

# ZUR PHOTSENSIBILISIERTEN SAUERSTOFFÜBERTRAGUNG

## UNTERSUCHUNG DER TERMINATIONSSCHRITTE DURCH BELICHTUNGEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

E. KOCH

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mulheim-Ruhr

(Received in Germany 20 May 1968; Received in the UK for publication 29 May 1968)

**Zusammenfassung**—Die Eigenschaften des  $O_2$ -haltigen Zwischenproduktes ( $X$ ) der photosensibilisierten  $O_2$ -Übertragung wurden unter Berücksichtigung der vorgelagerten Diffusionsprozesse untersucht. Im Bereich von  $+50$  bis  $-150^\circ$  folgen die Quantenausbeuten der  $O_2$ -Aufnahme für zahlreiche Systeme einem einfachen Zeitgesetz. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden die Entropien und Aktivierungsenergien sowohl der Desaktivierung des Zwischenproduktes als auch seiner Reaktion mit dem Akzeptor ( $A$ ) berechnet.

Die Zerfallskonstante von  $X$  ist praktisch vom Sensibilisator ( $k_N \sim 5 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$  in Methanol) und von der Temperatur unabhängig. Für die Bildung des Endproduktes ist daher wahrscheinlich elektronisch angeregter Sauerstoff massgeblich, dessen Reaktivität durch benachbarte Sensibilisator- und Lösungsmittelmoleküle nur geringfügig beeinflusst wird.

Die Aktivierungsenergien ( $E_H$ ) für die  $AO_2$ -Bildung nehmen in folgender Reihenfolge ab: Buten-(2), 2-Methyl-propen, 2-Methylbuten-(2), 2,3-Dimethyl-buten-(2), Cyclohexadien-(1,3), Cyclopentadien ( $\cong 0$ ). Allgemein wird  $E_H$  durch Methylsubstitution an Doppelbindungen herabgesetzt<sup>6</sup>; der Einfluss voluminöserer Gruppen wird diskutiert<sup>6</sup>.

Die Entropien ( $\Delta S$ ) liegen für 42 der 46 geprüften Akzeptoren zwischen  $-12$  und  $-18 \text{ cal/Mol.Grad}$ .

**Abstract**—The oxygen containing intermediate  $X$  in photosensitized oxygen transfer-reactions as well as the significance of the preceding diffusion processes have been investigated.

In the range  $+50/-150^\circ$  the quantum yield of the  $O_2$  consumption by the acceptor ( $A$ ) follows a simple rate law. Rate constants, entropies and activation energies have been determined for the deactivation of  $X$  as well as for its reaction with  $A$ .

The decay constant of  $X$  is practically independent of sensitizer ( $k_N \approx 5 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$  in methanol) and temperature. Electronically excited  $O_2$  is suggested as the reactive species ( $X$ ), whose reactivity is only slightly modified by different sensitizers and solvents.

The activation energies ( $E_H$ ) for the formation of  $AO_2$  decrease in the order: 2-butene, 2-methylpropene, 2-methyl-2-butene, 2,3-dimethyl-2-butene, 1,3-cyclohexadiene, cyclopentadiene ( $\cong 0$ ). In general,  $E_H$  is lowered by methyl substitution of the double bonds; the influence of more voluminous groups is discussed.

$\Delta S$  is  $-12/-18 \text{ cal/deg mole}$  for 42 out of 46 different acceptors.

### EINLEITUNG

PHOTSENSIBILISIERTE Sauerstoffübertragungen auf organische Akzeptoren ( $= A$ )<sup>1-3</sup> erfolgen in Lösung entweder nach einem durch Dehydrierung von  $A$  eingeleiteten monoradikalischen Mechanismus ( $= \text{Typ I}$ )<sup>3-6</sup> oder durch sensibilisierte Addition des Sauerstoffs ohne Auftreten monoradikalischer Zwischenprodukte ( $= \text{Typ II}$ ).<sup>1, 3, 5, 7-10</sup>

Bei den Reaktionen vom Typ II konnte kinetisch ein oxydierendes Zwischenprodukt nachgewiesen werden, dessen Entstehung auf einer Reaktion zwischen angeregtem Sensibilisator und Sauerstoff im Grundzustand beruht.<sup>11-17</sup> Über dieses

Zwischenprodukt bestanden verschiedene Vorstellungen, die bis auf zwei aus spektroskopischen, kinetischen, energetischen und chemischen Gründen ausgeschlossen wurden:<sup>1,2,14</sup> Die Forderung nach einem biradikalischen Addukt zwischen angeregtem Sensibilisator und Sauerstoff (Sens:<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) nach Schenck<sup>1,7,8,15-26</sup> und die Annahme eines angeregten Sauerstoffmoleküls im Singlettzustand nach Kautsky.<sup>3,5,27-30</sup> Auch bei rein thermischen Prozessen wurde in neuerer Zeit angeregter Singlett-Sauerstoff als Zwischenprodukt diskutiert, so bei der Oxydation von Olefinen durch Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Hypochlorit<sup>3,31-36</sup> und durch Ozon-Addukte der Ester der phosphorigen Säure.<sup>37</sup>

Als besonders geeignet zur Untersuchung der Eigenschaften des Zwischenprodukts auf kinetischem Wege erwiesen sich Belichtungen in einem weiten Temperaturbereich. Orientierende Untersuchungen der Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit photosensibilisierter Sauerstoff-Übertragungen nach Typ II<sup>38-40</sup> hatten ergeben, dass wegen der minimalen Aktivierungsenergien aller Teilprozesse zahlreiche Akzeptoren noch bei -150° in geeigneten Lösegemischen gut reagieren können. Inzwischen haben wir die zunächst verwendeten Belichtungsapparaturen in ihrer Temperaturkonstanz, Sauerstoffversorgung und Betriebssicherheit verbessert und automatisiert, um eine grosse Anzahl von Versuchen unter Verwendung verschiedenster Akzeptoren, Sensibilisatoren und Lösungsmittel bei möglichst feiner Temperaturabstufung zwischen +20 und -140° rationell durchführen zu können. Das inzwischen sehr reichhaltige Material bestätigt im wesentlichen die wenigen früher ermittelten Zahlenwerte für Aktivierungsenergien und -entropien und erlaubt eine genauere Untersuchung des Einflusses von Akzeptor, Sensibilisator und Lösungsmittel auf die Terminationsschritte.

#### Kinetik der Tieftemperaturreaktionen

Die Sauerstoff-Aufnahme-Geschwindigkeit  $\dot{n}_{O_2}$  einer photosensibilisierten Sauerstoffübertragung ist der Bildungsgeschwindigkeit des Endprodukts  $AO_2$  proportional und gehorcht folgendem Zeitgesetz:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{dAO_2}{dt} = -\frac{dA}{dt} = f_1(O_2)f_2(O_2) \cdot \frac{[A]}{[A] + \beta} \quad (1a)^{3,5,41}$$

$f_1(O_2)$  und  $f_2(O_2)$  sind hier Funktionen, die die Konkurrenz der Bildungsreaktion des (Singlett-) angeregten Sensibilisators  $^1S_1$  zu den möglichen Folgereaktionen beschreiben und die Reaktionskonstanten von mindestens sieben Teilprozessen enthalten; nämlich Absorption ( $^1S_0 \xrightarrow{h\nu} ^1S_1$ ), Fluoreszenz ( $^1S_1 \rightarrow ^1S_0 + h\nu$ ), "internal conversion" ( $^1S_1 \rightarrow ^1S_0$ ), "intersystem crossing" ( $^1S_1 \rightarrow ^3S_1$  und  $^3S_1 \rightarrow ^1S_0$ ) und Bildung des "oxydierenden Zwischenprodukts" aus  $^1S_1$  oder  $^3S_1$ .

$\beta$  wird auch als "Halbwertskonzentration" bezeichnet und bedeutet diejenige Akzeptorkonzentration, für die die Hälfte des möglichen Maximalwerts der Reaktionsgeschwindigkeit [=  $f_1(O_2) \cdot f_2(O_2)$ ] erreicht wird.

$f_1(O_2)$  und  $f_2(O_2)$  sind nur vom Sensibilisator und von der O<sub>2</sub>-Konzentration abhängig. Wird diese durch ausreichende Gasversorgung konstant gehalten, so vereinfacht sich Gleichung (1a) zu

$$\dot{n}_{O_2} = -\frac{dA}{dt} = \alpha \frac{[A]}{[A] + \beta} \quad (1b)$$

Die allgemeine Gültigkeit dieser Gleichung wurde an zahlreichen Reaktionen zwischen  $+50$  und  $-140^\circ$  bestätigt<sup>16, 17, 39, 40</sup> (vgl. Abb. 1).  $\beta$  ergibt sich als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen des oxydierenden Zwischenprodukts: Der Desaktivierung zu additions-unfähigem molekularem Sauerstoff (ggf. unter Abspaltung eines weiteren Teilchens wie des Sensibilisators) und der Reaktion mit A, die zur Bildung des Endprodukts  $AO_2$  führt. Die  $\beta$ -Werte sind daher ein reziprokes Mass für die Reaktivität der Akzeptoren. Wir bestimmten sie für jeden Versuch durch lineare Interpolation in einem Diagramm, in dem die reziproke Gasaufnahme-Geschwindigkeit als Funktion der reziproken Akzeptorkonzentration, die sich nach Gleichung (1b) aus der Gasaufnahme ergibt, aufgetragen war (Abb. 1). Trägt man  $\beta$  für eine bestimmte Akzeptor-Sensibilisator-Lösungsmittel-

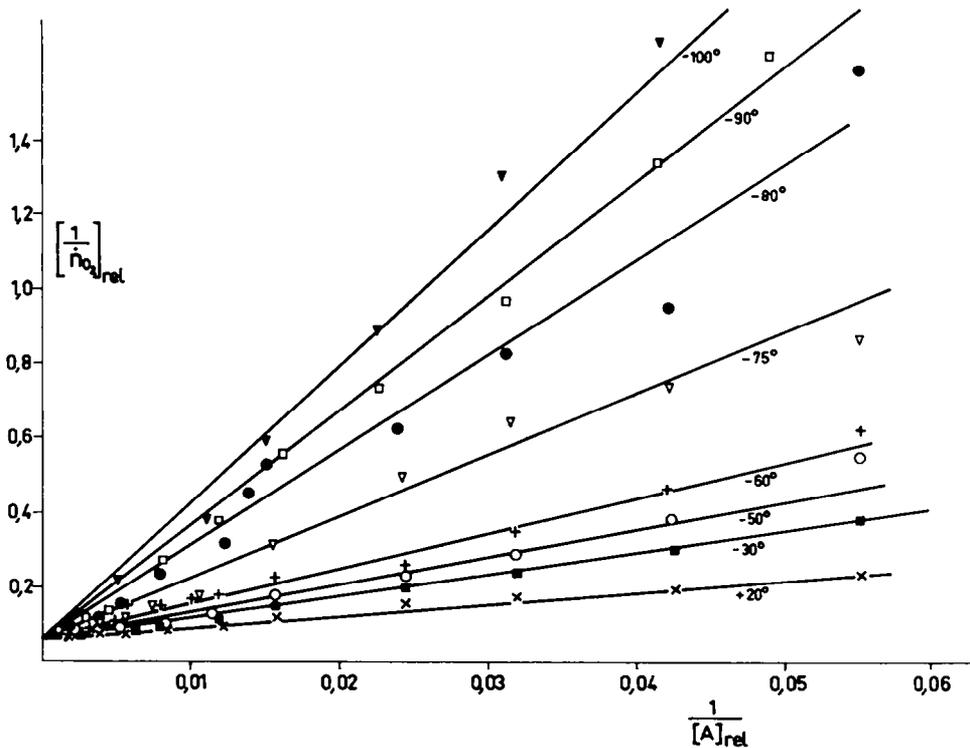


ABB. 1 Beispiel für Bestimmung der Halbwertskonzentration  $\beta$  aus der Geraden

$$\frac{1}{\dot{n}_{O_2}} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} \times \frac{1}{[A]}$$

MB/ $\alpha$ -Terpinen in Äthanol ( $[A]_0 = 0.017$  Mol/für alle Versuche;  $\frac{1}{\alpha} = 0.06$ )

Abkürzungen vgl. S. 6302

Kombination als Funktion von  $1/T$  logarithmisch auf, so lassen sich die Systeme nach der Art der Funktion und Grösse der  $\beta$ -Werte in vier Gruppen einteilen (Abb. 2, 3a, 3b):

I Gerade mit minimalem  $\beta_{+20}$  (in Methanol  $< 0.002$  Mol/l)

- II positiv gekrümmte Kurve, die für tiefe Temperaturen asymptotisch in eine Gerade übergeht ( $\beta_{+20^\circ} = 0.002$  bis  $0.005$  Mol/l.)
- III positiv gekrümmte Kurve, die sowohl für tiefe als auch für hohe Temperaturen in je eine Gerade übergeht ( $\beta_{+20^\circ} = 0.005$  bis  $0.05$  Mol/l.)
- IV Gerade im gesamten Bereich ( $\beta_{+20^\circ} > 0.05$  Mol/l.)

