

bieten. Es ist also klar, daß unterschieden werden muß zwischen 1-wertigen Metallstufen, in welchen nur ein negatives Ion auftritt, wie in  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AuCl}$  oder  $\text{NiCy}$ , und solchen, bei denen die neben dem Ion verbleibende Affinität durch Neutralteile in Anspruch genommen ist. In letzterem Falle ist natürlich die Gesamtaffinität, also das gesamte Reaktionsvermögen im Vergleich mit Verbindungen ohne Neutralteile, wie  $\text{NiCy}$ , schon sehr stark abgesättigt, und es müssen demnach solche Verbindungen hinsichtlich der Absättigung des 1-wertigen Metalls als ungefähr gleichstehend mit höheren Wertigkeitsstufen angesehen werden. Das starke Aktionsvermögen, welches von Metallverbindungen mit Einwertigkeit zu erwarten ist, wird durch die Anlagerung von Neutralteilen mehr oder weniger aufgebraucht, also stark verschleiert, und tritt erst bei Zerstörung des Gesamtgebildes wieder in Wirkung.

Niedere Wertigkeitsstufen können aber außer durch Anlagerung von Neutralteilen auch durch Anlagerung von Elektrolyten oder durch gleichzeitige Anlagerung von Elektrolyten und Neutralteilen stabilisiert werden. Es scheint aber, daß durch die Anlagerung von Elektrolyten allein (z. B.  $\text{KCy}$ ) das von niederen Wertigkeitsstufen zu erwartende starke Aktionsvermögen weniger beeinträchtigt wird als durch Anlagerung von Neutralteilen; denn man beobachtet, daß die niederen Wertigkeitsstufen in der Form der komplexen Cyanüre beständiger sind als die reinen Verbindungen des Typus  $\text{NiCy}$ , aber charakteristische Erscheinungen von solchen, z. B. starkes Reduktionsvermögen, Spaltung des Wassers, noch zeigen. Dies ist aus der Theorie der Komplexe auch verständlich, insofern ja die im Metallkern gebundenen Ionen in ihrer Betätigung gegenüber dem Zentralatom durch die außerhalb des Kerns befindlichen Ionen abgeschwächt sein müssen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material für diese Versuche bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

---

**436. Hans Kautsky: Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, IV. Mitteil.: H. Kautsky und A. Hirsch: Wechselwirkung zwischen angeregten Farbstoff-Molekülen und Sauerstoff.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Vorgetragen am 28. Mai 1931 auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien; eingegangen am 28. September 1931.)

Die große biologische Bedeutung fluoreszierender Farbstoffe liegt in ihrer Fähigkeit, Licht-Energie in chemische Energie zu verwandeln. Von diesem Gesichtspunkt aus, bauen wir einfache Systeme auf, in denen die photo-sensibilisierende Wirkung adsorbierter, emissionsfähiger Farbstoff-Moleküle beobachtet werden soll. Ein besonders Interesse verdienen Vorgänge, die unter natürlichen Bedingungen verlaufen. Wir untersuchen deshalb die Einwirkung von Luft bzw. reinem Sauerstoff auf adsorptiv festgelegte, angeregte Farbstoff-Moleküle. Eine unmittelbare Beziehung zu Naturvorgängen ist hier gegeben; insbesondere sind es die photodynamischen Erscheinungen, für die eine direkte Beobachtung der Wechselwirkung zwischen angeregten Farbstoff-Molekülen und Sauerstoff von Bedeutung sein wird.

Die photodynamische Wirkung belichteter, fluoreszierender Farbstoffe ist eine photo-sensibilisierte Übertragung von molekularem Sauerstoff auf oxydierbare organische und anorganische Substanzen. Sie ist in vivo und in vitro in einer Fülle von Arbeiten untersucht worden<sup>1)</sup>, bisher aber immer nur in Lösungen. In diesen Lösungen, die mehrere Komponenten, zumindestens das Lösungsmittel, den Farbstoff, Sauerstoff und den Acceptor enthalten, finden dauernd Zusammenstöße und damit Wechselwirkungen zwischen sämtlichen Molekül-Gattungen statt, so daß die unmittelbare Wirkung bestimmter isolierter Faktoren, vor allem die des Sauerstoffs, auf angeregte Farbstoff-Moleküle nicht untersucht werden konnte.

