

Aus Lipiden des Blutplasmas können durch Enzyme des Blutes vasokonstriktorische Stoffe gebildet werden. Es handelt sich um lipidlösliche Substanzen, die den Phosphatiden nahestehen, oder auch um langkettige, ungesättigte Fettsäuren^{83,84}). Sie sind auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften von den Kininen und Angiotensinen leicht zu unterscheiden^{83,84}).

Schlußbemerkung

Die Entdeckung der Kinine und Angiotensine hat hinsichtlich physiologisch-funktioneller und pathologischer Probleme zu neuen Erkenntnissen geführt und Ansatzpunkte für weitere Forschungen erbracht. Die Rolle dieser Stoffe wird klarer hervortreten, sobald ihr Vorkommen in Körperflüssigkeiten und Geweben unter physiologischen und pathologischen Bedingungen genauer bekannt ist. Den

⁸³) Ph. A. Khairallah u. I. H. Page, Amer. J. Physiol. 199, 341 [1960].

⁸⁴) Literatur siehe W. Vogt, Pharmacol. Reviews 10, 407 [1958].

vielfältigen Funktionen der Plasma-Eiweißkörper hat sich eine weitere hinzugesellt, nämlich die, ein im ganzen Organismus verfügbares Material zu sein, aus dem durch spezifische Enzyme pharmakologisch vielseitige, äußerst aktive Polypeptide abgespalten werden können. Erstaunlich ist, daß diese Polypeptide keine strukturelle Besonderheiten aufweisen (wie etwa ringförmigen Bau bei den Hormonen Oxytocin und Vasopressin und den antibiotischen Polypeptiden, die außerdem durch den Besitz von D-Aminosäuren ausgezeichnet sind). Die Aktivität chemisch abgewandelter Kinine und Angiotensine ließ erkennen, daß nicht ausschließlich die Konstitution, sondern auch Größe und Gestalt der Moleküle, d. h. die für die Anlagerung an spezifische Rezeptoren notwendige Konformation, für ihre biologische Wirkung maßgebend ist.

Eingegangen am 30. März 1961 [A 146]

Umwandlung von Elektronenanregungsenergie

Von Dozent Dr. E. LIPPERT

gemeinsam mit Dr. W. LÜDER, Dr. F. MOLL, Dr. W. NÄGELE, Dipl.-Chem. H. BOOS,

Dipl.-Chem. H. PRIGGE und Dipl.-Chem. I. SEIBOLD-BLANKENSTEIN

Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die Reaktionsmechanismen der strahlungslosen Desaktivierung von Molekeln in angeregten Elektronenzuständen und die zugrundeliegenden Prinzipien werden am Beispiel neuerer fluoreszenzspektroskopischer Ergebnisse an Lösungen aromatischer Verbindungen (Merocyanine, Stickstoff-Heterocyclen, