

## **BLITZLICHTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES TRIPLETTZUSTANDES UND DER PHOTOLYTISCH GEBILDETEN RADIKALKATIONEN DES 3,4-BENZOPYRENS IN WÄSSRIGEN NATRIUM-DODECYLSULFAT- UND COFFEINLÖSUNGEN**

HORST BAUER und GÜNTER RESKE\*

*Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie der Universität Frankfurt am Main (B.R.D.)*

(Eingegangen am 14. Februar 1978)

### **Zusammenfassung**

Wenn 3,4-Benzopyren durch einen konventionellen Blitz in wässrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat oder Coffein angeregt wird, werden zusätzlich zu den Triplets noch Radikalkationen gebildet. Die Radikalkationen des 3,4-Benzopyrens, die eine längere Lebensdauer als die Triplets haben, entstehen durch biphotonische Absorption des 3,4-Benzopyrengrundzustandes. Sowohl das Triplettabklingen als auch das Abklingen der Radikalkationen ist in Natriumdodecylsulfatlösungen wesentlich langsamer als in Coffeinlösungen. Die Spektren der Triplets und der Radikalkationen werden angegeben.

### **Summary**

When 3,4-benzopyrene is excited by a conventional flash in aqueous solutions of sodium dodecylsulfate or caffeine, radical cations are generated, in addition to triplets. The biphotonic absorption of 3,4-benzopyrene in the ground state leads to the formation of radical cations which have a longer lifetime than the triplets. The triplet decay as well as the decay of the radical cations is much slower in aqueous solutions of sodium dodecylsulfate than in caffeine solutions. The spectra of the triplets and the radical cations are presented.

---

### **1. Einleitung**

Tripletspektren von 3,4-Benzopyren sind schon in fester Matrix [1] und verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln mit Hilfe der Blitzlichtspektroskopie

---

\*Herr Prof. Dr. G. Reske verstarb am 20. November 1976.

[2] oder der Methode der phasenempfindlichen Verstärkung [3] gemessen worden. Selbst wenn die Quantenenergie des Blitzes zur direkten Photoionisierung nicht ausreicht, werden in polaren organischen Lösungsmitteln bei verschiedenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen neben den Triplets noch Radikationen beobachtet [4 - 7]. Einige Autoren gehen davon aus, dass die Radikationen in einem biphotonischen Prozess aus dem Grundzustand gebildet werden.

Wallace *et al.* [8] haben gezeigt, dass im unpolaren, kohlenwasserstoffartigen Inneren von Seifenmizellen bei der Laserflashphotolyse von Pyren ebenfalls Radikalkationen entstehen. Das bei der Photoionisierung freige-wordene Elektron kann entgegen der Coulombanziehung des Radikalkations das Mizellinnere verlassen, da es nur die der Kettenlänge der Seifenmoleküle entsprechende Strecke zwischen 10 und 20 Å zurücklegen muss, um in der Mizell-Wasser-Grenzschicht hydratisiert und dadurch stabilisiert zu werden. Die negative Ladung der Mizellen verhindert ein erneutes Eindringen des solvatisierten Elektrons in die Mizelle [9].

In der vorliegenden Arbeit werden die Spektren der beim Beblitzen von 3,4-Benzpyren in wässrigen Lösungen von Natriumdodecylsulfat (NaDS) und Coffein entstehenden Triplets und der photolytisch gebildeten Radikalkationen angegeben. Die Entstehung der Radikalkationen wird diskutiert und die Abklingkinetik der beim Beblitzen gebildeten Spezies untersucht.

## 2. Experimentelles

Die folgenden Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet: NaDS (Serva, Heidelberg), Coffein (Merck, Darmstadt), Phenantren (Schuchardt, München), Cyclohexan (Uvasol, Merck Darmstadt). 3,4-Benzpyren (Fluka, Buchs (Schweiz)) wurde durch Zonenschmelzen (80 Zonen) gereinigt. Ionenaustauschwasser wurde zweimal destilliert.

Die Herstellung der Seifen- und Coffeinlösungen sowie der Kohlenwasserstoffsuspensionen wurde bereits früher beschrieben [10, 11]. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckmann DK 2a- oder einem Cary 15-Spektrophotometer aufgenommen, die Fluoreszenzspektren mit dem schon früher beschriebenen, modifizierten Zeiss-Fluoreszenzspektrometer [11].