Wesentlich einfachere Verhältnisse als bei den Lösungen finden sich bei den in der II. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen, fluoreszierenden und phosphoreszierenden Kieselsäure- und Aluminiumhydroxyd-Farbstoff-Adsorbaten. In ihnen sind Moleküle fluoreszierender Farbstoffe einzeln, und unabhängig von einander, an Grenzflächen gebunden, die ausgezeichnete Energie-Isolatoren sind. Hier ergibt sich die Möglichkeit, gesondert, frei von anderweitigen Einflüssen, die Einwirkung von Sauerstoff auf die durch Licht erregten Farbstoff-Moleküle zu untersuchen.

Wenn die in den Farbstoff-Molekülen aufgespeicherte Licht-Energie zur Aktivierung des Sauerstoffs verbraucht wird, muß eine Schwächung der Fluorescenz-Helligkeit und eine Kürzung der Phosphorescenz-Dauer zu beobachten sein<sup>3)</sup>. Je größer der an den Sauerstoff übertragene Anteil der Anregungs-Energie des Farbstoffes ist, desto geringer muß der als Luminescenz ausgestrahlte Anteil werden. Das gilt unter der Voraussetzung, daß die Energie-Stufen, die für die Sauerstoff-Aktivierung in Frage kommen, die gleichen sind wie für die Luminescenz.

In Anbetracht der oft außerordentlich geringen Konzentrationen der Stoffe, die an den Vorgängen beteiligt sind, ist die Beobachtung und der Vergleich von Luminescenz-Helligkeiten die weitaus empfindlichste Methode, solche Energie-Umwandlungen in lumineszierenden Systemen, besonders auch in zeitlicher Hinsicht, zu verfolgen. Große Luminescenz-Unterschiede können mit unmeßbar kleinen, stofflichen Änderungen verbunden sein, die weder chemisch, noch durch Druckmessungen u. dgl. zu beobachten sind.

Experimentell gingen wir denkbar einfach vor: Farbstoff-Adsorbate oder auch Lösungen wurden bei übereinstimmenden Konzentrations-Verhältnissen in Kölbchen gefüllt (Mitteil. II, Fig. 1) und ihre Fluorescenz-Helligkeit und Phosphorescenz-Dauer im Vakuum und bei verschiedenen Sauerstoff-Konzentrationen verglichen. Darstellung und Konzentrationen der Adsorbate sind in der II. Mitteil. ausführlich angegeben. Die Fluorescenz wurde unter der Analysen-Quarzlampe beobachtet, und auch bei gewöhnlichem Tageslicht, welches die Fluorescenz-Unterschiede sehr deutlich hervortreten läßt. Die Phosphorescenz wurde durch kurze

<sup>1)</sup> Eine Zusammenfassung der wichtigsten Literatur-Angaben findet sich bei H. Gaffron, B. 60, 2229 [1927]. <sup>2)</sup> B. 64, 2053 [1931].

<sup>3)</sup> Bei angeregten Gas-Molekülen ist eine weitgehende Fluorescenz-Auslöschung durch Zusatz elektronegativer Gase, wie Sauerstoff, bekannt. Man hat sich bei diesen Untersuchungen aber bisher kaum um das weitere Schicksal des Sauerstoffs gekümmert. Literatur darüber findet sich in dem Buch von P. Pringsheim, „Fluorescenz und Phosphorescenz“.

Belichtung mit einer gewöhnlichen Kohle-Bogenlampe erregt. Es handelt sich demnach vorläufig um rein qualitative Feststellungen.

