benzoxyl-L-glutaminsäure-äthylester mit Dicyclohexylamin in Alkohol. Schmp. und Mischschmp. 160–161°.

Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-1-äthylester: 4,9 g (0,001 Mol) des Dicyclohexylaminsalzes wurden in 90 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und 15 Min. mit dem Ionenaustauscher Dowex 50 (H⁺-Form) geschüttelt. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert, der Austauscher mit etwas Wasser gewaschen und die Lösungen i. Vak. (Badtemp. maximal 40°) eingedampft. Zuerst fiel das Monohydrat aus (Schmp. 46°), bei weiterem Einengen zerfloß die Masse wieder und beim Trocknen im Vakuumexsikkator kristallisierte die wasserfreie Verbindung. Ausbeute 3,0 g (97% d. Th.), Schmp. 46–47°, $[\alpha]_D^{19}$: –21,4° (c = 6,8 in abs. Methanol), Lit.¹ –21,4° (c = 7,7 in abs. Äthanol).

C₁₅H₁₉O₆N (309,3) Ber. C 58,25 H 6,20 N 4,53.
Gef. C 58,44 H 6,35 N 4,66.

Gesamtausbeute, berechnet auf eingesetztes Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid 54% (d. Th.).

Carbobenzoxyl-L-isoglutamin: 1 g Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-1-äthylester wurde in 10 cm³ konz. Ammoniak 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ansäuern mit Salzsäure fiel die Isoglutaminverbindung aus, Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser 170–171° wie Lit.¹.

C₁₃H₁₆O₅N₂ (280,3) Ber. C 55,69 H 5,76 N 10,00.
Gef. C 55,55 H 5,85 N 9,97.

Photo-Radikaldissoziation als Ursache der Phototropie bei Chinolderivaten

Von F. FEICHTMAYR und G. SCHEIBE

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **13 b**, 51–52 [1958]; eingeg. am 5. Dezember 1957)

Die am Tetrachlor-1-keto-dihydranaphthalin (β -TKN = (I)), zum ersten Male beobachtete Farbänderung (Rotfärbung) belichteter Kristalle¹, die in der Dunkelheit rückläufig ist, wird allgemein Phototropie genannt. Bei zahlreichen anderen, im Laufe der Zeit entdeckten Verbindungen, die diese Eigenschaft gleichfalls aufweisen, konnte eine chemische Änderung des Systems für die neu auftretende Absorption verantwortlich gemacht werden².

Da bei β -TKN keine chemische Umwandlung festgestellt werden konnte, wurde der Farbwechsel einer physikalischen Änderung zugeschrieben^{1, 3}, und zwar sollte

die Phototropie in diesem Fall eine Kristalleigenschaft sein.

Die Belichtung verdünnter, glasartig erstarrter Lösungen (–180° C), wo die Lichteinwirkung ebenfalls Rotfärbung hervorruft⁴, beweist aber, daß das phototrope Verhalten dieser Verbindung eine Eigenschaft der *Einzelmol.* ist. Auf Grund des paramagnetischen Verhaltens der belichteten Kristalle wurde deshalb die Besetzung des Triplett-Grundzustandes als Ursache der Phototropie zur Diskussion gestellt⁵.

Die neueren Ergebnisse blitzspektroskopischer Untersuchungen⁶ über die Lebensdauer lichterregter Moll. im Triplett-Zustand (τ = maximal etwa 10¹ sec) führten im Hinblick auf die außerordentlich lange Lebensdauer (τ = ca. 10⁴ sec) und die paramagnetischen Eigenschaften des „angeregten Zustandes“ von β -TKN zur Ansicht, daß der Lichtreaktion eine Radikalbildung in fester Phase⁷ zugrunde liegt. Die allgemeinen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Resultate über das Auftreten von Radikalen ergaben als neue Arbeitshypothese, daß durch die Lichteinwirkung ein Cl-Atom am tetraedrischen C-Atom abgespalten wird (s. Abb.).

* 4 weitere Grenzstrukturen mit dem radikalischen Elektron an C-Atomen sind noch an der Resonanz beteiligt.

¹ W. MARCKWALD, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **30**, 140 [1899]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 381 [1918].

² H. STOBBE, Handw. Naturwiss. 2. Auflage Bd. 7, 999 (1932), Zusammenfassung.

³ F. WEIGERT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 222 [1918].

⁴ A. v. DOBROGOISKI, Dissertation, TH München 1954.

⁵ F. DÖRR u. F. ENGELMANN, Naturwissenschaften **39**, 397 [1952].

⁶ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1205 [1955].

⁷ J. NORMAN u. G. PORTER, Angew. Chem. **67**, 760 [1955].

Die neue Absorption der belichteten Kristalle bzw. erstarrten Lösungen ist demnach Übergängen in dem bei dieser Reaktion entstandenen Naphtoxyl (II) zuzuordnen.

Auf Grund des Zusammenhanges zwischen thermischen Bindungswerten, Resonanzenergien und Lichtabsorption, über die kürzlich berichtet wurde⁸, war es möglich, die Trennungsenergie der C—Cl-Bindung⁹ bzw. die Termelage des Systems „Aroxyl + Cl-Atom“, bezogen auf den Grundzustand von β -TKN, zu berechnen.