Die Blitzlichtapparatur (Xenon Corporation: Mikropulser Model A, Zündgerät Model C, 2 Blitzlampen FP8-100 C) erlaubte Änderungen der Blitzenergie im Bereich zwischen 100 und 2000 J. Die Blitzenergie war innerhalb von 3% reproduzierbar, das Streulicht nach 200  $\mu$ s vollständig abgeklungen. Das Messlicht wurde mit Hilfe eines Jarell Ash Gittermonochromators 82-410 (1180 Gitterstriche, Halbwertsbreite 5 nm) spektral zerlegt. Als Detektor diente ein 1 P 28 Photomultiplier (RCA). Die Spektren wurden punktweise entweder mittels eines Speicheroszillographen (Tektronix 564 B) oder mit einem Transient Recorder (DL 905 Datalab) aufgenommen.

Die Messungen wurden bei  $23 \pm 2$  °C durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Lösungen durch vier- bis fünfmaliges Einfrieren-

Abpumpen-Auftauen entgast. Kurzwelliges Anregungslicht weniger als 320 nm wurde mit einem Flüssigkeitsfilter (0,4 M  $\text{KNO}_3$ -Lösung) oder einem Kantenfilter (Schott WG 345) ausgeblendet. Es wurde mit Blitzen von 250 oder 500 J gearbeitet. 500 J entsprechen dabei  $7,8 \times 10^{-6}$  einstein (aktinometrisch nach Parker [12] bestimmt). Wie die Singulettabsorptionsspektren zeigten, wurden pro Blitz weniger als 1% 3,4-Benzpyren umgesetzt, selbst in Gegenwart von Sauerstoff.

### 3. Ergebnisse

Abbildung 1 zeigt das Tripletttspektrum von 3,4-Benzpyren in Cyclohexan. Das Maximum liegt bei 465 nm, bei 440 nm ist deutlich eine Schulter zu erkennen. In wässrigen NaDS-Lösungen findet man eine zusätzliche Bande bei 550 nm, wie Abb. 2(a) zeigt. Auch in wässriger Coffeinelösung erscheint eine ähnliche Bande (Abb. 3(a)). (Das Triplettmaximum ist in Coffeinelösungen nach 470 nm verschoben). Wie aus den Abb. 4(a) und 5(a) hervorgeht, ist die Lebensdauer der für die langwellige Bande bei 550 nm verantwortlichen Spezies sowohl in wässrigen NaDS- als auch in Coffeinelösungen länger als die des 3,4-Benzpyrentripletts. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich in Cyclohexan die Abklingzeiten bei 550 nm und im Triplettmaximum nicht (Abb. 6). Das bedeutet, dass in wässrigen Lösungen neben dem 3,4-Benzpyrentriplett noch eine zweite Spezies gebildet wird. Wie später noch ausführlich diskutiert wird, ist die Bande bei 550 nm auf das Radikalkation des 3,4-Benzpyrens zurückzuführen.

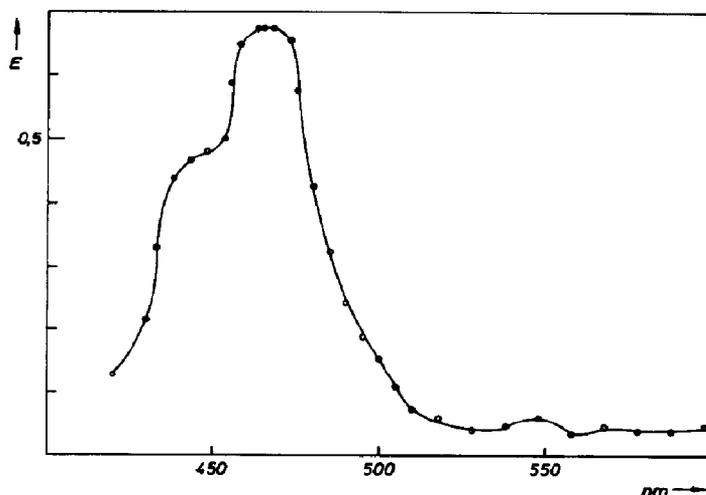
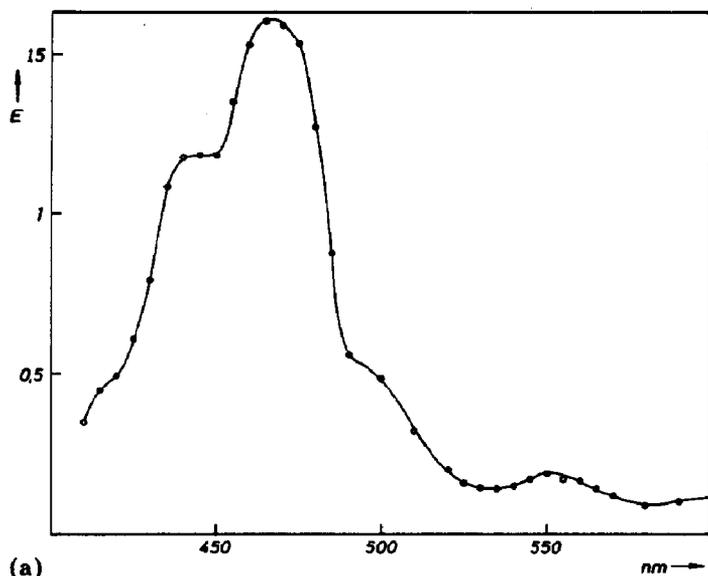
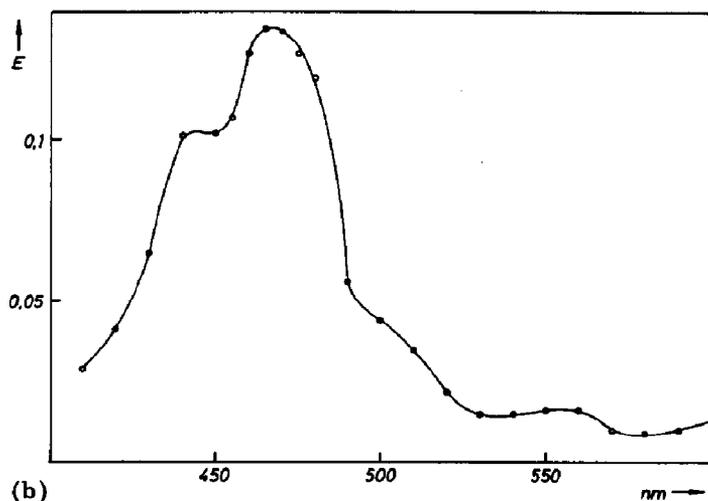


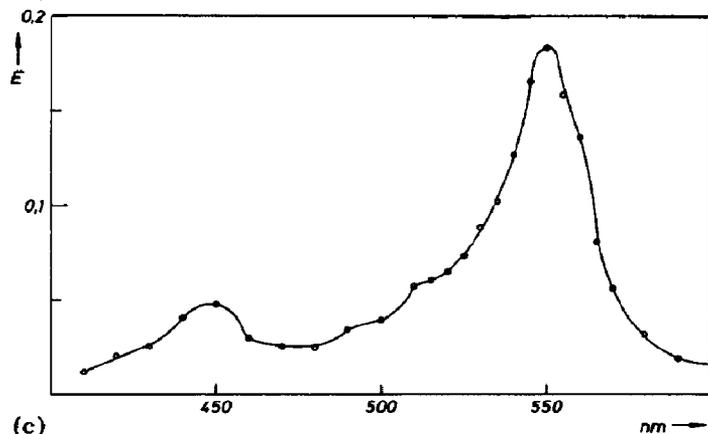
Abb. 1. Tripletttspektrum von  $9,5 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzpyren in Cyclohexan.



(a)

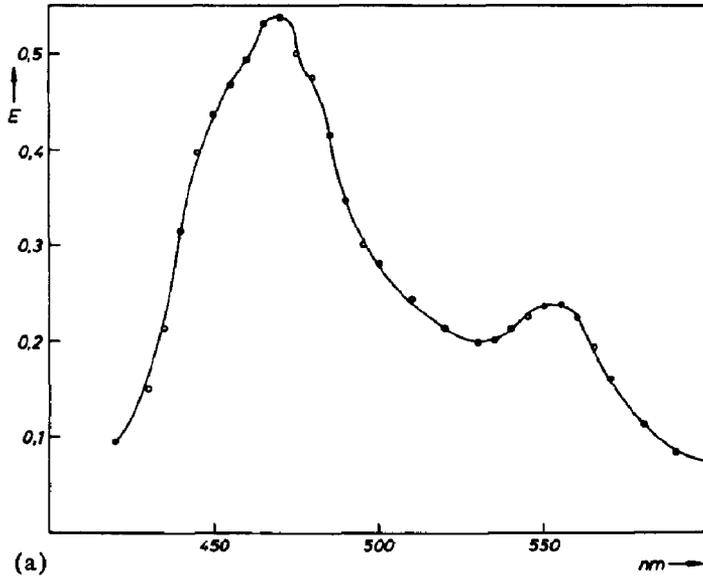


(b)

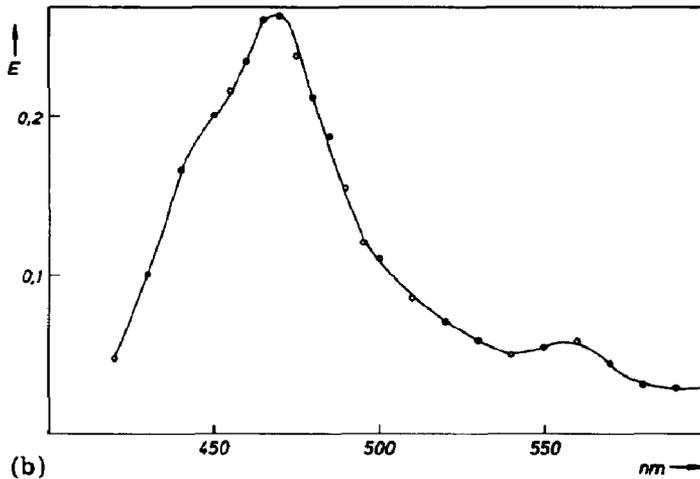


(c)

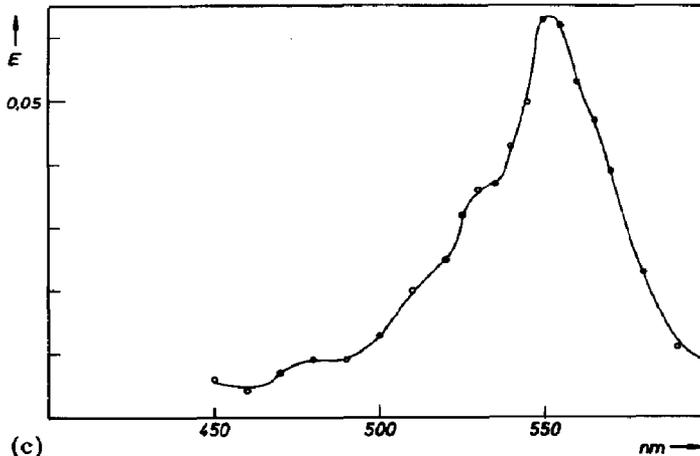
Abb. 2. Spektren der kurzlebigen Spezies in 2% wässrigen NaDS-Lösungen, die folgende Zusätze enthalten: (a)  $7,83 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzopyren; (b)  $8,23 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzopyren und  $2,18 \times 10^{-4}$  M Phenantren; (c)  $1,77 \times 10^{-5}$  M 3,4-Benzopyren, luftgesättigt.



(a)



(b)



(c)

Abb. 3. Spektren der kurzlebigen Spezies in 1% wässrigen Coffeinelösungen, die folgende Zusätze enthalten: (a)  $1,33 \times 10^{-5}$  M 3,4-Benzpyren; (b)  $1,02 \times 10^{-5}$  M 3,4-Benzpyren und  $5,41 \times 10^{-4}$  M Phenantren; (c)  $1,64 \times 10^{-5}$  M 3,4-Benzpyren, luftgesättigt.

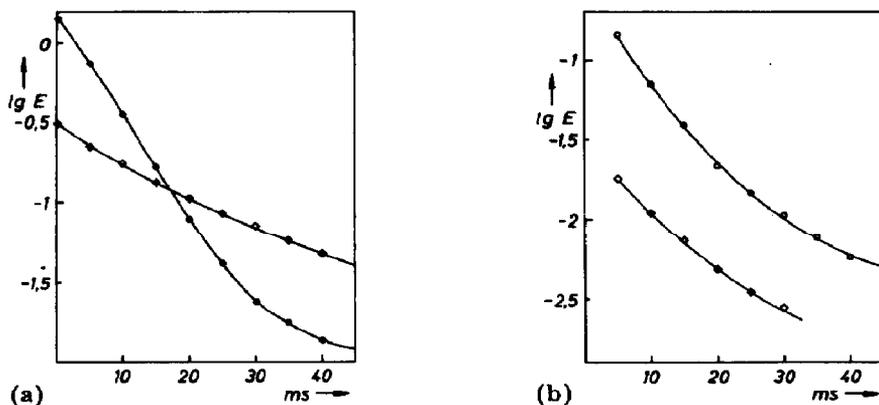


Abb. 4. Abklingen der kurzlebigen Spezies in 2% NaDS-Lösungen bei  $\circ$  465 nm,  $\bullet$  bei 550 nm, die folgende Zusätze enthalten: (a)  $5,46 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzpyren; (b) s. Abb. 2(b).

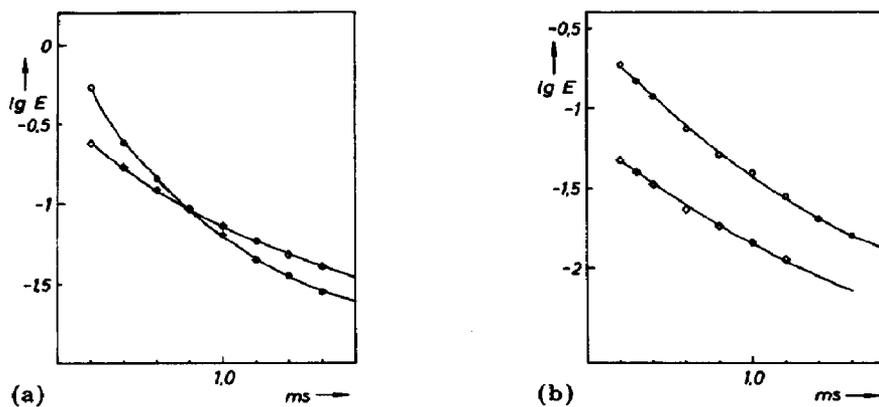


Abb. 5. Abklingen der kurzlebigen Spezies in 1% Coffeinlösungen bei  $\circ$  470 nm,  $\bullet$  bei 550 nm, die die gleichen Zusätze wie in Abb. 3(a) und (b) angegeben enthalten.

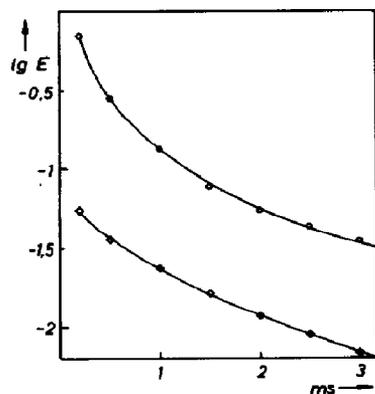


Abb. 6. Abklingen des Triplettzustandes von  $9,5 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzpyren in Cyclohexan bei  $\circ$  470 nm,  $\bullet$  bei 550 nm.

### 3.1. Triplettspektren

Die Spektren des 3,4-Benzpyrentriplets erhält man ohne Überlagerung durch das Radikalkation, wenn man 3,4-Benzpyren nicht direkt anregt, sondern durch Energieübertragung über den Tripletzzustand eines anderen Kohlenwasserstoffs erzeugt [7]. Besonders geeignet für die Energieübertragung ist Phenantren, weil es sowohl in NaDS- als auch in Coffeinlösungen wesentlich schneller als das 3,4-Benzpyrentriplett abklingt und zudem in wässrigen Lösungen bei der verwendeten Blitzenergie von 250 J so wenig Radikale entstehen, dass sie die Messungen nicht stören [13]. Ausserdem liegt die Triplettenenergie von Phenantren mit 2,68 eV um 0,84 eV höher als die von 3,4-Benzpyren [14].

Um eine direkte Anregung von 3,4-Benzpyren durch den Blitz zu vermeiden, wurde mit 3,4-Benzpyren-haltigen Filterlösungen gearbeitet. (Im Falle der Experimente in NaDS-Lösungen wurde eine 5% wässrige NaDS-Lösung, die  $5,25 \times 10^{-4}$  M 3,4-Benzpyren enthielt, als Filterlösung verwendet, bei den Experimenten in Coffeinlösungen eine coffeinfreie, äthanolische  $5,8 \times 10^{-4}$  M 3,4-Benzpyrenlösung, da sich Coffein bei Raumtemperatur nur bis zu 2% in Wasser löst). Unter diesen Bedingungen entstehen weniger als 10% der 3,4-Benzpyrentriplets durch direkte Anregung, die restlichen 90% dagegen durch Energieübertragung.

Die Abb. 2(b) und 3(b) zeigen die Spektren in wässrigen NaDS- und Coffeinlösungen, wie sie bei der Energieübertragung erhalten werden. Die Maxima bei 465 bzw. 470 nm bleiben im Vergleich zur direkten Anregung erhalten, die Bande bei 550 nm ist dagegen nahezu vollständig verschwunden. Die Spektren ähneln den in Cyclohexan gemessenen Triplettspektren von 3,4-Benzpyren. Wie man aus den Abb. 4(b) und 5(b) erkennen kann, klingt die Absorption bei 550 nm genauso schnell ab wie beim Tripletmaximum, ein Beweis dafür, dass nur noch das Triplet des 3,4-Benzpyrens erzeugt wird.

### 3.2. Radikalspektren

Bei der verwendeten Apparatur klingt das 3,4-Benzpyrentriplett in Gegenwart von Sauerstoff schneller ab als das Streulicht des Blitzes. Die Triplettspektren sind unter diesen Bedingungen daher nicht messbar. Die Lebensdauer der Radikale wird dagegen durch Sauerstoff nur geringfügig beeinflusst [5], so dass man bei nicht entgasten Lösungen die Spektren der Radikalkationen ohne Überlagerung durch das Triplet messen kann. Die Abb. 2(c) und 3(c) zeigen die Spektren des Radikalkations von 3,4-Benzpyren in wässrigen NaDS- und Coffeinlösungen.

Da mit Licht der Wellenlängen oberhalb von 320 nm geblitzt wurde, reicht die Anregungsenergie nicht aus, ein Radikalkation des 3,4-Benzpyrens durch Absorption eines Photons direkt zu erzeugen. Es wurde daher die Abhängigkeit der Radikalenbildung von der Blitzenergie untersucht. Wie Abb. 7 für eine NaDS-Lösung zeigt, ist die Konzentration der gebildeten Radikalkationen dem Quadrat der Blitzintensität proportional. Für Coffeinlösungen findet man die gleiche Abhängigkeit. In den untersuchten wässrigen Lösungen entsteht das Radikalkation in einem biphotonischen Prozess.

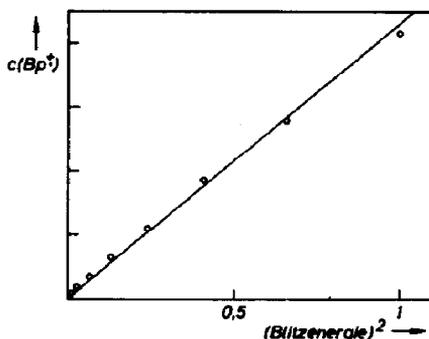


Abb. 7. Abhängigkeit der Konzentration der gebildeten Radikalkationen von der Blitzenergie in einer 2% NaDS-Lösung, die  $5,36 \times 10^{-6}$  M 3,4-Benzpyren enthält.

### 3.3. Kinetik

Das Abklingen der Radikale kann nur in Gegenwart von Sauerstoff verfolgt werden, weil es sonst durch das Triplettabklingen überlagert wird. Für kleine Konzentrationen gehorcht die Abklingkinetik einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Für die Abklingkonstante findet man in wässrigen NaDS-Lösungen einen Wert von  $9,9 \text{ s}^{-1}$  und in wässrigen Coffeinelösungen einen von  $2230 \text{ s}^{-1}$ . Das Radikalkation klingt also in NaDS-Lösungen wesentlich langsamer ab als in Coffeinelösungen.

Für das Abklingen des Triplets nimmt man folgende Prozesse an [15 - 23]:



wobei T für den Triplettzustand,  $\text{S}^*$  und S für angeregten und Grundzustand des Singulets sowie  $\text{Q}_i$  für einen Triplettlöcher stehen. Als Löschsubstanz  $\text{Q}_i$  kommen zufällig in der Lösung vorhandene Verunreinigungen, z.B. nicht vollständig entfernter Sauerstoff, zugesetzte Löcher oder auch das Lösungsmittel in Frage. Prozess (3) kann, wie aus der Literatur bekannt ist [18, 20, 21, 23], bei aromatischen Kohlenwasserstoffen vernachlässigt werden, was auch für 3,4-Benzpyren in wässrigen Lösungen bestätigt werden konnte.

Das Zeitgesetz für die Triplettabnahme lautet dann

$$-\frac{dc_{\text{T}}}{dt} = k_1 c_{\text{T}} + k_2 c_{\text{T}}^2 \quad (\text{I})$$

mit

$$k_1 = k_1^0 + \sum_i k_{\text{Q}_i} c_{\text{Q}_i} \quad (\text{II})$$

Die Auswertung der komplexen Abklingkinetik erfolgte nach einer Methode von Linschitz und Sarkanen [15]. Für Wellenlängen, bei denen das Singulett nicht absorbiert, erhält man mit

$$B_{\lambda} = \frac{k_2}{\epsilon_T l} \quad (\text{III})$$

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A + B_{\lambda} A^2 \quad (\text{IV})$$

wobei  $\epsilon_T$  gleich dem molaren Extinktionskoeffizienten des Triplets ist und  $l$  die Schichtdicke der Küvette darstellt.  $A$  ist die Extinktion des Triplets bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ .  $k_1$  und  $B_{\lambda}$  werden graphisch bestimmt,  $k_2$  kann aus  $B_{\lambda}$  nur berechnet werden, wenn der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_T$  bekannt ist.

