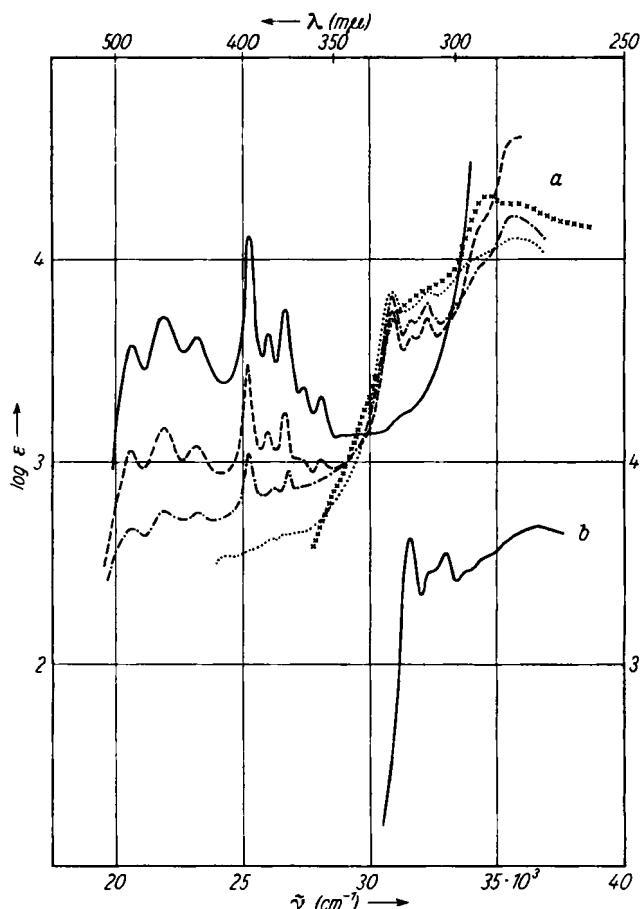
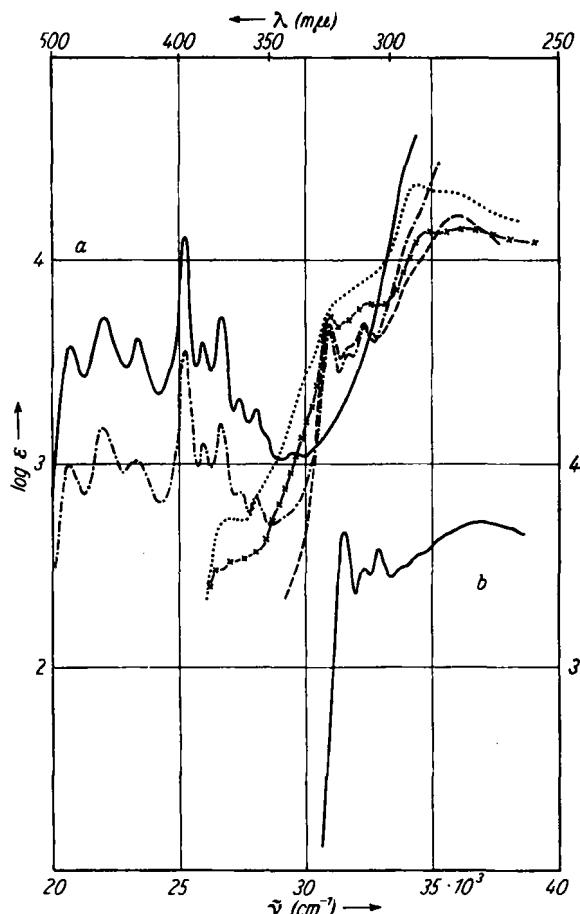


Abbildung 4. a) Die Photoreaktion der 2,3-Benzacridinbase in Benzol bei Anwesenheit von Luftsauerstoff.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$ , Schichtdicke = 0.5 cm. Wellenlänge des Erregerlichts = 435 m $\mu$ . Bestrahlungszeiten  $t$ : —— 0 Min., —— 30 Min., - - - 120 Min., ····· 180 Min., x x x x 360 Min. b) Chinaldin-Base. Lösungsmittel: Benzol.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$ .

In wasserstofffreien Lösungsmitteln, in denen beim Acridin, wie früher gezeigt, eine Photoreaktion ausbleibt<sup>1)</sup>, lässt sich bei 2,3-Benzacridin kein Unterschied gegenüber wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln feststellen. So verschwinden in Tetrachlorkohlenstoff, wie dies Abbild. 5a zeigt, die beiden langwelligen Banden der 2,3-Benzacridinbase mit bemerkenswert großer Geschwindigkeit. Hier wird schon nach 120 Min.

Bestrahlung das durch sein Absorptionsspektrum charakterisierte Endprodukt erreicht. Dieses Photoprodukt entsteht ebenso wie in Äthanol und Benzol über ein Zwischenprodukt mit einer feinstrukturierten Bande bei 31 000/cm.

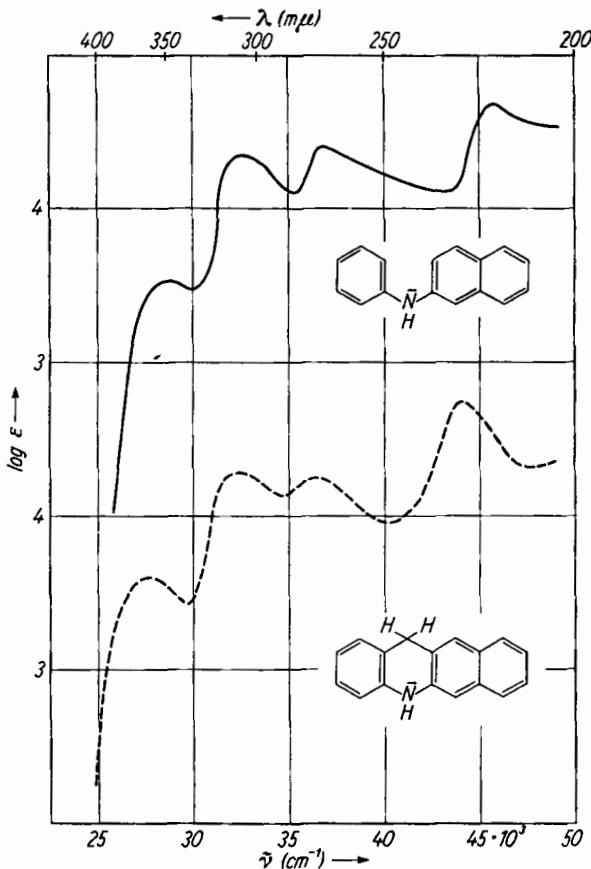


Denselben Verlauf der Photoreaktion findet man auch in Schwefelkohlenstoff, wobei in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit am größten ist.

Wie in den vorhergehenden Abbildungen gezeigt, läuft in allen untersuchten Lösungsmitteln die Photoreaktion gleich ab. Eine Abhängigkeit vom Lösungsmittel liegt bei 2,3-Benzacridin nicht vor. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zum Acridin dar, bei dem die Lösungsmittelmolekel an der Photoreaktion beteiligt ist.

Würde, wie dort, in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln auch eine Photoreduktion ablaufen, so müßte man hier 2,3-Benzacridan oder ein ähnliches Produkt nachweisen können. Dabei würde durch Anlagerung von Wasserstoff in 9,10-Stellung die aromatische Konjugation des 2,3-Benzacridins aufgehoben und man müßte ein dem Phenyl-β-

naphthyl-amin ähnliches Absorptionsspektrum erwarten. Wie Abbild. 6 zeigt, sind die Absorptionsspektren der beiden letzteren Verbindungen, von einer geringen Verschiebung abgesehen, einander sehr ähnlich. Man kann deshalb in O<sub>2</sub>-haltiger Lösung sowohl den Ablauf der Photoreaktion über das 2.3-Benzacridan als auch die Entstehung dieses Stoffes als Endprodukt ausschließen.



Abbild. 6. Absorptionsspektren von Phenyl-β-naphthyl-amin (—) und von 2.3-Benzacridan (---). Lösungsmittel: Äthanol,  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$

### 3. Identifizierung der Photoprodukte

Nach dem von ETIENNE und STAHELIN<sup>3)</sup> aufgestellten Oxydationsmechanismus soll die Photoreaktion des 2.3-Benzacridins über ein Photoperoxyd zum sog. „Mesochinon“ führen. Die Konstitution des Photoendprodukts wurde von den Autoren über den Vergleich (Schmelzpunkt und Elementaranalyse) mit dem synthetisch dargestellten 2.3-Benzacridin-dion-(1.4) angegeben. Jedoch wurde ein Photoperoxyd nur angenommen und nicht weiter gesichert.

Bei diesem angenommenen 2.3-Benzacridin-endoperoxyd-(1.4) ist zu erwarten, daß die Konjugation der  $\pi$ -Elektronen des tetracyclischen Systems an der Peroxo-Brücke

unterbrochen ist. Die beiden Kohlenstoffatome in 1 und 4-Stellung werden durch die Bindung an O<sub>2</sub> tetraedrisch und lassen keine Wechselwirkung zwischen den nun vorliegenden beiden aromatischen Gruppierungen zu. Auf der einen Seite müßte daher ein *o*-Dialkylbenzol, auf der anderen Seite ein *o*-Dialkylchinolin als Chromophor im Absorptionsspektrum nachweisbar sein.

In den Abbildungen 3–5 (Kurven b) sind die Absorptionsspektren des Chinaldins (der 2-Methyl-chinolinbase) in den jeweiligen Lösungsmitteln eingezeichnet. Der Vergleich der strukturierten Bandengruppe zwischen 31 000 und 33 000/cm des entstehenden Zwischenprodukts mit dem Spektrum des Chinaldins in diesem Bereich zeigt eine große Ähnlichkeit der beiden Kurven. So ist die relative Intensitätsverteilung der einzelnen Schwingungsbanden dieser nach PLATT als  ${}^1L_0$ -Übergang klassifizierten

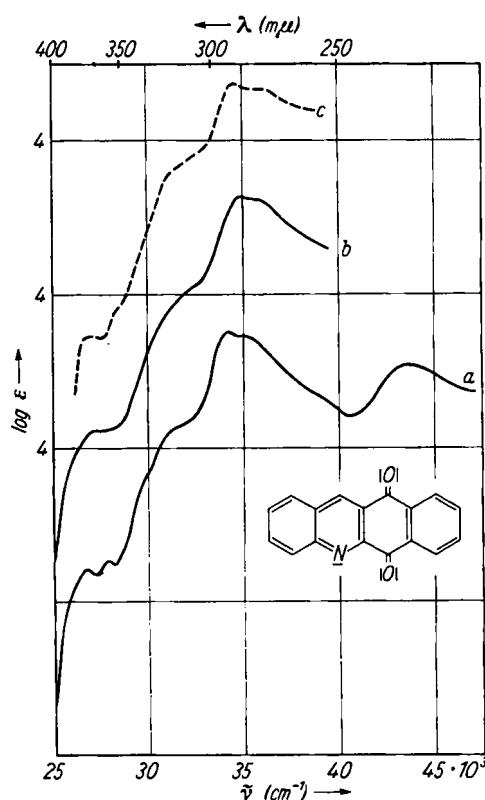


Abbildung 7

- a) Das Absorptionsspektrum von 2,3-Benzacridin-dion-(1,4). Lösungsmittel: Äthanol,  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = -183^\circ$
- b) Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$
- c) Bis zur Endstufe bestrahlte Lösung der 2,3-Benzacridinbase in Tetrachlorkohlenstoff.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$   
Wellenlänge des Erregerlichts = 435 mμ

Elektronenbande praktisch gleichartig. Auch liegen die Werte von  $\log \epsilon$ , abgesehen von Fehlern, die sich aus Konzentrationsunterschieden ergeben, in derselben Größenordnung von 3.6–3.8. Die Lage dieser Bandengruppe ist beim Photoprodukt wohl noch um ca. 500/cm bathochrom verschoben, doch dürfte dies auf den Einfluß des zweiten zu berücksichtigenden Alkylsubstituenten zurückzuführen sein. Ein weiterer spektroskopischer Nachweis für das Photoperoxyd über den disubstituierten Benzol-

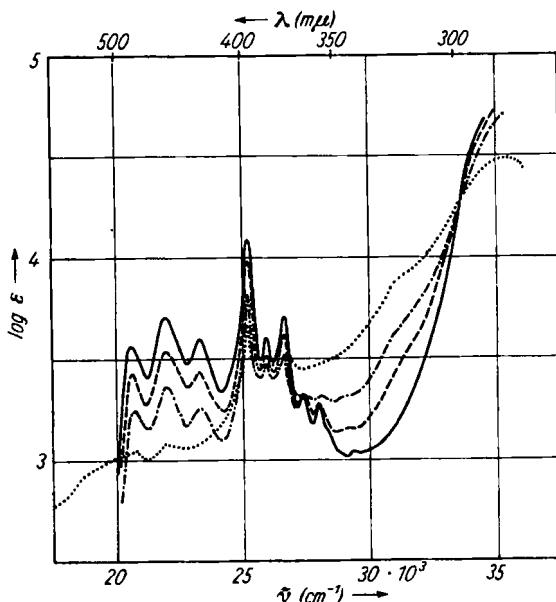
chromophor ist infolge Überlagerung intensiver Banden im Bereich um  $40000/\text{cm}$  nicht möglich.