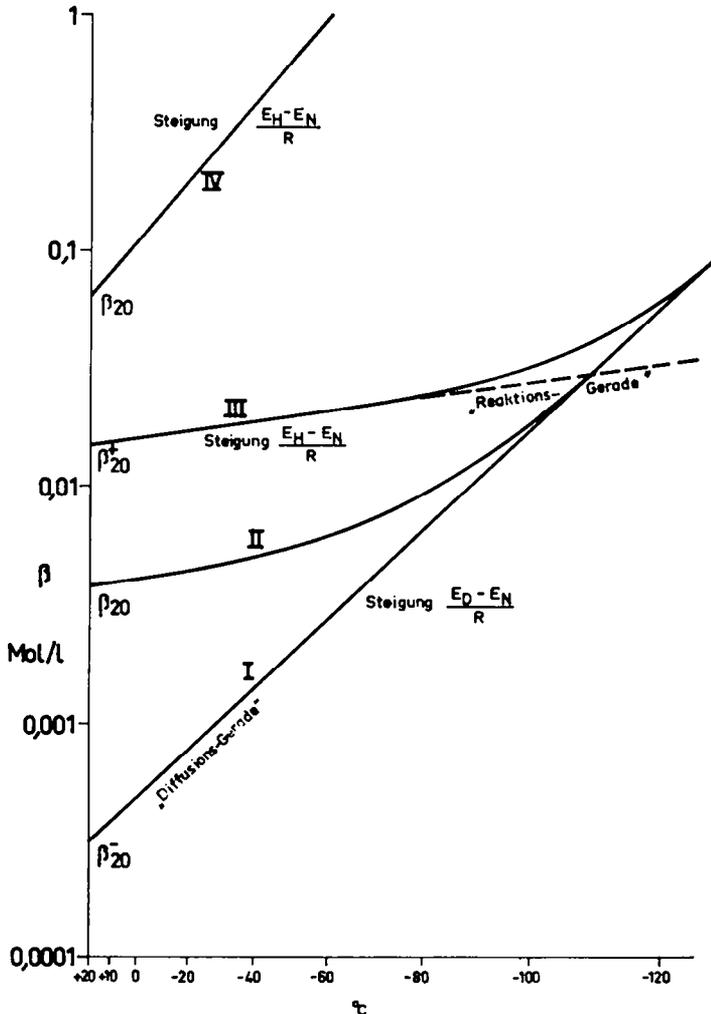


Abb. 2 Verschiedene Typen von Temperaturabhängigkeiten der Halbwertskonzentrationen (in Methanol).  
(Angenommen sind Akzeptoren mit gleichen Diffusionskoeffizienten bei gleichbleibendem Sensibilisator.)

Wir nehmen nun an, dass aus dem sauerstoffhaltigen Zwischenprodukt (= X) und dem Akzeptor ein Begegnungskomplex  $A \dots X$  gebildet wird,<sup>11, 12, 24, 39</sup> der entweder in die Ausgangsprodukte zerfällt oder  $AO_2$  bildet (Hauptreaktion in

Schema 1).  $\beta$  lässt sich unter Annahme der Stationaritätsbedingung für die Zwischenprodukte durch die Konstanten der Teilschritte ausdrücken:

$$\beta = k_N \frac{\overleftarrow{k}_D + k_H}{\overrightarrow{k}_D \cdot k_H} \quad (2)$$

( $k_H$  = Geschwindigkeitskonstante der Hauptreaktion,  $k_N$  = Geschwindigkeitskonstante der Nebenreaktion).

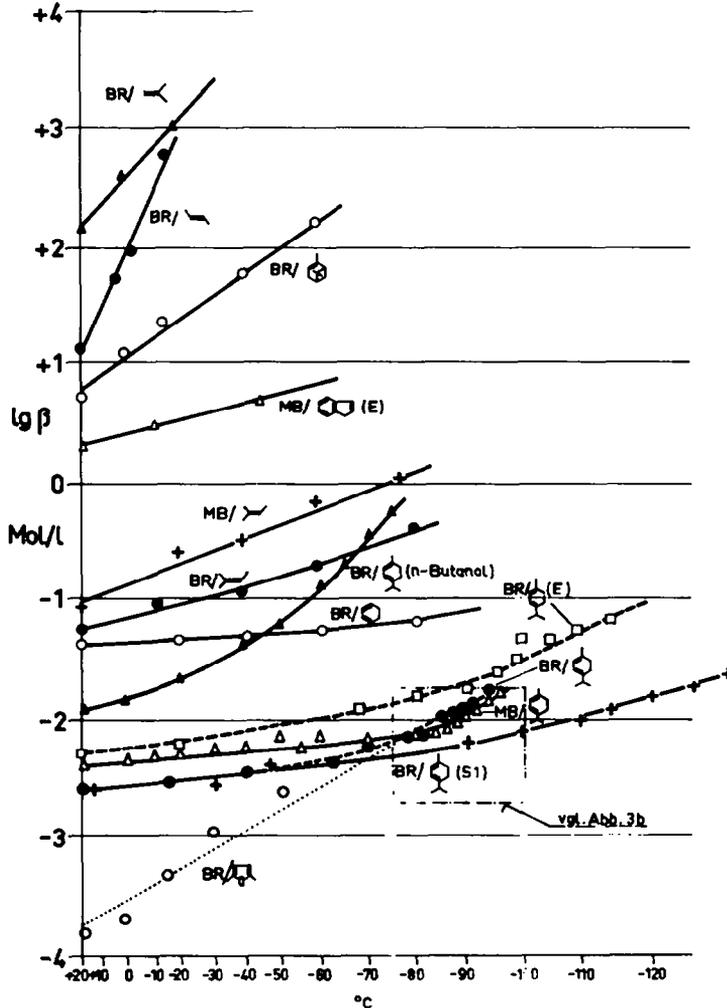


Abb. 3a Beispiele für die Temperaturabhängigkeit der Halbwertskonzentration in Methanol bzw. anderen Lösungsmitteln (Abkürzungen vgl. S. 6302).

Für die Temperaturabhängigkeit aller Teilprozesse, auch der Diffusionsschritte,<sup>40, 42, 43</sup> gilt näherungsweise

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (2) folgt

$$\ln \beta = \ln \left[ \frac{A_N}{A_H} \cdot \frac{1}{K} \exp \frac{E_H - E_N}{RT} + \frac{A_N}{A_D} \exp \frac{E_D - E_N}{RT} \right] \quad (4)$$

mit

$$K = \frac{\vec{k}_D}{\overleftarrow{k}_D} \quad (5)^{44}$$

Unter den durchweg erfüllten Voraussetzungen  $E_H > E_N$  und  $E_D > E_N$  beschreibt die Gleichung (4) eine Kurve mit positiver Krümmung, die zwei Geraden als Asymptoten hat, wie sie in der Tat für die Akzeptoren der Gruppe III gefunden wurde. Wir

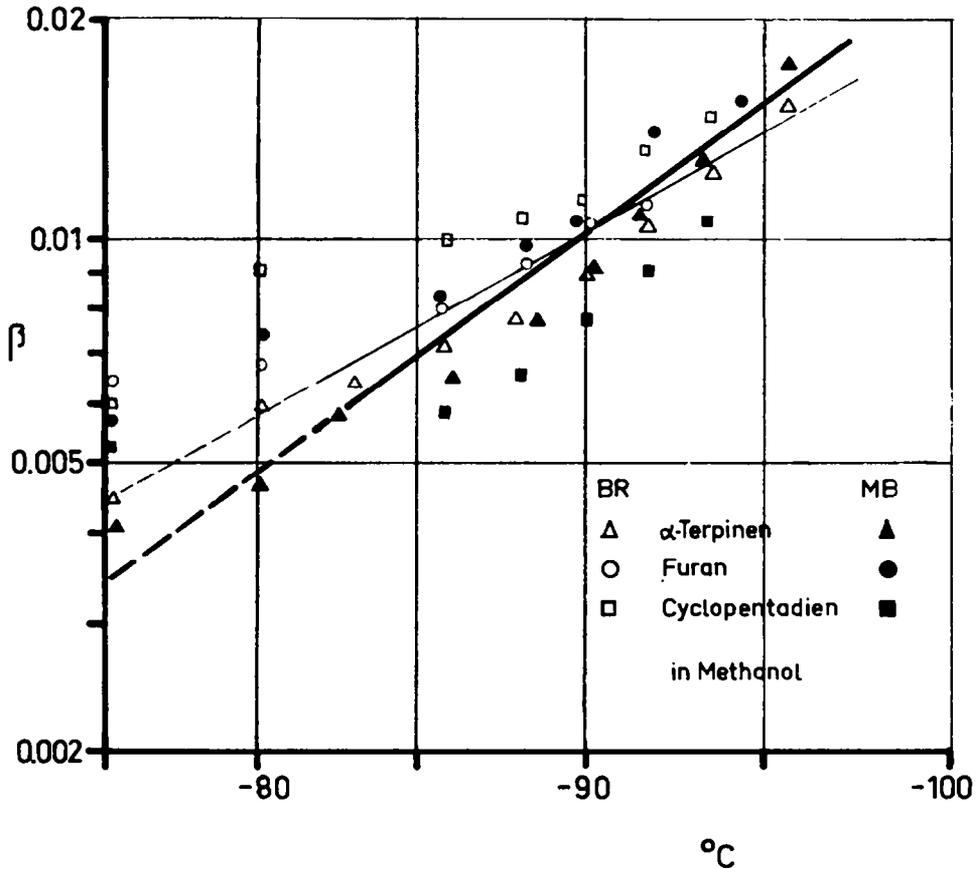
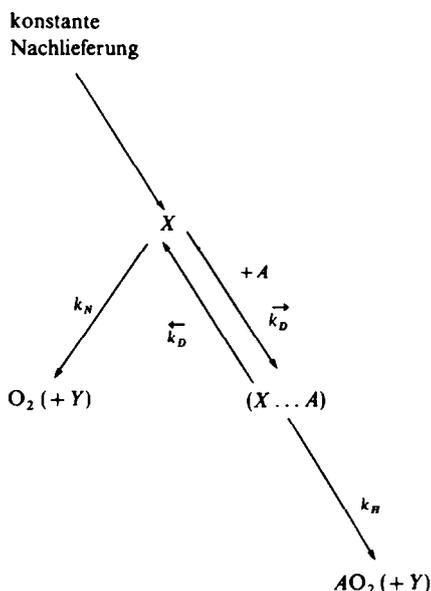


ABB. 3b Ausschnitt aus Abb. 3a; Abkürzungen vgl. S. 6302

wollen die Geraden zur Abkürzung mit "Reaktions"- (bei hohen Temperaturen) und "Diffusions"-Gerade (bei tiefen Temperaturen) bezeichnen. Wird  $E_H \ll E_D$ , so verschwindet in Gleichung (4) der erste Summand gegen den zweiten, und die Kurve wird zur Diffusions-Geraden. Umgekehrt ist bei langsam reagierenden Akzeptoren

der zweite Summand unwesentlich, und wir erhalten die Reaktions-Gerade. Diese beiden Grenzfälle sind in den Gruppen I und IV experimentell realisiert. Die Systeme der Gruppe II unterscheiden sich von denen der Gruppe III dadurch, dass die Reaktions-Gerade sich nicht mehr im zugänglichen Temperaturbereich befindet.