Wir erläutern die Wirkung des Sauerstoffs auf die angeregten Farbstoff-Moleküle an einem Beispiel. Als solches wählen wir das Adsorbat von Trypaflavin an Kieselsäure, das auch zur Beschreibung der Phosphoreszenz und Fluoreszenz der adsorbierten Farbstoffe vorbildlich war: Zwei sorgfältig evakuierte Trypaflavin-Kieselsäure-Adsorbate strahlen unter der Analysen-Quarzlampe eine helle, grüne Fluoreszenz aus. Auch im Tageslicht ist diese Fluoreszenz sehr schön zu sehen. Nach kurzer, starker Belichtung phosphorescieren die Adsorbate einige Sekunden lang intensiv grün. Beide Proben sind so gleichartig, daß unter gleichen Belichtungs-Bedingungen kein Unterschied in der Lumineszenz-Helligkeit und -Dauer zu beobachten ist. Wir lassen jetzt in das eine Gefäß Sauerstoff zu dem Adsorbat einströmen, einmal während es fluoresciert, bei einem anderen Versuch während es phosphoresciert. Im Augenblick des Hahnöffnens erlischt die Fluoreszenz weitgehend, die Phosphoreszenz ist sofort völlig getilgt. Das sauerstoff-haltige Präparat sieht auch im Tageslicht ganz verändert aus. Der grüne Fluoreszenz-Schimmer fehlt, dadurch ist die Farbe dunkler gelb geworden und gleicht der von Trypaflavin-Lösungen, die in Durchsicht betrachtet werden.

Entfernung des Sauerstoffs durch erneutes Evakuieren stellt das ursprüngliche Lumineszenz-Vermögen, sowohl Fluoreszenz wie Phosphoreszenz im vollen Umfang wieder her, so daß kein Unterschied mehr gegenüber der nicht mit Sauerstoff behandelten Probe zu finden ist. Der beobachtete Sauerstoff-Effekt ist demnach reversibel.

Die Empfindlichkeit der Fluoreszenz und Phosphoreszenz dem Sauerstoff gegenüber ist eine sehr ungleiche. Die Fluoreszenz wird nur bei höheren Sauerstoff-Drucken erheblich geschwächt. In Luft ist die Fluoreszenz-Verminderung wesentlich geringer als in reinem Sauerstoff. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft verschwindet in Gegenwart von Sauerstoff die Emission vollkommen; die Dichte des Sauerstoffs an der Oberfläche wird durch die starke Adsorption bei  $-190^{\circ}$  ganz außerordentlich gesteigert. Die Abhängigkeit der Fluoreszenz-Tilgung vom Sauerstoff-Druck zeigt sich sehr schön, wenn man in ein Kölbchen, das evakuiertes Trypaflavin-Adsorbat enthält, Sauerstoff unter geringem Überdruck zugibt. Entspannt man während der Fluoreszenz-Betrachtung gegen Luft von Atmosphärendruck, so sieht man deutlich eine Aufhellung der Lumineszenz.

Die Sauerstoff-Empfindlichkeit der Phosphoreszenz ist von einer ganz anderen Größenordnung. Durch wenige Tausendstel Millimeter Sauerstoff-Druck wird die mit bloßem Auge sichtbare Phosphoreszenz beinahe vollständig getilgt. Dieses Verhalten hat uns dazu angeregt, die Phosphoreszenz-Tilgung durch Sauerstoff als einen der empfindlichsten Sauerstoff-Nachweise auszuarbeiten. In der Arbeit, die demnächst in der Ztschr. anorgan. Chem. darüber erscheinen wird, ist näher auf die speziellen Umstände eingegangen. Hier erwähnen wir daraus nur die Schwierigkeit, ein trocknes, einmal mit Sauerstoff vorbehandeltes Adsorbat wieder so weit zu evakuieren, daß es die ursprüngliche Phosphoreszenz zeigt. Geringste Sauerstoff-Spuren haften selbst bei Drucken von 0.0001 mm lange Zeit hartnäckig an der Oberfläche. Diese Spuren verschwinden rasch, wenn man das Präparat nur kurze Zeit intensiv belichtet. Der Sauerstoff wird dabei