Da man nicht weiss, in welchem Verhältnis sich Triplets und Radikalkationen bilden, kann  $\epsilon_T$  nicht bestimmt und daher  $k_2$  nicht berechnet werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte von  $B_{\lambda}$ , die immer für das Triplettmaximum bestimmt wurden, gestatten jedoch einen Vergleich untereinander, da die molaren Extinktionskoeffizienten des 3,4-Benzpyrentripletts in wässrigen NaDS- und Coffeinlösungen sicher eine ähnliche Grösse haben.

TABELLE 1

Abklingkonstanten des 3,4-Benzpyrentripletts

Lösungsmittel	$k_1$ ( $s^{-1}$ )	$B_{\lambda}$ ( $s^{-1}$ )
2% NaDS	$42 \pm 27$	$510 \pm 85$
1% Coffein	$490 \pm 110$	$4400 \pm 1750$
Cyclohexan	$115 \pm 50$	$2500 \pm 900$

Tabelle 1 gibt die von uns gemessenen Abklingkonstanten des 3,4-Benzpyrentripletts wieder. In wässrigen NaDS-Lösungen klingen die Triplets wesentlich langsamer als in den Coffeinlösungen ab, was auch schon für die Radikale gefunden wurde. Vergleichsweise sind auch die Werte in Cyclohexan angegeben.

#### 4. Diskussion

Wir nehmen an, dass es sich bei der langlebigen Spezies, die neben dem Triplett beim Beblitzen noch entsteht, um das Radikalkation des 3,4-Benzpyrens handelt. Dafür gibt es mehrere Anhaltspunkte.

Das langlebige Photoprodukt kann bei der Energieübertragung vom Phenantrentriplett auf 3,4-Benzpyren nicht nachgewiesen werden, was beweist,

dass es über das dabei erzeugte 3,4-Benzpyren-Triplett nicht entsteht. Es wird vielmehr aus dem Singulettzustand in einem biphotonischen Prozess vermutlich unter Abspaltung eines Elektrons gebildet. Dafür spricht die quadratische Abhängigkeit der Konzentration der entstehenden Spezies von der eingestrahelten Blitzintensität. Nur bei biphotonischer Absorption reicht die Energie des Blitzes zur Bildung von Radikalen aus.

Die Löschung des angeregten Singulettzustandes durch 3,4-Benzpyren im Grundzustand kann dagegen für die Radikationenbildung nicht verantwortlich sein. Andernfalls müssten mit gleicher Abklingkinetik auch Radikalanionen, die den Radikalkationen vergleichbare Lebensdauern haben, gebildet werden [6], was nicht gefunden wurde. Ausserdem ist in diesem Fall kein biphotonischer Prozess zu erwarten.

Bei Blitzlicht bzw. Laserblitzuntersuchungen von Lösungen verschiedener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe fanden auch andere Autoren [4 - 8, 13], dass neben den Triplettzuständen der Kohlenwasserstoffe Radikationen gebildet werden. Bei Laserblitzversuchen konnten darüber hinaus die im Zuge der Radikalkationenbildung entstehenden solvatisierten Elektronen nachgewiesen werden. Wegen der langen Lebensdauer des Blitzes der von uns verwendeten Apparatur im Vergleich zur Halbwertszeit der hydratisierten Elektronen von  $\tau_{1/2} = 5 \mu\text{s}$  [8] war uns der Nachweis von Elektronen nicht möglich.

Die von anderen Autoren gefundenen Radikationen haben in Lösungen ähnliche Lebensdauern wie die von uns beschriebene langlebige Spezies. Wie für Radikationen zu erwarten [5], wird ihre Abklingkinetik im Gegensatz zur Lebensdauer von Triplets durch Sauerstoff nur unwesentlich beeinflusst.

Die Radikalkationen des 3,4-Benzpyrens sind ebenso wie die des Pyrens [8] in mizellaren Lösungen sehr beständig, da sie erst bei Kontakt mit dem Lösungsmittel Wasser, also nach Austritt aus der Mizelle, weiter reagieren können. In wässrigen Coffeinelösungen wird das 3,4-Benzpyren nicht wie in mizellaren Lösungen durch hydrophobe Bereiche [24], sondern auf Grund von Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkungen in Lösung gehalten [25 - 27]. Das Radikalkation steht also noch in ständigem Kontakt mit dem Wasser, wodurch die wesentlich kürzere Lebensdauer der Radikalkationen in Coffeinelösungen erklärt wird.