SCHEMA 1



Die Asymptoten haben die Steigungen  $(E_D - E_N)/R$  und  $(E_H - E_N)/R$ , ihre Ordinatenabschnitte  $\beta_{20}^+$  und  $\beta_{20}^-$  erlauben die Berechnung der Reaktionskonstanten aus den Diffusionskonstanten (vgl. Abb. 2):

$$k_N = k_D^- \cdot \beta_{20}^- \quad (6)$$

$$k_H = \frac{k_N}{\beta_{20}^+ \cdot K} \quad (7)$$

*Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierungsreaktion aus den Ergebnissen mit diffusionsbestimmten Prozessen (Gruppen I–III)*

Für alle untersuchten Systeme, die durch geeignete Wahl der Temperatur eine Interpolation auf die beiden Grenz-Geraden der  $\beta$ -Diagramme (Abb. 2) erlauben, erhält man nach dem Vorhergehenden durch Anwendung diffusionskinetischer Vorstellungen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien von Haupt- und Nebenreaktion. Da jedoch zur näheren Untersuchung der Hauptreaktion nach Gleichung (7) eine Kenntnis der Desaktivierungs-Geschwindigkeitskonstanten erforderlich ist, haben wir zunächst an Systemen der Gruppen II und III die Lage der Diffusionsgeraden ermittelt. Diese sollte bei gleichbleibendem Sensibilisator und Lösungsmittel vom Akzeptor unabhängig sein, sofern das Modell (Schema 1) richtig ist.

Zur Prüfung wählten wir  $\alpha$ -Terpinen, Cyclopentadien (Gruppe III) und Furan (Gruppe II) als Akzeptoren, belichteten bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $-80^\circ$  und  $-125^\circ$  und bei kleinen Akzeptor-Anfangskonzentrationen ( $< 2 \times 10^{-2}$  Mol/l.) bis zum Ende der  $O_2$ -Aufnahme und bestimmten die  $\beta$ -Werte wie oben (Abb. 3a, b). Aus den Steigungen der Temperatur-Zähigkeits-Kurven des Lösungsmittels<sup>40, 42, 43</sup> schätzten wir die Aktivierungsenergien der Diffusion  $E_D$  ab (Tabelle 1)

Legende zu Tabellen 1-5:

$E_N$  und  $E_H$  in kcal/Mol;  $k_B$  [ $\text{sec}^{-1}$ ];  $k_N$  [ $\text{sec}^{-1}$ ];  $\beta$  [Mol/l]  $\Delta S_H$ ,  $\Delta S_N$  [cal/Mol. Grad]

Sensibilisatoren:	BR	Rose bengale
	MB	Methylenblau
	TCIEO	Tetrachloreosin
	EO	Eosin
	TCIF	Tetrachlorfluorescein
	BNT	Binaphthylenthiophen
	HP	Hämatoporphyrin
	PP	Protoporphyrin
	CN	Natrium-Chlorophyllin
	AR	Acridinorange

Lösungsmittelgemische:

Lösungsmittel	Volumen-Teile				
	E	EP	F	S1	K
Methanol	2	2	2	3	
Äthanol					2
n-Propanol	2	2	2	4	
Aceton	1	1		2	
Äther			6	8	4.5
Essigester				4	2
Petroläther $< 40^\circ$			5	4	
Isopentan				4	
Propan		1			

TABELLE 1. MITTLERE "AKTIVIERUNGSENERGIEN DER DIFFUSION"  
( $E_D$ ) IN kcal/Mol

Methanol	3.7	n-Hexanol	5.3	E	2.3
Äthanol	3.9	n-Heptanol	5.8	EP	~2.2
n-Propanol	4.4	n-Oktanol	~5.5	K	1.9
n-Butanol	4.7	n-Decanol	~6	S1	1.9
		Toluol	3.5		

und anhand der weitgehend erprobten Näherungsgleichungen von Wilke und Chang<sup>45, 46</sup> die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $\vec{k}_D$ .

Diese wie  $\beta_{20}^+$  und  $\beta_{20}^-$  auf  $+20^\circ\text{C}$  zu beziehenden Größen werden für das voluminösere Sens.<sup>7a</sup>  $O_2$  wesentlich geringer als für den Singlett-Sauerstoff. Sie können unter der Annahme kugelförmiger Moleküle über die Atomvolumina ineinander umgerechnet werden.

TABELLE 2.  $k_N$ -,  $E_N$ - UND  $A_N$ -WERTE FÜR CYCLOPENTADIEN (CPD), FURAN (FUR) UND  $\alpha$ -TERPINEN (T)

Sens.	Akzeptor	$k_N^*$ 10 <sup>6</sup>	$E_N$	$A_N^*$	$\Delta S^*$
<i>Lösungsmittel: Methanol (vgl. Abb. 3b)</i>					
BR	T	3.0	-0.2		
	CPD	4.3	0.1	$4.0 \times 10^6$	-30.2
	Fur	3.8	$\pm 0$		
MB	T	1.3	-0.3		
	CPD	1.8	-0.4	$2.0 \times 10^6$	-31.6
	Fur	1.7	-0.2		
<i>Lösungsmittel: E</i>					
BR	T	12	$\pm 0$		
	CPD	16	0.2	$15 \times 10^6$	-27.6
	Fur	11	0.2		
MB	T	13	0.1		
	CPD	11	$\pm 0$	$13 \times 10^6$	-27.9
	Fur	—	—		
Fehlergrenze	ca.	$\pm 25\%$	$\pm 0.2$	$\pm 25\%$	$\pm 0.4$

\* Bezogen auf Sens<sup>rad</sup>O<sub>2</sub>.

Nach der Gleichung (6) ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte für die Desaktivierungskonstanten  $k_N$  (Tabelle 2). Die Verwendung verschiedener Sensibilisatoren hat auf die Werte keinen grossen Einfluss (Tabelle 3). Bei Änderung des Lösungsmittels sind jedoch grössere Unterschiede erkennbar (Tabelle 4): In

TABELLE 3. REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER DESAKTIVIERUNGSRREAKTION

Sensibilisator	$k_N$ für Sens <sup>rad</sup> O <sub>2</sub> [ $\times 10^6$ ]		$k_N$ für <sup>1</sup> O <sub>2</sub> [ $\times 10^6$ ]		$E_N$	$A_N^\dagger$ [ $\times 10^6$ ] in Methanol	$\Delta S_N^\ddagger$
	in MeOH	in E	in MeOH	in E			
BR	4.0 $\pm$ 1	12 $\pm$ 3	7.0	21	$\pm 0$	4.0	-30.2
TCIEO	6.5 $\pm$ 2		11.0		<0.7	<18.0	-27.3
EO		8 $\pm$ 3	(13.0)	26		?	?
TCIF	6.5 $\pm$ 2		12.0		<1.0	<30.0	>-26.3
MB	1.7 $\pm$ 0.5	10 $\pm$ 4	2.5	20	-0.2	2.0	-31.6
BNT	(3.4 $\pm$ 0.8)*		(5.4)		+0.3	6.0	-29.5
AR	1.2 $\pm$ 0.4		2.0			1.4	-32.3
HP	(5 $\pm$ 2)†						
PP	(4 $\pm$ 1)†						
CN		11 $\pm$ 5		25			

\* Toluol + 10% Methanol.

† Aceton + 30% Pyridin.

‡ bezogen auf Sens<sup>rad</sup>O<sub>2</sub>.

polaren Lösungs- oder Mischlösungsmitteln ist die Desaktivierungsgeschwindigkeit deutlich höher. Die Aktivierungsenergien für die Desaktivierungsreaktion liegen bei fast allen getesteten Lösungsmitteln um Null. In einigen Fällen, wie in Äthanol,

TABELLE 4. LÖSUNGSMITTELEINFLUSS  
Akzeptor:  $\alpha$ -Terpinen Sensibilisator: BR

Lösungsmittel		$k_N \times 10^6$	$E_N$	$E_H$	$k_H$	$A_N$ $10^6$	$A_H$ $10^9$
Methanol	BR	4 $\pm$ 1	$\pm 0$	0.4 $\pm$ 0.2	$1.7 \times 10^9$	4.0	3.4
Äthanol	BR	9 $\pm$ 3	< +1.0	< 1.0	$3.6 \times 10^8$	< 40.0	< 2.0
	MB	(4 $\pm$ 1)		(< 0.6)	( $1.7 \times 10^8$ )		
n-Propanol	BR	3.4 $\pm$ 1	< +0.8	< 0.8	$3.5 \times 10^8$	< 14.5	< 1.3
	MB	(1.1 $\pm$ 0.3)		< 0.6	( $1.2 \times 10^8$ )		
n-Butanol	BR	4 $\pm$ 1	+0.4	< 2.8	$2.8 \times 10^8$	8	20
n-Hexanol		7 $\pm$ 2	$\sim +1.5^*$	—	$1.3 \times 10^8 \dagger$	21	
n-Heptanol		4 $\pm$ 1	$\sim +1.5^*$	—	$1.2 \times 10^8 \dagger$	55	
n-Oktanol		1 $\pm$ 0.2	$\sim +1.0^*$	—	$1.4 \times 10^7 \dagger$	4	
n-Decanol		0.5 $\pm$ 0.2	?	—	$4.0 \times 10^7 \dagger$	1	
Toluol		5 $\pm$ 1	$\sim 0$	—	$1.2 \times 10^8 \dagger$	5	$\sim 0.1$
E		12 $\pm$ 2	$\pm 0$	0.6 $\pm$ 0.2	$1.4 \times 10^9$	13	$\sim 1.4$
EP		25 $\pm$ 5	$\pm 0$	< 0.4 $\pm$ 0.2	$1.7 \times 10^9$	25	< 1.7
F		25 $\pm$ 5	$\sim 0$	0.2 $\pm$ 0.2	$2.0 \times 10^8$	25	$\sim 0.2$
SI		12 $\pm$ 3	-0.1	< 0.5 $\pm$ 0.2	$2.4 \times 10^9$	12	< 2.4
K		30 $\pm$ 7	$\sim 0$	0.3 $\pm$ 0.2	$3.0 \times 10^8$	30	$\sim 0.3$

$k_N$  und  $A_N$  liegen um den Faktor 1,7 höher, wenn  $^1\text{O}_2$  statt  $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$  angenommen wird.

\* Nur orientierende Messungen. Fehlergrenze  $\sim \pm 0.5$  kcal/Mol.

† Unter der Annahme  $E_N = 0$ .

ist offenbar auch bei tiefsten Arbeitstemperaturen die "Diffusions"-Gerade noch nicht ganz erreicht, so dass die angegebenen  $E_N$ -Werte Maximalwerte sind.

#### Reaktion des sauerstoffhaltigen Zwischenproduktes mit dem Akzeptor

Für die Akzeptoren der Gruppen III und IV erhält man die Aktivierungsenergien der Hauptreaktion,  $E_H$ , aus der Steigung der "Reaktions"-Geraden, während bei den Systemen II nur Maximalwerte nach dem Anlegen einer Tangente an die  $\beta$ -Kurve bei hohen Temperaturen berechnet werden können (Abb. 2 und 3).