durch den Farbstoff verbraucht, und die Phosphoreszenz erhält dadurch ihre ursprüngliche Dauer. Auf diese Photo-oxydation des Farbstoffs kommen wir später zurück. Luft-trockne Präparate, die Wasserdampf adsorbiert enthalten, lassen sich, wenig über 100° erhitzt, durch bloßes Evakuieren leicht völlig von Sauerstoff befreien. Das ist auch die Art, wie die stark phosphoreszierenden Präparate hergestellt werden.

Die außerordentlich verschiedene Empfindlichkeit der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gegenüber Sauerstoff findet ihre natürliche Erklärung in der sehr verschiedenen Lebensdauer der angeregten Moleküle bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die sekundenlang beständigen, angeregten Farbstoff-Moleküle der Phosphoreszenz finden auch bei den minimalsten Sauerstoff-Drucken Gelegenheit, vor ihrer Emission mit Sauerstoff in Wechselwirkung zu treten. Die Lebensdauer der angeregten Moleküle bei der Fluoreszenz ist aber so kurz, daß die Anzahl der Energie-Übergänge vom angeregten Farbstoff zum Sauerstoff bei geringen Sauerstoff-Drucken so herabgesetzt wird, daß der Sauerstoff-Einfluß nicht mehr zu beobachten ist.

| Farbstoffe          | Phosphoreszenz       | Fluoreszenz | Fluoreszenz-Tilgung durch Sauerstoff |
|---------------------|----------------------|-------------|--------------------------------------|
| Trypaflavin.....    | stark, ca. 5—10 sec. | stark       | stark                                |
| Benzoflavin.....    | „                    | „           | „                                    |
| Euchrysin 3 R.....  | „                    | „           | „                                    |
| Rheonin A.....      | „                    | „           | „                                    |
| Rhodulingelb.....   | „                    | „           | „                                    |
| Pyronin.....        | schwach, unt. 1 sec. | schwach     | schwach                              |
| Isochinolinrot..... | stark, unter 1 sec.  | stark       | „                                    |
| Safranin.....       | nicht feststellbar   | schwach     | sehr stark                           |
| Rhodamin B.....     | „                    | stark       | sehr schwach                         |
| Rhodamin S.....     | „                    | „           | „                                    |
| Rhodamin G.....     | „                    | „           | „                                    |
| Uranin.....         | stark, ca. 5—10 sec. | „           | nicht feststellbar                   |
| Eosin.....          | nicht feststellbar   | mittel      | sehr schwach                         |
| Erythrosin.....     | „                    | schwach     | „                                    |

Das Verhalten gegenüber Sauerstoff wurde in gleicher Weise wie beim Trypaflavin an einer größeren Anzahl fluoreszierender Adsorbate der verschiedensten Farbstoffe untersucht. Es sind die gleichen Farbstoff-Adsorbate deren Fluoreszenz und Phosphoreszenz in *Mitteil. II* beschrieben wurde. Nicht alle adsorbierten Farbstoffe zeigen eine sichtbare Phosphoreszenz; diejenigen aber, die phosphorescieren, sind in ganz gleicher Weise wie es beim Trypaflavin auseinandergesetzt wurde hoch sauerstoff-empfindlich. Bei allen genügen einige Tausendstel Millimeter Sauerstoff-Druck zur Tilgung der Phosphoreszenz. Unterschiede in der Sauerstoff-Empfindlichkeit der einzelnen angeregten Farbstoffe kann man demnach nur bei der Beobachtung des Sauerstoff-Einflusses auf die Fluoreszenz der Adsorbate feststellen. Solche Unterschiede findet man in ausgeprägter Weise. Es gibt Adsorbate, wie die des Safranins, deren Fluoreszenz durch Sauerstoff von normalem Druck praktisch völlig ausgelöscht wird, und es gibt andere, wie die des Uranins, dessen helle Fluoreszenz unter gleichen Bedingungen keine sichtbare