In mizellaren Lösung findet man im Vergleich zu den wässrigen Coffeinelösungen kleinere Werte für die Abklingkonstante 1. Ordnung  $k_1$  des 3,4-Benzpyren-Triplettzustandes. Das lässt sich dadurch verstehen, dass die Mizelle den Kontakt des 3,4-Benzpyren-Triplets mit Verunreinigungen, die sich in der wässrigen Phase befinden, zunächst verhindert. Erst wenn das Triplett in die Grenzschicht zwischen Wasser und kohlenwasserstoffartigem Inneren der Mizelle gewandert ist, kann es durch Verunreinigungen des Wassers gelöscht werden. Der wahre Wert für die monomolekulare Abklingkonstante  $k_1^0$  ist daher wahrscheinlich kleiner als der von uns gemessene Wert, höchstens aber gleich dem Wert in den NaDS-Lösungen.

Die experimentell gemessene Triplettabklingkinetik wird wesentlich durch den Annihilierungsprozess bestimmt. Dabei läuft dieser Prozess erwar-

tungsgemäss in NaDS-Lösungen ebenfalls langsamer ab als in den Coffeinlösungen, wie aus den  $B_\lambda$ -Werten entnommen werden kann (Tabelle 1.). (Dabei wird angenommen, dass die molaren Extinktionskoeffizienten in den wässrigen Lösungen ähnlich gross sind und damit die  $B_\lambda$ -Werte vergleichbar werden.) In NaDS-Lösungen befindet sich bei den untersuchten Konzentrationen im Mittel nur in jeder achtzigsten Mizelle ein 3,4-Benzpyrenmolekül. Es gibt daher statistisch betrachtet nur ganz wenige Mizellen, in denen sich zwei 3,4-Benzpyrenmoleküle aufhalten. Die Triplett-Triplett-Annihilation kann daher erst nach intermizellarer Wanderung der Triplets stattfinden. Die Hemmung der Triplettwanderung durch die Mizellen ist der Grund für die wesentlich kleinere Geschwindigkeit der Triplett-Triplett-Annihilation in NaDS-Lösungen im Vergleich zu den Coffeinlösungen.

Die Abschirmung von der wässrigen Umgebung durch die hydrophoben Bereiche der Mizellen ist also sowohl für die lange Lebensdauer der 3,4-Benzpyrentriplets als auch für die geringe Geschwindigkeit der bimolekularen Abklingprozesse in NaDS-Lösungen verantwortlich.

## Dank

Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Dr. H. Schmidt sei für das kritische Lesen des Manuskripts gedankt.

## Literatur

- 1 D. P. Graig und I. G. Ross, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1589.
- 2 G. Porter und M. R. Topp, *Nature (London)*, 220 (1968) 1228.
- 3 M. A. Slifkin und R. H. Walmsley, *Photochem. Photobiol.*, 13 (1971) 57.
- 4 L. P. Gary, K. de Groot und R. C. Jarnagin, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 1577.
- 5 J. T. Richards, G. West und J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 4137.
- 6 K. H. Grellmann und A. R. Watkins, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 439.
- 7 K. H. Grellmann und A. R. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 983.
- 8 S. C. Wallace, M. Gräzel und J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 23 (1973) 359.
- 9 S. C. Wallace und J. K. Thomas, *Radiat. Res.*, 54 (1972) 43.
- 10 G. Reske und J. Stauff, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 19 (1964) 716.
- 11 G. Reske und H. Bauer, *Z. Naturforsch.*, Teil C, 28 (1973) 390.
- 12 C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968, S. 208.
- 13 L. Putna und G. Reske, unveröffentlicht, Frankfurt, 1977 in Dissertation of L. Putna, Frankfurt, 1978.
- 14 J. B. Birks und M. A. Slifkin, *Nature (London)*, 191 (1961) 761.
- 15 H. Linschitz und K. Sarkanen, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4826.
- 16 L. Pekkarinen und H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2407.
- 17 H. Linschitz und L. Pekkarinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2411.
- 18 H. Linschitz, C. Steel und J. A. Bell, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 2574.
- 19 G. Jackson und R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 2182.
- 20 R. Livingston und W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2593.
- 21 W. G. Herkstroeter und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4769.
- 22 G. Porter, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 882.

- 23 A. K. Chibisov, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 891.
- 24 P. Ekwall, K. Setälä und L. Sjöblom, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1951) 175.
- 25 E. Boyland und B. Green, *Br. J. Cancer*, 16 (1962) 347.
- 26 G. Reske und J. Stauff, *Z. Naturforsch., Teil B*, 18 (1964) 773.
- 27 B. L. Van Duuren, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2544.