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_H$  nach Gleichung (7) lässt sich nur orientierend vornehmen. Zwar ist  $\beta$  vor allem im Bereich von ca. 0.01 bis ca. 1 Mol/l recht genau ( $\pm 5\%$ ) zu erhalten. Für die Größen K und  $k_N$  gehen jedoch die Unsicherheiten bei der Abschätzung von Diffusionskoeffizienten ein, weshalb die Fehlergrenze für  $k_H$  mit ca.  $\pm 50\%$  relativ hoch liegt. Die Werte für  $k_H$  erstrecken sich jedoch über fünf Zehnerpotenzen (Tabelle 5a-d) und passen zusammen mit den berechneten Aktivierungsenergien und Entropiewerten recht gut in das Bild, das wir uns heute vom mechanistischen Ablauf der Hauptreaktion machen.<sup>1, 3, 10, 41</sup>

In die Übersicht (Abb. 4) haben wir auch die Akzeptoren der Gruppen I und II sowie einige Verbindungen aufgenommen, deren  $\beta$ -Werte bisher nur bei ca. 20° im Schenckschen Arbeitskreis bestimmt wurden. Für diese nahmen wir plausible

TABELLE 5. AKTIVIERUNGSENERGIEN, REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND ENTROPIEN FÜR VERSCHIEDENE AKZEPTOREN (in Methanol)

(5a) Carbocyclische konjugierte Diene

Akzeptor	Sens.	$\beta_{20}^+$	$E_H$	$k_H$	$\Delta S_H$
<i>Gruppe II</i>					
$\omega$ -Dimethylfulven	BR	0.006	$0.3 \pm 0.1$	$2.5 \times 10^9$	-15.0
$\alpha$ -Terpinen	BR	0.0031	$0.4 \pm 0.2$	$2.8 \times 10^9$	-14.8
	TCIEO	0.0033	$0.3 \pm 0.2$	$4.4 \times 10^9$	-14.3
	TCIF	0.006	$0.2 \pm 0.1$	$2.2 \times 10^9$	-16.2
	MB	0.004	$0.4 \pm 0.2$	$1.7 \times 10^9$	-15.4
	BNT	0.0014	$0.3 \pm 0.1$	$6.0 \times 10^9$	-14.0
	AR	0.0013	$0.4 \pm 0.2$	$2.0 \times 10^9$	-16.3
<i>Gruppe III</i>					
Cyclopentadien	BR	0.0044	$0.3 \pm 0.1$	$3.6 \times 10^9$	-14.8
	MB	0.0041	$0.2 \pm 0.1$	$0.9 \times 10^9$	-17.8
$\alpha$ -Phellandren	BR	0.01	$1.0 \pm 0.1$	$0.8 \times 10^9$	-15.4
Cyclohexadien-(1.3)	BR	0.045	$1.2 \pm 0.3$	$3.0 \times 10^8$	-17.6
	TCIEO	0.025	$1.3 \pm 0.2$	$7.8 \times 10^8$	-14.4
	TCIF	0.04	$1.4 \pm 0.2$	$5.0 \times 10^8$	-14.8
	MB	0.073	$1.2 \pm 0.3$	$1.1 \times 10^8$	-9.0
	BNT	0.011	$1.4 \pm 0.2$	$1.0 \times 10^8$	-17.8

(5b) Olefine und nicht konjugierte Di- und Triene

Akzeptor	Sens.	$\beta_{20}^+$	$E_H$	$k_H$	$\Delta S_H$
<i>Gruppe III</i>					
Terpinolen*	BR	~0.05	$0.4 \pm 0.2$	$6.1 \times 10^8$	-17.8
2.3-Dimethylbuten-(2)	BR	0.0062	$0.5 \pm 0.3$	$2.1 \times 10^{10}$	-12.3
Dicyclohexyliden	BR	0.03	$1.3 \pm 0.3$	$3.5 \times 10^8$	-16.0
2-Methylbuten-(2)	BR	0.6	$1.6 \pm 0.2$	$2.3 \times 10^8$	-16.1
	TCIEO	0.055	$1.5 \pm 0.2$	$3.5 \times 10^8$	-15.3
	TCIF	0.06	$1.6 \pm 0.1$	$3.2 \times 10^8$	-15.2
	MB	0.1	$2.2 \pm 0.2$	$6.0 \times 10^7$	-16.8
	BNT	0.03	$1.4 \pm 0.1$	$4.0 \times 10^8$	-16.4

TABELLE 5—(Forts.)

Alloocimen	BR	0.07	$2.0 \pm 0.2$	$1.4 \times 10^8$	-15.4
2-Methylpenten-(2)	BR	0.13	$2.0 \pm 0.4$	$0.7 \times 10^8$	-16.8
d-Limonen*	MB	1.7	$2.0 \pm 0.4$	$2.0 \times 10^7$	-19.6
<i>Gruppe IV</i>					
2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)	BR	0.15	$2.3 \pm 0.3$	$1.2 \times 10^8$	-14.4
Inden	BR	1.5	$(3.1 \pm 0.1)$	$4.2 \times 10^6$	-19.4
	MB*	2.0	$2.6 \pm 0.4$	$7.6 \times 10^6$	-19.6
Carvomenthen	MB	~1.0	$3.2 \pm 0.2$	$1.0 \times 10^7$	-16.8
Nopadien	BR	~2.0	$3.9 \pm 0.4$	$6.3 \times 10^6$	-15.1
Anethol	BR	~0.01	$4.0 \pm 0.6$	$1.4 \times 10^9$	- 3.8?
$\alpha$ -Pinen	BR	5.0	$4.5 \pm 0.2$	$2.1 \times 10^6$	-15.3
	TCIEO	3.8	$4.0 \pm 0.2$	$4.2 \times 10^6$	-15.4
	TCIF	0.5	$4.0 \pm 0.2$	$3.3 \times 10^7$	-11.5?
	MB	7.0	$4.7 \pm 0.3$	$1.0 \times 10^6$	-15.8
	BNT	2.8	$5.1 \pm 0.2$	$3.0 \times 10^6$	-12.2?
$\beta$ -Pinen.	BR	~1.0	$5.0 \pm 0.7$	$1.1 \times 10^6$	-15.0
Isobutylen	BR	1.60	$5.7 \pm 0.2$	$9.0 \times 10^4$	-16.9
Buten-(2)	BR	12.5	$10.0 \pm 1.0$	$1.1 \times 10^6$	+ 2.7?

## (5c) Heterocyclische Fünfringe Sensibilisator: BR

Akzeptor	$\beta_{20}^+$	$E_H$	$k_H$	$\Delta S_H$
<i>Gruppe I</i>				
2,5-Dimethylfuran	~0.0002	$0.1 \pm 0.2$	$6.3 \times 10^9$	-14.2
<i>Gruppe II</i>				
Furan	0.0045	$0.2 \pm 0.1$	$4.5 \times 10^9$	-14.1
<i>Gruppe III</i>				
2-Methylfuran	0.0038	$0.4 \pm 0.2$	$6.2 \times 10^9$	-13.2
Furfurylalkohol	0.0033	$0.7 \pm 0.1$	$3.8 \times 10^9$	-12.9
Furfurylamin	0.009	$0.7 \pm 0.2$	$2.5 \times 10^9$	-13.9
Diphenylisobenzofuran	~0.013	$0.7 \pm 0.2$	$1.0 \times 10^9$	-18.3
2-Vinyl-furan	0.0018	$0.9 \pm 0.2$	$7.5 \times 10^9$	-11.3
Furfuryl-N-methylamin	0.013	$1.0 \pm 0.3$	$1.1 \times 10^9$	-14.7
Tetracyclon	~0.03	$1.0 \pm 0.2$	$3.2 \times 10^8$	-17.0
Furfurylmethyläther	0.0034	$1.2 \pm 0.1$	$2.3 \times 10^9$	-12.9
2,4-Dimethylfuran	0.002	$1.5 \pm 0.2$	$6.7 \times 10^9$	- 9.8
2,5-Dimethyl-pyrrol	0.16	$1.7 \pm 0.3$	$1.0 \times 10^8$	-14.2
<i>Gruppe IV</i>				
Furan-3,4-dicarbonsäureester	~0.2	$3.0 \pm 0.2$	$1.1 \times 10^7$	-15.7
Furan-2-aldehyd	0.6	$5.0 \pm 0.4$	$2.3 \times 10^7$	-8.7
Thiophen	>600	$(6.0 \pm 0.4)$	$<10^5$	~ -14.2

TABELLE 5—(Forts.)

(5d) Andere Verbindungstypen

Akzeptor	Sens.	$\beta_{20}^{\ddagger}$	$E_H$	$k_H$	$\Delta S_H$
<i>Gruppe III</i>					
Triphenylphosphin	BR	0.005	$1.4 \pm 0.2$	$1.5 \times 10^9$	-13.2
	MB	0.006	$1.2 \pm 0.2$	$7.5 \times 10^8$	-14.9
Diäthanol-sulfid	BR	0.025	$1.3 \pm 0.2$	$3.0 \times 10^8$	-16.4
	TCIEO	0.013	$0.9 \pm 0.2$	$7.8 \times 10^8$	-15.8
	TCIF	0.016	$1.5 \pm 0.3$	$6.5 \times 10^8$	-14.1
	MB	0.022	$1.8 \pm 0.2$	$2.1 \times 10^8$	-15.2
	BNT	0.01	$2.0 \pm 0.4$	$6.0 \times 10^8$	-12.6
Dibenzylsulfid	BR	0.012	$0.9 \pm 0.2$	$7.0 \times 10^8$	-15.7
	TCIEO	0.0067	$1.3 \pm 0.2$	$1.9 \times 10^9$	-13.6
	TCIF	0.0055	$0.4 \pm 0.3$	$2.3 \times 10^9$	-15.3
	MB	0.009	$1.7 \pm 0.2$	$6.0 \times 10^8$	-18.2
	BNT	0.008	$1.6 \pm 0.3$	$9.0 \times 10^8$	-17.7
Ascorbinsäure	BR	0.012	$1.5 \pm 0.3$	$8.0 \times 10^8$	-13.5
Thioharnstoff	MB	0.04	$1.5 \pm 0.2$	$2.5 \times 10^8$	-16.0
<i>Gruppe IV</i>					
Cyclooctatetraendibromid	BR	~0.3	$2.6 \pm 0.7$	$3.7 \times 10^7$	-16.0
Cyclohexylidencyclohexanon	BR	0.35	$2.8 \pm 0.3$	$2.3 \times 10^7$	-16.4
$\omega$ -Dimethyl-fulvenendoperoxid	BR	~2.5	$3.4 \pm 0.3$	$5.1 \times 10^6$	-17.2
6,6-Dimethylcyclohexadien-(1.3)-on-(5)	BR	~1.9	$3.6 \pm 0.2$	$4.6 \times 10^6$	-16.8
3.6-Endoperoxy-cyclohexen	BR	150	$6.2 \pm 0.3$	$7.8 \times 10^4$	-16.6

Anmerkung zu Tabelle 5a-d:

\* Lösungsmittel E statt Methanol.

$k_H$  und  $\Delta S$ -Werte bezogen auf unassoziiertes  $^1O_2$ . Die  $k_H$  für ein angenommenes Sens<sup>ad</sup> $O_2$  ergeben sich durch Multiplikation mit einem Faktor von 0.15 bis 0.25, die entsprechenden  $\Delta S$ -Werte sind um 3–5 cal/Mol Grad negativer (vgl. Gleichungen (6) und (7)).