Intensitäts-Einbuße erleidet. Zwischen diesen beiden Extremen finden sich alle Abstufungen der Sauerstoff-Empfindlichkeit. In der Tabelle sind ganz einfache, wenig differenzierte Angaben über den Sauerstoff-Effekt einiger Farbstoffe im Zusammenhang mit Fluorescenz und Phosphorescenz gemacht. Ein Zusammenhang der drei Erscheinungen ist daraus vorläufig nicht zu ersehen. Wir haben übrigens auch die Beziehungen des Sauerstoff-Effektes und der Photo-luminescenzen mit der Konstitution der Farbstoffe bisher nicht untersucht.

Wir fragten uns, ob außer dem Sauerstoff auch andere Gase, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure, imstande sind, angeregten Farbstoff-Molekülen Energie zu entziehen und dadurch ihr Luminescenz-Vermögen zu beeinträchtigen. Keines dieser drei Gase ruft in völlig reinem, sauerstoff-freiem Zustand eine Schwächung der Fluorescenz oder eine Tilgung der Phosphorescenz von Trypaflavin-Adsorbaten u. a. hervor. Das Verhalten der biologischen Farbstoffe Chlorophyll, Porphyrine usw. wird zurzeit untersucht.

Gehen wir von der Annahme aus, daß der Übergang der Energie angeregter Farbstoff-Moleküle auf Sauerstoff-Moleküle der primäre Vorgang bei der photodynamischen Sauerstoff-Übertragung und damit überhaupt die allgemeine Grundlage der photodynamischen Erscheinungen ist, dann muß der Einfluß des Sauerstoffs auch in Lösungen fluoreszierender Farbstoffe zu beobachten sein. Er muß selbst dann noch zu beobachten sein, wenn ein Acceptor vorhanden ist, der infolge des primär entstehenden aktivierten Sauerstoffs oxydiert werden kann. Das ist tatsächlich der Fall. Bevor wir darauf eingehen, beobachten wir das Verhalten reiner, fluoreszierender Farbstoff-Lösungen gegenüber Sauerstoff. Wir erwarten also, daß die Fluorescenz-Helligkeit in Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff verschieden sein muß; besonders bei Anwendung solcher Farbstoffe, die schon an den Adsorbaten einen starken Sauerstoff-Effekt zeigen.

Zwei ganz gleich stark fluoreszierende, acetonische Lösungen von Benzoflavin werden luft-frei gepumpt. Man benützt dazu die gleichen Gefäße wie sie auch bei den Adsorbaten angewendet wurden. Zu der einen Lösung läßt man Sauerstoff unter normalen Druck einströmen und sättigt die Lösung durch Schütteln. Schon im Tageslicht ist die Ungleichheit der beiden Proben zu sehen. Der sauerstoff-haltigen Lösung fehlt die starke, grüne Fluorescenz der sauerstoff-freien, sie ist dunkler gelb gefärbt und im auffallenden Licht wesentlich durchsichtiger. Unter der Analysen-Quarzlampe sieht man eine deutliche Luminescenz-Schwächung gegenüber der evakuierten Probe. Entsprechend dem geringeren Sauerstoff-Druck in der Lösung ist der Sauerstoff-Effekt geringer als der der Adsorbate in Sauerstoff von Atmosphärendruck. Vergleicht man das Verhalten verschiedener Farbstoffe gegenüber Sauerstoff als Adsorbate und als Lösungen, dann ordnen sich die Farbstoffe in die gleiche Reihe: der Sauerstoff-Effekt der verschiedenen Farbstoffe in Lösungen ist geringer, aber symbar mit dem der entsprechenden Adsorbate.

Einen bedeutenden Einfluß übt die Art des Lösungsmittels aus. In Wasser sind die Effekte nur gering, in Alkohol deutlich, am besten aber sind sie in Aceton zu sehen. Bezüglich der photodynamischen Wirkung stufen sich die Lösungsmittel in gleicher Weise ab. In Wasser wird nur wenig Sauerstoff übertragen, in Aceton sind dagegen von Gaffron die besten Wirkungen beobachtet worden.