Zu einer ähnlichen Aussage aus spektroskopischen Befunden kam J. GILLET<sup>6)</sup>, der die Photooxydation von Tetracen, dem isocyclischen Homologen des 2,3-Benzacridins, untersuchte. Dort tritt entsprechend der Naphthalinchromophor im Absorptionspektrum des Photoperoxyds in Erscheinung.

Schließlich stimmt der Kurvenverlauf des Spektrums eines synthetischen 2,3-Benzacridin-dions-(1,4) mit dem des Spektrums einer bis zur Endstufe belichteten Lösung von 2,3-Benzacridin recht gut überein (Abbild. 7). Damit dürfte auch die Konstitution des Photoendprodukts in  $\text{O}_2$ -haltiger Lösung als 2,3-Benzacridin-dion-(1,4) gesichert sein.

#### 4. Messungen unter Ausschluß von Luftsauerstoff

Bestrahlt man die 2,3-Benzacridinbase in Tetrachlorkohlenstoff oder anderen Lösungsmitteln unter Ausschluß von Sauerstoff (Abbild. 8), so scheint ebenfalls eine,



Abbild. 8. Die Photoreaktion der 2,3-Benacridinbase in Tetrachlorkohlenstoff unter Ausschluß von Luftsauerstoff.  $c = 10^{-4} \text{ m}$ ,  $T = 20^\circ$ , Schichtdicke = 0.5 cm. Wellenlänge des Erregerlichts = 435 mμ. Bestrahlungszeiten  $t$ : — 0 Min., - - - 5 Min., - - - - 15 Min., ······ 60 Min.

wenn auch wesentlich langsamere Photoreaktion stattzufinden, da mit zunehmender Bestrahlungsdauer die charakteristischen Banden des 2,3-Benzacridins absinken. Während jedoch bei der Photoreaktion in  $\text{O}_2$ -haltigem Tetrachlorkohlenstoff die beiden längstwelligen Banden nach 15 Min. ganz verschwunden sind (vgl. Abbild. 5), liegen sie hier nach derselben Zeit immerhin noch in einer Intensität vor, die etwa 55%

<sup>6)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **228**, 1812 [1949].

der Ausgangskonzentration entspricht. Nach längerer Bestrahlung unter Stickstoff beobachtet man lediglich eine Auffüllung des Minimums im 2,3-Benzacridinspektrum bei  $30\,000 - 31\,000/\text{cm}$ . Bei etwa  $31\,000/\text{cm}$  weist nur eine Inflexion auf eine neue Bande hin, das Auftreten der feinstrukturierten Bande des Zwischenprodukts dagegen bleibt, wie zu erwarten ist, aus.

Die bei Ausschluß von Sauerstoff nachgewiesene Photoreaktion könnte man mit der Bildung eines Dimeren erklären, wie es schon von ETIENNE vorgeschlagen wurde. Dies würde in Analogie zum Anthracen, bei dem auch Photooxydation und Photodimerisierung nebeneinander verlaufen, stehen. Da hier in stark verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, sind die Bedingungen zur Dimerisierung ungünstig.

### *5. Zusammenfassende Betrachtung der Photoreaktionen von Acridin und 2,3-Benzacridin*

Stellt man abschließend die Photoreaktion des schon früher untersuchten Acridins den hier vorliegenden Ergebnissen am 2,3-Benzacridin gegenüber, so ist der Unterschied im photochemischen Verhalten beider Stoffe deutlich zu erkennen. Während beim Acridin eine Photohydrierung in 9,10-Stellung auch in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln abläuft, unterliegt 2,3-Benzacridin einer Photooxydation in 1,4-Stellung.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist nach dem von G. O. SCHENCK vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus unter Beteiligung von C- bzw. N-Radikalstellen zu geben<sup>7)</sup>. Infolge der größeren H- und der fehlenden O-Affinität der N-Radikalstelle erfolgt bei Acridin zunächst eine Anlagerung eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel in 10-Stellung. Das sich bildende C-Radikal stabilisiert sich durch Dimerisierung<sup>1,2)</sup>. Somit wird auch das photochemische Verhalten des Phenazins verständlich, das in 9,10-Stellung zwei N-Radikalstellen besitzt und deshalb in H-haltigen Lösungsmitteln als Photoprodukt Dihydrophenazin liefert, was von CH. DUFRAISSE, A. ETIENNE und E. TOROMANOFF nachgewiesen wurde<sup>8)</sup>.