Aktionskonstanten durch Vergleich mit konstitutionell ähnlichen bei tiefen Temperaturen untersuchten Akzeptoren an<sup>3, 41</sup> und berechneten die  $E_H$ -Werte nach Gleichung (3). Alle hier angegebenen  $E_H$ -Werte sind jedoch wie auch die Entropien nur Mittelwerte, da wegen des Auftretens mehrerer Reaktionszentren am Akzeptor verschiedenartige  $O_2$ -Anlagerungsprozesse erfolgen können. Eine Auftrennung ist nur durch die äusserst zeitraubende präparative Aufarbeitung<sup>47</sup> auf die verschiedenen Endprodukte möglich. Die hier angewandte Messmethodik liefert zu diesem Problem keinen Beitrag, daher sei auf die diesbezügliche Literatur verwiesen.<sup>1, 3, 41</sup>

Auffallend sind die minimalen Werte für die Aktivierungsenergien, die für Substanzen wie Furan, 2,5-Dimethylfuran, Cyclopentadien um Null liegen. Bei den strukturell einfachsten Grundtypen, von denen sich alle geprüften olefinischen Substanzen

Zunehmender aliph. Charakter  $\longrightarrow$

Cycl. konj. Diene  $\longrightarrow$  Cycl. Olefine  $\longrightarrow$  Acyclische Mono-Olefine  $\longrightarrow$  Di-Olefine

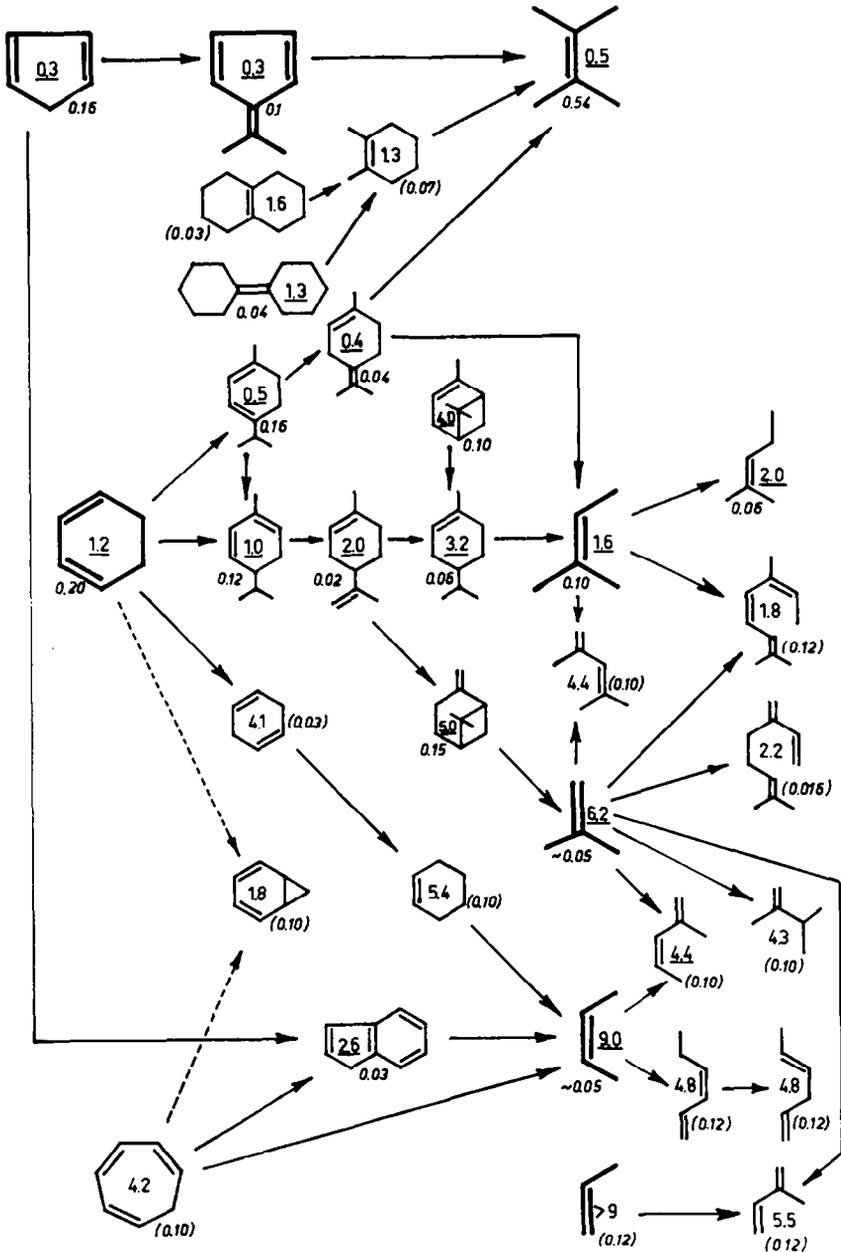


Abb. 4 Strukturabhängigkeiten von Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten.  
 Schräge Ziffern = relative Stossausbeuten.  
 Gerade Ziffern = Aktivierungsenergien (unterstrichene aus Tieftemperatur-Messung).

ableiten lassen, steigen die Aktivierungsenergien in folgender Reihenfolge an:

Endoperoxid-Bildner:<sup>10, 48, 49</sup> Cyclopentadien, Cyclohexadien

( $E_H = 0.3$  bzw.  $1.2$  kcal/Mol)

Hydroperoxid-Bildner:<sup>3, 50-53</sup> 2,3-Dimethyl-buten-(2),

2-Methyl-buten-(2),

2-Methyl-propen-(1),

Propen

( $E_H = 0.5$  bis ca.  $10$  kcal/Mol)

Zunehmende Ringgröße hat ein Zurückgehen der Reaktivität zur Folge. Cycloheptatrien, das kein Endoperoxid mehr bildet,<sup>51, 54</sup> ist aber noch wesentlich reaktiver als das offenkettige Buten-(2), während Cyclooctatetraen gar nicht reagiert, sondern eine starke Inhibitorwirkung für die sensibilisierte Sauerstoff-Übertragung zeigt.<sup>40, 41, 55</sup>

Bei Einführung von Heteroatomen in den Fünfring nimmt die Aktivierungsenergie in folgender Reihe zu:



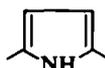
0.2

<



0.3

<



1.7

<



< über 6.0 kcal/Mol

Methylsubstitution an einer Doppelbindung setzt die Aktivierungsenergie herab.<sup>3, 50-53</sup> Die Verlängerung der C-Ketten bzw. ein Anschluss gesättigter Ringe an die den reaktiven Doppelbindungs-Zentren benachbarten Methylgruppen hat bei gut reagierenden Akzeptoren jedoch den umgekehrten Effekt, wie der Vergleich von  $\Delta^1$ -Oktalin oder 1.2-Dimethyl-cyclohexen mit dem 2,3-Dimethylbuten-(2) zeigt (Abb. 4).<sup>41, 52, 53</sup>

Den Einfluss von Substituenten untersuchten wir<sup>52, 56-59</sup> u.a. in der Furanreihe (Tabelle 5c). Bei den 2-substituierten Furanen erhöht sich  $E_H$  gegenüber dem unsubstituierten Furan:

H CH<sub>3</sub> OH CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub> OCH<sub>3</sub> CHO  
 $E_H$  0.2 < 0.4, < 0.7 ≤ 0.9 < 1.0 < 1.2 < 5.0 kcal/Mol

Die stark elektronegative Formylgruppe setzt die Reaktivität am stärksten herab. Eine Verlängerung der Seitenkette durch Methyl vermindert wiederum die Reaktionsfähigkeit.

Weitere Substituenten-Einflüsse zeigen folgende Beispiele:

(1a) Elektrophile Substituenten in der 5,6-Position des Cyclohexadiens-(1,3)

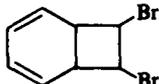
(zum Problem der Norcaradien-carbonester vgl. Lit.<sup>60, 61</sup>).



$E_H$

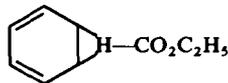
1.2

<



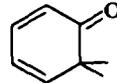
2.8

<



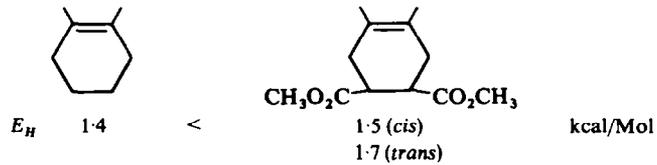
3.3

<

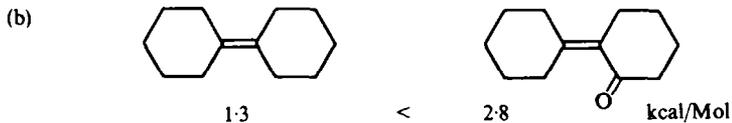
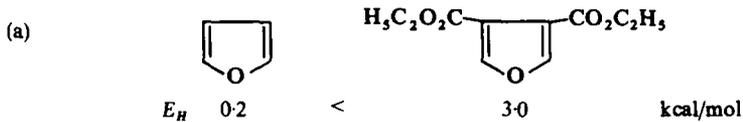


< 3.6 kcal/Mol

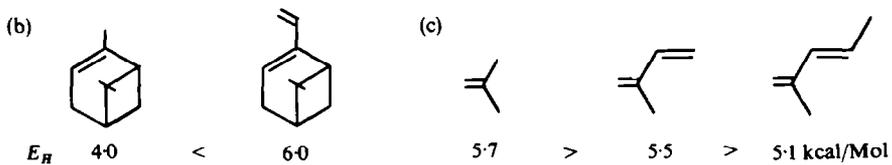
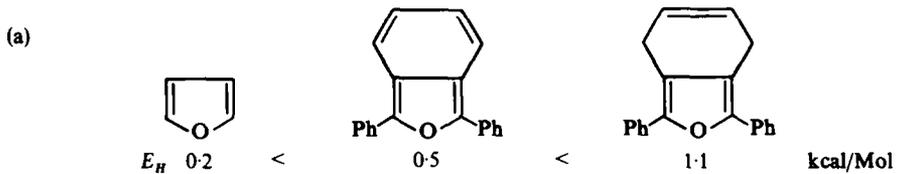
## (1b) Elektrophile Substituenten im anellierten gesättigten Ring



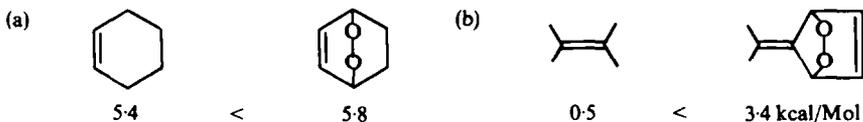
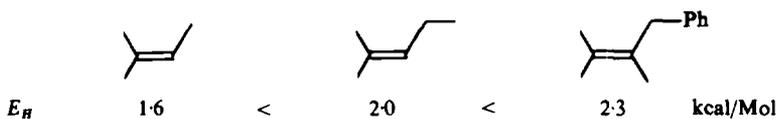
## (2) Konjugation zur Carbonylgruppe



## (3) Konjugation oder Nachbarschaft von Doppelbindungen



## (4) Nachbarschaft zur Endoperoxygruppe

(5) Aliphatische Kettenverlängerung ( $\text{CH}_3$ -Gruppe  $\Delta E_H \sim 0.4$  kcal/Mol) (vergl.<sup>3, 53</sup>)

Aus den Aktivierungsenergien lassen sich über die Gleichung (3) und die Beziehung

$$k_i = (kT/h) \exp(\Delta S_i/R) \exp(-\Delta H_i/RT) \quad (8)$$

auch Aktionskonstanten bzw. Entropiewerte für die Hauptreaktion berechnen. Diese sind, im Gegensatz zu den rein empirischen Aktivierungsenergien, von der Grösse des betrachteten intermediären Moleküls abhängig und daher für Sens<sup>rad.</sup> O<sub>2</sub> und <sup>1</sup>O<sub>2</sub> verschieden. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Atomradien auf  $k_D$  und  $K$  (Gleichung 7) berechneten wir je nach Akzeptor Werte zwischen  $5 \times 10^8$  und  $5 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$  ( $X = \text{Sens}^{\text{rad.}} \text{O}_2$ ) bzw.  $10^9$  und  $10^{10} \text{ sec}^{-1}$  ( $X = {}^1\text{O}_2$ ) (vgl. Tabelle 4). Daraus ergeben sich Entropiedifferenzen  $\Delta S$  von  $-20$  bis  $-15 \text{ cal/Mol Grad}$  (Sens<sup>rad.</sup> O<sub>2</sub>) bzw.  $-18$  bis  $-13 \text{ cal/Mol Grad}$  (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) (Tabelle 5a-d). Die stark unterschiedliche Reaktivität der  $\pi$ -Bindungen—die  $k_H$ -Werte liegen zwischen  $10^4$  und  $10^{10} \text{ sec}^{-1}$ —ist also viel mehr durch unterschiedliche Aktivierungsenergien als durch unterschiedliche Aktionskonstanten bedingt. Nur bei einigen kaum noch merklich reagierenden Akzeptoren, deren Aktivierungsenergien wesentlich grösser als  $5 \text{ kcal/Mol}$  sind (z.B. Buten-(2), Furan-2-aldehyd, Anethol), ergeben sich anomal tiefe Entropie-Werte. Vermutlich beginnt in diesen Fällen die Konkurrenz von andersartig ablaufenden Mechanismen, so dass die hier vorausgesetzten kinetischen Gleichungen nicht mehr erfüllt sind. Da die Aktivierungsenergien für die Dehydrierung von Olefinen durch RO<sub>2</sub>-Radikale zwischen ca.  $5$  und  $13 \text{ kcal/Mol}$  liegen<sup>62-64</sup> könnten hier photoinduzierte Kettenreaktionen nach dem RH-Schema einsetzen.