Seitdem Noak<sup>4)</sup> die photodynamische Wirkung des Chlorophylls mit der Kohlensäure-Assimilation zu verknüpfen sucht, nimmt das Chlorophyll einen besonderen Platz als stark photodynamisch wirksamer Farbstoff ein. Die Frage nach der Sauerstoff-Empfindlichkeit der Fluorescenz von Chlorophyll-Lösungen war deshalb von besonderem Interesse. Wir fanden den Sauerstoff-Effekt von molekular-gelöstem Chlorophyll ganz auffallend stark. Das Verhalten der biologisch wichtigen, fluoreszierenden Farbstoffe gegenüber Sauerstoff wird zurzeit von Kautsky und Davidshöfer untersucht. Chlorophyll und Hämatoporphyrin sind nach dieser Untersuchung diejenigen Farbstoffe, die, adsorbiert wie auch in Lösung, die weitaus größten, bisher beobachteten Sauerstoff-Effekte zeigen.

Es ist naheliegend und wichtig, einen experimentellen Vergleich zwischen der Größe der Fluorescenz-Tilgung der Farbstoffe durch Sauerstoff und ihrer photodynamischen Wirkung anzustellen. Versuche darüber sind im Gange. Auch hier sehen wir vorerst von den Lösungen ab; in ihnen können sich die verschiedenartigsten Einflüsse überdecken, so daß auf diesem Wege ein klares Bild nicht gewonnen werden kann. Wir führen diesen Vergleich an Adsorbaten durch, in denen an ein und derselben Grenzfläche Farbstoff- und Acceptor-Moleküle nebeneinander festgelegt sind. Auf diese Weise muß es gelingen, die wichtige Frage zu entscheiden, in welcher Weise der Sauerstoff aktiviert wird: ob er peroxyd-artig an das erregte Farbstoff-Molekül gebunden ist, oder ob diffusionsfähige, langlebige, aktive Sauerstoff-Moleküle entstehen, die ihre Energie den erregten Farbstoff-Molekülen entzogen haben.

Es ist bekannt, daß gelöste, fluoreszierende Farbstoffe beim Belichten langsam Sauerstoff verbrauchen und dabei allmählich zerstört werden. Gleiches haben wir bei den Farbstoff-Adsorbaten beobachtet. Man könnte so zu der Auffassung gelangen, daß der Sauerstoff-Effekt fluoreszierender Farbstoffe dadurch zustande kommt, daß die Farbstoff-Moleküle unmittelbar nach der Licht-Absorption durch Sauerstoff zerstört werden, daß sie also nicht mehr imstande sind, die aufgenommene Energie als Fluorescenz wieder zu emittieren. Die Lösung dieser Frage bringt uns die Beobachtung der Fluorescenz-Schwächung durch Sauerstoff in Gegenwart eines Sauerstoff-Acceptors. Gaffron hat nämlich in verschiedener Art nachgewiesen, daß die Farbstoff-Moleküle nur dann selbst Sauerstoff verbrauchen, d. h. oxydativ zerstört werden, wenn kein anderer, besserer Acceptor für den Sauerstoff vorhanden ist. In Gegenwart von solchen Acceptoren wirkt der belichtete Farbstoff als reiner Katalysator, der Sauerstoff überträgt, dessen Menge jedoch während seiner Wirksamkeit unverändert bleibt, das heißt, daß in Gegenwart von Acceptoren der Farbstoff selbst nicht oxydiert wird<sup>5)</sup>. Ist demnach die Fluorescenz-Tilgung durch Sauerstoff in einer acceptor-haltigen Lösung eines Farbstoffes in gleicher Stärke zu beobachten wie in der acceptor-freien, dann kann die Fluorescenz-Tilgung durch Sauerstoff nicht durch oxydative Zerstörung des belichteten Farbstoffes, sondern nur durch einen Primärprozeß zustande kommen, der auf einer Aktivierung des Sauerstoffs durch die absorbierte Licht-Energie der angeregten Farbstoff-Moleküle beruht.