Experimentell konnte nun ein allgemeiner Nachweis für die angeführte Photo-Radikaldissoziation z. B. über die Photopolymerisation von Vinylacetat (Polymerisationsauslösung durch Cl-Atom) bzw. über das augenblickliche Ausbleichen einer Triphenylmethyl-Radikallösung (Fremdradikaleinfang) bei Belichtung erbracht werden.

Obwohl bisher in der Literatur immer darauf hingewiesen wurde, daß die Phototropie von β -TKN in Lösung (bei Normaltemperatur) nicht beobachtet werden kann, konnte gezeigt werden, daß CCl_4 -Lösungen dieser Substanz beim Belichten ebenfalls eine Rotfärbung ergeben, die erst nach einigen Min. wieder verschwindet. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in diesem speziellen Fall Reaktionen der photochemisch gebildeten Radikale [(II), Cl-Atom] mit dem Lösungsmittel praktisch ausgeschlossen sind und daher die Rekombination zum β -TKN Hauptreaktion ist. Allerdings tritt bei längeren Belichtungszeiten eine irreversible photochemische Sekundärreaktion in Erscheinung, wobei die auftretende Gelbfärbung auf eine Dimerisierung zum Chinoläther hinweist¹⁰.

Da mit dem Auftreten bzw. Verschwinden der Farbe ein Indikator für das Verhalten von (II) bei chemischen Umsetzungen in Lösung gegeben war, konnten weitere Untersuchungen angestellt werden. Einige Ergebnisse seien hier kurz angeführt:

Das Abklingen der Rotfärbung wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff nicht merklich beeinflusst, so daß gesagt werden kann, daß das Naphtoxyl gegen O_2 verhältnismäßig stabil ist. Werden steigende Mengen

Cl_2 der farblosen Lösung zugesetzt, so tritt ab einer bestimmten Konzentration keine Rotfärbung mehr bei der Belichtung auf. Man darf annehmen, daß (II) durch Reaktion mit photochemisch gebildeten Cl-Atomen bzw. mit Cl_2 sofort abgefangen wird, so daß keine Anreicherung mehr möglich ist. Alkohol- bzw. Hydrochinonzusatz entfärben die Lösung sofort, ebenfalls Zusatz von β -Naphthol¹¹. Setzt man Tri-*t*-butyl-phenol zu, so tritt bei Belichtung die blaue Farbe des Phenoxyls¹² auf. Es muß angenommen werden, daß das Cl-Atom dabei dehydrierend auf das Phenol einwirkt.

Auf Grund der geringen Aktivierungsenergie¹³ der Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl} \times \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{HCl}$ war vor auszusehen, daß diese Umsetzung bei Belichtung einer alkoholischen Lösung von β -TKN eine wirksame Konkurrenzreaktion zur Primärrekombination [(II) + Cl $\times$ $\rightarrow$ β -TKN] ist. Durch Messung der Acidität vor und nach der Belichtung, die in wenigen Min. ein Absinken des pH -Wertes um 3 bis 4 Einheiten ergab, konnte diese Annahme bestätigt werden. Analytisch wurde das Chlor-ion mit AgNO_3 in der belichteten Lösung nachgewiesen.

Diese Untersuchungen wurden auf zahlreiche Chinol-derivate des Benzols, Naphtalins, Anthracens und Phenanthrens ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß die Photo-Radikaldissoziation eine allgemeine Eigenschaft entsprechend substituierter Chinol-derivate (Halogenverbindungen, Chinoläther) ist. Besonders überzeugend ist dabei die photochemische Darstellung des stabilen, blauen Tri-*t*-butyl-phenoxyls¹² aus 2.4.6-Tri-*t*-butyl-4-brom-1-keto-dihydrobenzol (durch Br-Abspaltung), die photochemische Spaltung¹⁴ des PUMMERERSCHEN Chinoläthers¹⁹ und das schon lange bekannte photochemische Verhalten¹⁵ des Tribrom-phenolbroms.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der aktive Spektralbereich dieser photochemischen Umwandlungen Übergängen im $=\text{C}=\text{O}$ -Chromophor zugeschrieben werden muß. Da die aufgenommene Energie aber in der Spaltung einer C—X-Bindung (X=Halogen, —OR) wirksam wird, liegt in allen Fällen Prädissoziation vor. Ein ausführlicher Bericht über diese Arbeiten erscheint in Kürze.

⁸ D. BRÜCK u. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **61**, 901 [1957].

⁹ Circa 45 kcal, im Vergleich zur allgem. Bindungskonstante der C—Cl-Bindung mit ca. 80 kcal wesentlich erniedrigt.

¹⁰ Vgl. R. PUMMERER u. J. VEIT, Chem. Ber. **86**, 412 [1953].

¹¹ Vgl. E. MÜLLER, K. LEY u. G. SCHLECHTE, Angew. Chem. **69**, 204 [1957].

¹² Vgl. E. MÜLLER u. K. LEY, Chem. Ber. **87**, 922 [1954].

¹³ Praktisch Null, s. H. J. SCHUMACHER, „Chem. Gasreakt.“ 358 f., Steinkopf 1938.

¹⁴ H. GEBAUER, Diplom-Arbeit, TH München 1958.

¹⁵ J. R. KASTLE, Amer. Chem. J. **27**, 32 [1905].