Die nur schwach ausgeprägte Abhängigkeit der Aktionskonstanten bzw. Entropien von der Struktur des Akzeptors wird deutlich beim Übergang von den cyclischen konjugierten zu den cyclischen nicht konjugierten Dienen. Statt des 1,3-Diensystems beim  $\alpha$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren ist beim, d-Limonen und Terpinolen bei unveränderter Molekülgrösse nur noch eine vergleichbar reaktionsfähige Doppelbindung vorhanden. Die Aktionskonstanten, die den sterischen Faktoren proportional sind, erreichen ihre höchsten Werte bei Furan und Cyclopentadien einerseits und den methyl-substituierten Äthylenen andererseits. Dies ist eine weitere experimentelle Stütze für die Vorstellung, dass die  $\pi$ -Elektronendichte im Molekül den Wirkungsquerschnitt bestimmt.<sup>3, 41</sup>

Die nur mit  $\frac{1}{2}$  Mol O<sub>2</sub> reagierenden Sulfide<sup>65 66</sup> und Triphenylphosphin<sup>40</sup> (Tabelle 5d) zeigen mit Entropiewerten von  $-12$  bis  $-18 \text{ cal/Mol Grad}$  (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) und Aktivierungsenergien von  $1.0$  bis  $1.5 \text{ kcal/Mol}$  eine ähnliche Reaktivität wie gut reagierende Kohlenstoffverbindungen. Ein einsames Elektronenpaar am Schwefel oder Phosphor kann demnach die Rolle olefinischer  $\pi$ -Elektronen als Reaktionszentrum übernehmen.

#### Diskussion des Zwischenproduktes

Der Einfluss der verschiedenen Komponenten der untersuchten Systeme auf die Reaktionskonstanten erlaubt weitere Rückschlüsse auf das sauerstoffhaltige Zwischenprodukt  $X$  (Tabelle 6).

Die Annahme eines sauerstoffhaltigen Komplexes mit dem Akzeptor<sup>14, 67</sup> scheidet aus, da dann  $k_N$  eine starke Abhängigkeit vom Akzeptor zeigen sollte (Tabelle 2). Die Art des Sensibilisators verändert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_H$  und  $k_N$  sowie die Aktivierungsenergien  $E_H$  und  $E_N$  nur so wenig, dass kein zwingender Grund besteht, für die hier vorgelegten Untersuchungen für  $X$  eine feste Bindung zwischen Sensibilisator und Sauerstoff anzunehmen. Immerhin ist aber ein deutlicher

Einfluss vorhanden: Die  $k_H$ - und  $k_N$ -Werte sind z.B. für Bengalrosa stets höher als für Methylenblau (Tabellen 2, 3 und 5).

Auch die Art des Lösungsmittels wirkt sich auf die beiden konkurrierenden Prozesse gleichartig aus (Tabellen 4 und 6). Da dieses jedoch in mindestens 100 mal so hoher Konzentration wie der Akzeptor vorliegt, ist angesichts der relativ geringen Abhängigkeit (1:60) auch eine feste Bindung von aktivem Sauerstoff an das Lösungsmittel nicht in Betracht zu ziehen. Es ist höchstens an eine assoziative Bindung zwischen Lösungsmittel und Sauerstoff zu denken, wie sie auch zwischen Lösungsmittel und Sensibilisator diskutiert wird.<sup>68</sup>

TABELLE 6.  
MAXIMALE BEOBSACHTETE ÄNDERUNGEN DER KINETISCHEN KONSTANTEN  
(vergl. Tabellen 2-5)

		Änderung von			
		Sensibilisator	Lösungsmittel a	b	Akzeptor
Hauptreaktion	$k_H$	1:4	(~1:700)	1:10	>1:10 000
	$A_H$	1:4	(~1:60)	1:10	1:20
	$E_H$	$\pm 0.4$	(< $\pm 1.0$ )	< $\pm 1.0$	< $\pm 5.0$
Nebenreaktion	$k_N$	1:4	1:14*	1:4*	1:1.4
	$A_N$	1:4	1:10*	1:2*	1:1.2
	$E_N$	$\pm 0.2$	$\pm 0.5$	$\pm 0.7$	$\pm 0.7$

\* Bezogen auf eine bimolekulare Reaktion.

<sup>a</sup> Lösungsmittel der Tabelle 4.

<sup>b</sup> Lösungsmittel der Tabelle 4 ohne n-Hexanol, n-Heptanol, n-Oktanol und n-Decanol.

Es gäbe auch eine dynamische Deutung. Die Aktionskonstanten der Desaktivierungsreaktionen von  $X$  zeigen mit  $\sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$  für eine monomolekulare Reaktion ( $k \approx 10^{10}-10^{13} \text{ sec}^{-1}$ ) abnorm tiefe Werte. Dies kann darin begründet sein, dass es sich um einen verbotenen elektronischen Übergang handelt.<sup>69,70</sup> Nimmt man zum anderen jedoch eine bimolekulare Desaktivierungsreaktion von  $X$  mit dem unangeregten Sensibilisator an, so ergeben sich bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten um  $1-2 \times 10^{10} \text{ l/Mol sec}^{-1}$ . Ein solcher Vorgang wäre also diffusionsbestimmt, und es müsste praktisch schon beim ersten Stoß mit dem Sensibilisator zur Desaktivierung kommen, während dies erst etwa beim zehntausendsten Stoß mit einem Lösungsmittelmolekül zu erwarten wäre. Wegen der stark unterschiedlichen Konzentrationen müssten beide Prozesse konkurrieren. Versuche mit erhöhten Sensibilisatorkonzentrationen zeigten jedoch, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Erhöhung der Desaktivierungsgeschwindigkeit auftritt. Eine bimolekulare Desaktivierungsreaktion mit dem unangeregten Sensibilisator wäre daher nur zu diskutieren, wenn auch die konkurrierende Desaktivierung des Begegnungskomplexes  $X \dots A$  zu  $AO_2$  (Schema 1) erst beim Stoß mit dem Sensibilisator abläuft.

Trotzdem stellt sich aufgrund unserer Resultate die Frage, ob das von Schenck formulierte Sens<sup>rad</sup> O<sub>2</sub> eine Lebensdauer aufweist, die über die eines reinen Begegnungskomplexes hinausgeht. Selbst wenn dies der Fall wäre, so würde man für dieses Teilchen andere Eigenschaften als die der Spezies X erwarten, die allein für die Sauerstoff-Übertragung verantwortlich ist. Der Sauerstoff in der Spezies X kann weder an Sensibilisator noch an Lösungsmittel noch an Akzeptor fest gebunden sein. Daher vertragen sich unsere Resultate besser mit der Annahme von elektronisch angeregtem Sauerstoff als Zwischenprodukt,<sup>9, 30, 33, 34, 71-73</sup> dessen Eigenschaften durch assoziierte Sensibilisator- oder Lösungsmittel-Moleküle geringfügig beeinflusst werden.

Der Sauerstoff könnte auch dimer auftreten. So wurde das O<sub>4</sub> zur Erklärung verschiedener Anomalien von UV- und IR-Spektrum, Paramagnetismus, spezifischer Wärme, Dampfdruck u.a. in flüssigem oder gasförmigem Sauerstoff diskutiert.<sup>74-78</sup>

Es scheint jedoch fraglich, ob sich die Verhältnisse in flüssigem Sauerstoff auf gelösten Sauerstoff, der selbst bei tiefstmöglichen Arbeitstemperaturen hier nur etwa in einem Dreihundertstel der Konzentration vorliegt,<sup>40, 41</sup> übertragen lassen. Da die Rückspaltung von O<sub>4</sub> mit steigender Temperatur zunimmt, wäre bei Vorliegen von O<sub>4</sub> als Zwischenprodukt die Temperatur-Unabhängigkeit der Desaktivierungsreaktion nicht zu verstehen. Auch müsste die Quantenausbeute der O<sub>2</sub>-Aufnahme bezogen auf die O<sub>2</sub>-Konzentration in der Lösung einem Zeitgesetz mit Termen 2. Ordnung folgen. Versuche von Gollnick und Franken, bei denen die O<sub>2</sub>-Konzentration elektrochemisch verfolgt wurde, ergaben jedoch hierfür keine Hinweise.<sup>1, 10, 47</sup>

Die Gleichartigkeit der Einflüsse von Sensibilisator und Lösungsmittel auf die Peroxyd-Bildungs- und Desaktivierungsreaktion lässt sich zwanglos durch eine beiden Prozessen gemeinsame Veränderung erklären. Als solche existiert ausser der erwähnten sekundären Assoziation nur der Verlust elektronischer Anregungsenergie. Der Befund, dass bei Gegenwart von Rose bengale mit seinen schweren Halogenatomen beide Reaktionen schneller als bei "leichteren" Molekülen ablaufen, erinnert an die bekannten Schweratom-Einflüsse auf die Geschwindigkeit elektronischer Übergänge.<sup>3, 70, 79-82</sup> Analoge beschleunigende Wirkung haben polare Gruppen bzw. H-Brückenbindungen im Lösungsmittelmolekül, was besonders bei Aceton oder Alkohol enthaltenden Mischlösungsmitteln auffällt (Tabelle 4). Auch die Temperatur-Unabhängigkeit der Desaktivierungsreaktion ist typisch für pseudomonomolekulare Prozesse, die nur in elektronischen Veränderungen im Molekül bestehen.<sup>3, 70</sup>

Für die beobachtete geringe Sensibilisator-Abhängigkeit gäbe es noch eine andere Erklärung. Molekularer Sauerstoff kann unter den Bedingungen der photosensibilisierten O<sub>2</sub>-Übertragung ggf. in zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> und <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) als Zwischenprodukt auftreten,<sup>3, 33, 34, 83-85</sup> die je nach dem Energiegehalt des angeregten Sensibilisators in verschiedenem Verhältnis gebildet werden und unterschiedliche Lebensdauern und Reaktivitäten aufweisen sollen.<sup>86, 87</sup>

So sollte sich z.B. bei Gegenwart von Acridinorange, dessen Triplettenergie (E<sub>T</sub> ~ 51 kcal/Mol) zur Bildung des <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Zustandes (37.7 kcal/Mol) ausreicht, für X eine geringere maximale Lebensdauer ergeben als bei Gegenwart von Methylenblau (E<sub>T</sub> ~ 33) oder Rose bengale (E<sub>T</sub> ~ 44), da der <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>-Zustand kurzlebiger ist als der <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>-Zustand (22.6 kcal/Mol).<sup>69, 78, 85, 87</sup>

Das Gegenteil ist jedoch der Fall: Bei Gegenwart von Acridinorange zeigt X die

geringste Desaktivierungsgeschwindigkeit bzgl. der hier geprüften Sensibilisatoren (Tabelle 3). Das spricht für unsere Versuche gegen die Vorstellung, dass für das stationäre Konzentrationsverhältnis beider Zustände nur die Triplett-Energie des Sensibilisators massgebend ist.<sup>88</sup> Der angeregte Sensibilisator, der sich nach der sehr schnellen Thermalisierung zunächst im  $^1S_1$ -Zustand befindet, kann neben Prozessen wie Fluoreszenz und "intersystem crossing" zum Triplett-Zustand auch direkt bimolekulare Reaktionen, ggf. mit bereits assoziiertem Sauerstoff, eingehen.<sup>3,40,41</sup>

Das stationäre Verhältnis beider  $O_2$ -Zustände sollte daher nicht nur von der Triplettenergie des Sensibilisators, sondern auch von dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten aller weiteren am angeregten Sensibilisator beteiligten Prozesse abhängig sein. Die Frage, ob es sich bei dem oxydierenden Zwischenprodukt stets um den  $^1\Delta_g$ -Zustand des Sauerstoffs handelt oder ob der  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand statistisch mitbeteiligt ist, kann daher vorerst nicht beantwortet werden, zumal ein unterschiedliches kinetisches Verhalten der beiden Sauerstoff-Arten beim Stoss mit dem Akzeptor nicht unbedingt zu erwarten ist.