<sup>4)</sup> K. Noak, *Naturwiss.* **14**, 385 [1926]; *Biochem. Ztschr.* **188**, 153 [1927].

<sup>5)</sup> H. Gaffron, *Biochem. Ztschr.* **170**, 171 [1926].

Ein guter Sauerstoff-Acceptor ist Isoamylamin. Gaffron hat in belichteten Chlorophyll-Isoamylamin-Lösungen die Bildung eines Acceptor-Peroxydes mit sehr locker gebundenem Sauerstoff quantitativ nachgewiesen<sup>1)</sup>. Wir verwendeten alkoholische und auch acetonische Chlorophyll-Lösungen. Vier Kölbchen wurden benützt: in zwei füllten wir reine Chlorophyll-Lösung, in die andern beiden eine Lösung, die auf 5 ccm Chlorophyll-Lösung 1 ccm Isoamylamin enthielt, aber die gleiche Farbstoff-Konzentration wie in den beiden ersten Kölbchen hatte. Die amin-haltige Lösung fluoresciert, wie schon Gaffron beobachtete, heller als die reine Chlorophyll-Lösung. Wir lassen in zwei der Kölbchen, in ein amin-freies und ein amin-haltiges, Sauerstoff einströmen und schütteln zum Absorptions-Ausgleich. Die andern beiden, sauerstoff-freien Kölbchen bleiben unverändert, zum Vergleich. In beiden sauerstoff-haltigen Lösungen ist die Auslöschung der Fluorescenz außerordentlich stark, ungefähr gleich stark. Auch in Sauerstoff fluoresciert die amin-haltige Lösung etwas heller, als die rein acetonische Chlorophyll-Lösung. Entfernt man den zugefügten Sauerstoff durch Evakuieren, so stellt sich das ursprüngliche Fluorescenz-Vermögen beider Lösungen wieder her, es deckt sich völlig mit dem der Vergleichs-Lösungen. Aus diesen Versuchen geht also mit Sicherheit hervor, daß die Fluorescenz-Tilgung durch Sauerstoff nicht auf eine Oxydation des belichteten Farbstoffs zurückzuführen ist. Sie beruht vielmehr auf einem Übergang der Anregungs-Energie der Farbstoff-Moleküle auf Sauerstoff-Moleküle, wodurch diese aktiviert werden. Die Beziehung des Sauerstoff-Effekts der Fluorescenz zur photodynamischen Wirkung fluorescierender Farbstoffe tritt damit klar hervor.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Mitteln vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, sind wir zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, danken wir für ihre wertvolle Unterstützung.

#### 437. Marcell Bachstsz: Über die Alkylderivate der Orotsäure.

[Aus d. Forschungs-Laborat. d. S. A. Carlo Erba, Mailand.]

(Eingegangen am 26. September 1931.)

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> hatte ich mitgeteilt, daß die Alkylverbindungen der Orotsäure bzw. der Uracil-4(6)-carbonsäure<sup>2)</sup> charakteristische Verschiedenheiten zeigen, je nachdem sie über die Silbersalze mit Jodalkylen oder über die freien Säuren mit Alkohol und Salzsäure dargestellt werden.

Inzwischen hat T. B. Johnson<sup>3)</sup> im Anschluß daran auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die eine strukturelle Formulierung dieser Alkylderivate macht. Er hat in Gemeinschaft mit Hilbert<sup>4)</sup> und Schmidt-Nickels<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> B. 63, 1000 [1930].

<sup>2)</sup> vergl. auch T. B. Johnson u. E. F. Schroeder, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1989 [1931].

<sup>3)</sup> B. 63, 1975 [1930].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2001 [1930].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4511 [1930]; vergl. auch Bachstsz, B. 64, 322 [1931].