Die bewiesenen Zwischen- und Endprodukte der Photoreaktion bei 2,3-Benzacridin zeigen nun an, daß sich bei diesem Heterocyclus die reaktiven Radikalstellen nicht in 9,10-Stellung befinden; denn sonst würde ebenfalls ein Reduktionsprodukt zu erwarten sein (2,3-Benzacridan oder ein Dimeres). Sowohl die Bildung des 2,3-Benzacridin-endoperoxyds-(1,4) wie auch des 2,3-Benzacridin-dions-(1,4) weist auf die primäre Ausbildung eines C,C-Diradikals in 1,4-Stellung hin, wobei dessen große Affinität gegenüber  $\text{O}_2$  dann den weiteren Reaktionsweg bestimmt.

Das photochemische Verhalten des 2,3-Benzacridins ist dem des homologen Tetracens in der isocyclischen Reihe vergleichbar. Die beiden Stoffe unterscheiden sich jedoch dadurch, daß bei Tetracen das Endoperoxyd beständig ist, während sich das 2,3-Benzacridin-endoperoxyd-(1,4) zum 2,3-Benzacridin-dion-(1,4) stabilisiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. G. SCHEIBE, sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Förderung und apparative wie sachliche Beihilfe zu großem Dank verpflichtet.

<sup>7)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 675 [1953].

<sup>8)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 235, 759 [1952].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Präparatives:*

2.3-Benzacridan wurde nach M. SCHÖPFF<sup>9)</sup> sowie A. ALBERT, D. J. BROWN und H. DUEWELL<sup>10)</sup> aus 2.3-Benzacridon durch Reduktion mit 2.5-proz. Natriumamalgam in kochendem Alkohol erhalten. Das 2.3-Benzacridon erhält man nach obiger Literaturangabe aus Anilin und 3-Hydroxy-2-naphthoësäure mit anschließendem Ringschluß mittels  $\text{POCl}_3$ .

2.3-Benzacridin wurde nach L. v. BRAUN<sup>11)</sup> durch Oxydation von 2.3-Benzacridan mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung dargestellt. Zur Gewinnung der spektroskopisch reinen Substanz wurde aus 100 Tln. Alkohol umkristallisiert, mit n-Heptan im Soxhlet extrahiert und schließlich über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

2.3-Benzacridin-dion-(1.4) wurde nach ETIENNE und STAHELIN<sup>3)</sup> aus 2.3-Benzacridin und Chromsäure und Kochen in Eisessig dargestellt sowie durch Hochvakuumsublimation bei 270° gereinigt.

Chinaldin wurde als käufliches Präparat der Fa. SCHUCHARDT verwendet, es wurde vor der Messung destilliert.

Phenyl- $\beta$ -naphthyl-amin wurde nach C. GRAEBE<sup>12)</sup> durch Erhitzen von molaren Mengen von Anilin und  $\beta$ -Naphthol mit wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  erhalten.

### *Experimentelles:*

Die Lösungsmittel Äthanol, Isopropylalkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und n-Heptan wurden in spektroskopischer Reinheit verwendet (Fa. MERCK, Darmstadt).

Zur Bestrahlung diente eine Quecksilberhochdrucklampe Osram HBO 200, in deren Strahlengang als Wärmeschutzfilter eine  $1/10 \text{ m CuSO}_4$ -Lösung gebracht wurde. Dahinter wurde mit Hilfe eines Präzisionslinienfilters, PIL der Fa. Schott & Gen., Mainz, das Licht der Quecksilberlinie bei  $435 \text{ m}\mu$  ausgesondert (Schwerpunkt der längstwelligen Absorptionsbande).

Die Bestrahlung erfolgte in Quarzstandküvetten der Fa. Hellma mit eingeschliffenem Glasstopfen.

Die Herstellung der Lösungen und das Abfüllen der Küvetten unter Ausschluß von Sauerstoff geschah mit Hilfe einer zu diesem Zwecke zusammengestellten, evakuierbaren Glasapparatur. Als Schutzgas wurde nachgereinigter Stickstoff der Fa. Linde verwendet, der noch durch eine eingeschaltete Stickstoffreinigungs- und Trocknungsapparatur geleitet wurde. Als sauerstoffbindendes Mittel wurde BTS-Kontakt der BASF eingesetzt und ein  $\text{CrCl}_2$ -Turm nachgeschaltet. Zur Trocknung dienten je ein U-Rohr mit konz. Schwefelsäure und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrenphotometer PMQ II der Fa. Zeiß gemessen.

9) Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2589 [1883].

10) J. chem. Soc. [London] 1948, 1284.

11) Liebigs Ann. Chem. 451, 31 [1926].

12) Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 14612; Frdl. 1, 411.