Die vorliegenden Untersuchungen mit polychromatischem Licht geben nur über die Temperaturabhängigkeiten der Brutto-Terminationsreaktionen der photosensibilisierten Sauerstoff-Übertragungen Auskunft. Bei zahlreichen andersartigen photosensibilisierten Prozessen in Lösung sollten ähnliche Verhältnisse vorliegen. Treten jedoch zwei parallel reagierende Zwischenprodukte auf, so scheint eine getrennte Untersuchung ihrer Eigenschaften auf dem hier geschilderten Weg nur möglich, wenn zusätzlich mit monochromatischem Licht gearbeitet wird.<sup>89,90</sup> Durch Licht der Wellenlänge  $> 600$  nm kann aus energetischen Gründen nur der  $^1\Delta_g$ -Sauerstoff entstehen,<sup>29,33,91</sup> falls durch Wahl geeigneter Sensibilisatoren überhaupt eine Reaktion erfolgt. Wie die Ergebnisse erster Versuche in dieser Richtung zeigen,<sup>90</sup> ist das zwar prinzipiell ein gangbarer Weg. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob bei den technisch bedingten minimalen Umsätzen (vor allem bei tiefsten Temperaturen) eine ausreichende Gas-Messgenauigkeit erreicht werden kann, um die Lage der "Diffusionsgeraden" zu ermitteln und daraus die maximale Lebensdauer des  $^1\Delta_g$ -Sauerstoffs abzuschätzen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Akzeptoren.* Handelsüblich "rein" und vor den Versuchsserien destilliert bzw. umkristallisiert. Folgende Verbindungen wurden selbst hergestellt:

2-Vinyl-furan aus Furyl-acrylsäure durch  $CO_2$ -Abspaltung  $n_D^{20} = 1.4972$  (Lit. 1.4992<sup>92</sup>)

Furfuryl-methyläther aus Furfurylalkohol und Methyljodid bei Gegenwart von KOH  $n_D^{20} = 1.4556$  (Lit. 1.4570<sup>92,93</sup>)

2,4-Dimethylfuran aus Mesityloxyd, Acetanhydrid und  $H_2SO_4$  und Zersetzen des entstandenen Sultons mit  $CaO$ <sup>94-96</sup>  $n_D^{20} = 1.4472$

Furan-3,4-dicarbonsäure-dimethylester aus dem Addukt von Furan an Acetylcabonsäure-ester durch Thermolyse.<sup>97</sup>

Die Furane waren z.T. durch Hydrochinon stabilisiert und wurden nach Abdestillieren höchstens kurzzeitig unter Stickstoff im Kühlschrank bei  $-25^\circ$  aufbewahrt.

$\omega$ -Dimethylfulven aus Cyclopentadien und Aceton bei Gegenwart von methanolischer KOH  $n_D^{20} = 1.5055$ , Kp.  $44.5^\circ/12$  Torr (Lit.  $46^\circ/11$  Torr.<sup>98,99</sup>)

Dicyclohexylen nach<sup>100</sup>

Cyclohexyliden-Cyclohexanon aus Cyclohexanon und konzentrierter HCl durch Zersetzung des entstandenen Chlorcyclohexylcyclohexanons-(2) mit Natriummethylat<sup>53,100</sup>

$\omega$ -Dimethylfulven-endoperoxyd durch photosensibilisierte  $O_2$ -Übertragung auf  $\omega$ -Dimethylfulven bei  $-80^{\circ 98}$

3,6-Endoperoxy-cyclohexen analog aus Cyclohexadien-(1,3)<sup>48</sup>

**Lösungsmittel.** Handelsüblich "rein", destilliert und z.T. getrocknet. Geringe Verunreinigungen haben auf die kinetischen Konstanten meist keinen Einfluss.

**Sensibilisatoren.** Methylenblau, Eosin, Natrium-Chlorophyllin, Acridinorange, handelsüblich (Merck, Darmstadt). Die Dinatriumsalze von Tetrachlorfluoreszein, Tetrachloreosin, Rose bengale (= Tetrarhod-tetrachlorfluoreszein) aus Resorcin und Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid, nachfolgende Bromierung oder Jodierung. Reinigung durch Umkristallisation der Diacetate.<sup>47</sup>

Binaphthylthiophen, hergestellt von G. Helms.<sup>101</sup>

Hochreines chromatographisch geprüfetes Rose bengale zeigt praktisch dieselben Reaktionskonstanten wie das sehr unreine Handelsprodukt (Merck, Darmstadt).

**Belichtungsapparaturen.** Die ersten Belichtungen erfolgten in der bereits beschriebenen<sup>39, 40, 102-104</sup> Tieftemperatur-Tauchlampen-Apparatur (Philips-Lampe HPK 125 W in Dewarschacht, Temperaturkonstanz in der Lösung  $\pm 0.4^{\circ}$  bei Temperaturen bis  $-150^{\circ}C$ , automatische Registrierung des aus Büretten von 150 bis 6000 ml verbrauchten, umgepumpten reinen Sauerstoffs). Reaktionsgefäße von 150 bis 250 ml Inhalt mit Schichtdicken von 6-8 mm wurden verwendet.

Die Versuche mit  $\alpha$ -Terpinen, Cyclohexadien-(1,3), Cyclopentadien,  $\alpha$ -Phellandren, 2-Methyl-buten-(2),  $\alpha$ -Pinen, Isobutylen, Buten-(2), Diäthanol- und Dibenzylsulfid, mit allen Furanen sowie mit Tetrachloreosin, Tetrachlorfluoreszein, Binaphthylthiophen und Acridinorange wurden in einer stark verbesserten vollautomatischen Apparatur vorgenommen. Ein Teil der ersten Versuche wurde reproduziert

Lichtquelle: Wassergekühlte Tauchlampe Philips HPK 125 W in einem Solidex- (oder Quartz-) Schacht, der vom 250 ml-Reaktionsgefäß (Solidex-Glas oder verchromtes Messing) umgeben ist. Der Innenschacht ist gegen Farbglässchächte (Wertheim) austauschbar.

Temperierung der Reaktionslösung: Aussenkühlung durch eingespritzten flüssigen Stickstoff. Durch Vorregelung (Temperaturkontrolle des abziehenden Kalt-Stickstoffs) und Hauptregelung (automatische Verstellung des Sollwertes für die Vorregelung durch Widerstandsthermometer in der Reaktionslösung, das über eine Brückenschaltung mit Zeitverzögerung ein Motorpotentiometer ansteuert) wird eine Temperaturkonstanz auf ca.  $\pm 0.2^{\circ}$  bei Temperaturen von  $-40$  bis  $-140^{\circ}$  erzielt.

Rührung und Gasversorgung: Mit einem Kompressor wird ein starker Gasstrom (bis 71  $O_2$ /Min.) durch die Lösung gepumpt ("Pari-Optimal-Kompressor" der Fa. P. Ritzau, Starnberg am See. Im Institut umgebaut, um ausreichende Gas-Dichtigkeit zu erreichen).

Messung des Gasverbrauchs: Manometrisch mit einer neuartigen, von F. Schaller<sup>105</sup> erstmalig erproben und von mir veränderten Anordnung. Eine ventil-zwangsgesteuerte Glas-Dosierpumpe pumpt Öl aus einem thermostatisierten, offenen Gefäß in ein geschlossenes Gasometergefäß (6 l), das auf dem Öl schwimmt. Die Umdrehungen des Pumpen-Motors werden über ein Getriebe (Multurgetriebe der Fa. Halstrup, Kirchzarten, Übersetzung in 10 Stufen bis 1:1000 variierbar) und ein endloses Potentiometer auf einen Kompensationsschreiber (Hartmann und Braun, Frankfurt a.M.) winkelgetreu übertragen. Die Steuerung des Motors erfolgt bei Über- bzw. Unterdruck im Gaskreislauf über ein Kontaktmanometer.<sup>22</sup>

Reproduzierbarkeit der Gasvolumina: besser als  $\pm 0.2\%$ .

Gasabgabe- oder -aufnahme-Geschwindigkeit:  $\sim 0.01$  bis 200 ml/Min.

Zentrale Steuerung: Nach Einfüllen der zu belichtenden Lösung und Einstellen der Sollwerte für Temperaturregelung und Gasregistrierung kann das gesamte Versuchsprogramm vollautomatisch ablaufen:

1. Abkühlen der Lösung auf die Belichtungs-Temperatur und Spülen mit Sauerstoff
2. Einstellen des Gleichgewichtes zwischen Gas und Lösung
3. Kontrollperiode zur Registrierung eventueller Dunkelreaktionen oder Undichtigkeiten
4. Belichtung und Registrierung von Gasverbrauch und Temperatur.

Bei Störungen (Mangel an flüssigem Stickstoff, Zufrieren der Begasungsfritte, Ausfall der Lampenkühlung, nicht ausreichender  $O_2$ -Vorrat im Gasometer u.a.) erfolgt Abschaltung der Apparatur und Warnsignal.

**Versuchstechnik.**<sup>40, 106</sup> Bei schnell reagierenden Akzeptoren ( $> 5$  ml  $O_2$ /Min.): Bei anfänglich 0.02-0.1 Mol/l Akzeptor und  $5 \times 10^{-4}$  Mol/l Sensibilisator wurde bis zum Aufhören der Gasaufnahme belichtet.

Ergab sich bei einer weiteren Belichtung bei gleicher Temperatur, aber anderer Anfangs-Akzeptorkonzentration eine deckungsgleiche O<sub>2</sub>-Registrierkurve (was im allgemeinen zutraf), so konnten mehrere Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit derselben Lösung und nach jeweils wiederholter Akzeptorzugabe durchgeführt werden, ohne dass ein Einfluss des gebildeten Peroxyds auf die Kinetik zu befürchten war. Auswertung wie in Abb. 1.

Bei langsamer reagierenden Akzeptoren (<5 ml/Min.) wurde bei fester Akzeptor-Anfangs-Konzentration und verschiedenen Temperaturen nur kurzzeitig bestrahlt. Dann wurden neue Lösungen mit anderer Anfangs-Konzentration verwendet. So waren die Geschwindigkeiten aus den Registrierkurven zu berechnen, ohne dass sich von einer Arbeitstemperatur zur nächsten die Akzeptor-Konzentration wesentlich änderte. Die Werte ergaben sich nun nach der Formel:

$$\beta = [A] \left( \frac{\alpha}{\dot{n}_{O_2}} - 1 \right)$$

Die nur vom Sensibilisator abhängigen  $\alpha$ -Werte<sup>16, 17, 39, 40, 106</sup> waren durch Versuche mit schnellen Akzeptoren bereits bekannt.

*Viskositätsmessungen:* Durch Entwicklung eines Tieftemperatur-Kleinthermostaten waren die Viskositäten mit einem Rotations-Viskosimeter ("Rotavisko", Fa. Haake, Berlin, Messkopf 50, Messkörper NV, Messbereich ca. 0.2 bis 1000 Centi-Poise) bis -135° zu messen. Mit Literaturangaben über Viskositäten ergab sich gute Übereinstimmung.

*Danksagung:* Herrn Prof. Dr. G. O. Schenck danke ich für viele anregende Diskussionen und Hinweise.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> K. Gollnick und G. O. Schenck, *Pure appl. Chem.* **9**, 507 (1964).
- <sup>2</sup> R. Livingston, "Photochemical Butoxidation" in W. O. Lundberg, *Autoxidation and Antioxidants*. Vol. I: S. 249. Interscience. New York (1961).
- <sup>3</sup> K. Gollnick "Type II Photo-Oxygenation Reactions in Solution", in W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond and J. N. Pitts, Jr., *Advances in Photochemistry*, Vol. VI. Interscience. New York, in press.
- <sup>4</sup> G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **61**, 389 (1949).
- <sup>5</sup> G. O. Schenck, *Ibid.* **69**, 579 (1957).
- <sup>6</sup> G. O. Schenck, H.-D. Becker, K.-H. Schulte-Elte und C. H. Krauch, *Chem. Ber.* **96**, 509 (1963).
- <sup>7</sup> G. O. Schenck, *Z. Elektrochem.* **56**, 855 (1952).
- <sup>8</sup> C. Dufraisse, *Experientia* **6**, 312 (1950).
- <sup>9</sup> Yu. A. Arbuzov, *Russ. Chem. Revs.* **34**, 558 (1965).
- <sup>10</sup> K. Gollnick und G. O. Schenck "Oxygen as a Dienophile" in J. Hamer, *1,4-Cycloaddition Reactions: The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses*. S. 255. Academic Press, New York (1967).
- <sup>11</sup> G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **35**, 28 (1948).
- <sup>12</sup> G. O. Schenck, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **55**, 505 (1951).
- <sup>13</sup> G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **63**, 286 (1951).
- <sup>14</sup> H. Gaffron, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 1409 (1935).
- <sup>15</sup> A. Schönberg, *Ibid.* **67**, 633 (1934).
- <sup>16</sup> H. Mertens, Dissertation, Göttingen (1953).
- <sup>17</sup> G. O. Schenck, K. G. Kinkel und H.-J. Mertens, *Liebigs Ann.* **584**, 125 (1953).
- <sup>18</sup> A. Schönberg, *Ibid.* **518**, 299 (1935).
- <sup>19</sup> A. N. Terenin, *Acta Physicochim. URSS* **18**, 210 (1943).
- <sup>20</sup> A. N. Terenin, *Photochemistry of Dyes and Related Organic Compounds*. Chap. 7. Academy of Sciences Press, Moscow and Leningrad (1947).
- <sup>21</sup> G. O. Schenck, *Z. Naturforsch.* **3b**, 59 (1948).
- <sup>22</sup> G. O. Schenck und K. Kinkel, *Naturwissenschaften* **38**, 355 (1951).
- <sup>23</sup> G. O. Schenck, *Ibid.* **40**, 205, 229 (1953).
- <sup>24</sup> G. O. Schenck und K. H. Ritter, *Ibid.* **41**, 374 (1954).
- <sup>25</sup> G. O. Schenck, *Z. Elektrochem.* **64**, 997 (1960).
- <sup>26</sup> E. J. Bowen, in W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond and J. N. Pitts, Jr., *Advances in Photochemistry* Vol. I, S. 23. Interscience, New York (1963).
- <sup>27</sup> H. Kautsky und H. de Bruijn, *Naturwissenschaften* **19**, 1043 (1931).
- <sup>28</sup> H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth und W. Baumeister, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1588 (1933).

- <sup>29</sup> H. Kautsky, *Biochem. Z.* **291**, 271 (1937).
- <sup>30</sup> K. R. Kopecky and H. J. Reich, *Canad. J. Chem.* **43**, 2265 (1965).
- <sup>31</sup> A. Nickon und J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1498 (1961).
- <sup>32</sup> C. S. Foote und S. Wexler, *Ibid.* **86**, 3879 (1964).
- <sup>33</sup> C. S. Foote und S. Wexler, *Ibid.* **86**, 3880 (1964).
- <sup>34</sup> E. J. Corey und W. C. Taylor, *Ibid.* **86**, 3881 (1964).
- <sup>35</sup> C. S. Foote, S. Wexler und W. Ando, *Tetrahedron Letters* 4111 (1965).
- <sup>36</sup> E. McKeown und W. A. Waters, *J. chem. Soc. B*, 1040 (1966).
- <sup>37</sup> R. W. Murray und M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 537 (1968).
- <sup>38</sup> G. O. Schenck, K. G. Kinkel und E. Koch, *Naturwissenschaften* **41**, 425 (1954).
- <sup>39</sup> G. O. Schenck und E. Koch, *Z. Elektrochem.* **64**, 170 (1960).
- <sup>40</sup> E. Koch, Dissertation, Göttingen (1957).
- <sup>41</sup> G. O. Schenck und K. Gollnick, *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 1256 (1963).
- <sup>42</sup> W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York (1955).
- <sup>43</sup> H. Umstätter, *Erdöl und Kohle* **8**, 791 (1955).
- <sup>44</sup> M. Eigen, *Z. physik. Chem. N.F.*, **1**, 176 (1954).
- <sup>45</sup> D. F. Othmer and M. S. Thakar, *Ind. Engng. Chem.* **45**, 589 (1953).
- <sup>46</sup> C. R. Wilke und P. Chang, *Amer. Inst. Chem. Engng. J.* **1**, 264 (1955).
- <sup>47</sup> T. Franken, noch unveröffentlicht.
- <sup>48</sup> W.-D. Willmund, Diplomarbeit, Göttingen (1951).
- <sup>49</sup> G. O. Schenck und D. E. Dunlap, *Angew. Chem.* **68**, 248 (1956).
- <sup>50</sup> W. Eisfeld, Dissertation Göttingen (1965).
- <sup>51</sup> E. Koerner von Gustorf, Dissertation, Göttingen (1957).
- <sup>52</sup> G. O. Schenck und K.-H. Schulte-Elte, *Liebigs Ann.* **618**, 185 (1958).
- <sup>53</sup> K.-H. Schulte-Elte, Dissertation, Göttingen (1961).
- <sup>54</sup> G. O. Schenck, E. Koerner von Gustorf, B. Kim, G. von Büнау und G. Pfundt, *Angew. Chem.* **74**, 510 (1962).
- <sup>55</sup> G. O. Schenck und K. Gollnick, *J. Chim. Phys.* **55**, 892 (1958).
- <sup>56</sup> G. O. Schenck, *Liebigs Ann.* **584**, 156 (1953).
- <sup>57</sup> E. Koch und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **99**, 1984 (1966): dort weitere Hinweise.
- <sup>58</sup> C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck und K.-H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* **23**, 2583 (1967).
- <sup>59</sup> E. Koch, *Chemie-Ing.-Technik* **37**, 1004 (1965).
- <sup>60</sup> G. O. Schenck und H. Ziegler, *Liebigs Ann.* **584**, 221 (1953).
- <sup>61</sup> G. O. Schenck und A. Ritter, unveröffentlicht.
- <sup>62</sup> J. L. Bolland, *Quart. Rev.* **3**, 1 (1949).
- <sup>63</sup> L. Bateman, *Ibid.* **8**, 147 (1954).
- <sup>64</sup> F. O. Rice und T. A. Vanderslice, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 291 (1958).
- <sup>65</sup> G. O. Schenck und C. H. Krauch, *Angew. Chem.* **74**, 510 (1962).
- <sup>66</sup> C. H. Krauch und G. O. Schenck, *Chemie-Ing. Technik* **36**, 978 (1964).
- <sup>67</sup> H. Gaffron, *Biochem. Z.* **287**, 130 (1936).
- <sup>68</sup> R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **98**, 3854 (1965).
- <sup>69</sup> M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- <sup>70</sup> S. K. Lower und M. A. El-Sayed, *Chem. Revs.* **66**, 199 (1966).
- <sup>71</sup> H. Tsubomura und R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5966 (1960).
- <sup>72</sup> C. S. Foote, *Chem. Engng. News* **43**, No. 16, 41 (1965).
- <sup>73</sup> T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2898 (1966).
- <sup>74</sup> W. Finkelnburg und W. Steiner, *Z. Physik* **79**, 69 (1932).
- <sup>75</sup> J. W. Ellis und H. O. Kneser, *Ibid.* **86**, 583 (1933).
- <sup>76</sup> A. U. Khan und M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **39**, 2105 (1963).
- <sup>77</sup> S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo und H. Witzke, *Ibid.* **40**, 1769 (1964).
- <sup>78</sup> J. S. Arnold, R. J. Browne und E. A. Ogryzlo, *Photochem. Photobiol.* **4**, 963 (1965).
- <sup>79</sup> M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **20**, 71 (1952).
- <sup>80</sup> R. Livingston und K. E. Owens, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3301 (1956).
- <sup>81</sup> L. Lindquist und G. W. Lundeen, *J. Chem. Phys.* **44**, 1711 (1966).
- <sup>82</sup> E. Clementi und M. Kasha, *Ibid.* **26**, 956 (1957).

- <sup>83</sup> D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chambers and P. Radlick, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5455 (1967).
- <sup>84</sup> G. Porter und F. Wilkinson, in H. P. Kallmann und G. M. Spruch, *Luminescence of Organic and Inorganic Materials* S. 132. Wiley, New York (1962).
- <sup>85</sup> A. M. Winter and K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.* **70**, 302 (1966).
- <sup>86</sup> C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1**, 104 (1968).
- <sup>87</sup> D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan und P. Radlick, *Ibid.* **89**, 5456 (1967).
- <sup>88</sup> P. J. Wagner und G. S. Hammond, in W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond und J. N. Pitts, Jr., *Advances in Photochemistry*, Vol. V. S. 21. Interscience, New York (1968).
- <sup>89</sup> G. O. Schenck, E. Koch und F. Schaller, *Chemie-Ing.-Technik* **34**, 654 (1962).
- <sup>90</sup> E. Koch und F. Schaller, noch unveröffentlicht.
- <sup>91</sup> J. Hackikama, M. Imotu und H. F. Rickert, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **45**, 189 (1942).
- <sup>92</sup> A. P. Dunlop und F. N. Peters, *The Furans*. S. 230. Reinhold, New York (1953).
- <sup>93</sup> T. Morel und P. E. Verkade, *Rec. Trav. Chim.* **67**, 539 (1948).
- <sup>94</sup> T. Morel und P. E. Verkade, *Ibid.* **68**, 619 (1949).
- <sup>95</sup> T. Morel und P. E. Verkade, *Ibid.* **70**, 35 (1951).
- <sup>96</sup> M. Fetizon und J. Guy, *C.R. Acad. Sci. Paris* **247**, 1182 (1958).
- <sup>97</sup> K. Alder und H. F. Rickert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 1354 (1937).
- <sup>98</sup> J. Hasselmann, Dissertation, Göttingen (1952).
- <sup>99</sup> J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 666 (1900).
- <sup>100</sup> K.-H. Schulte-Elte, Diplomarbeit, Göttingen (1958).
- <sup>101</sup> G. Helms, Diplomarbeit, Göttingen (1957).
- <sup>102</sup> G. O. Schenck, *Dechema-Monographien* **24**, 105 (1955).
- <sup>103</sup> G. O. Schenck in A. Schönberg, *Präparative organische Photochemie* S. 210. Berlin. Springer (1958).
- <sup>104</sup> E. Koch, *Tetrahedron* **23**, 1474 (1967).
- <sup>105</sup> F. Schaller, Deutsches Bundes-Patent angemeldet.
- <sup>106</sup> E. Koch, Diplomarbeit, Göttingen (1955).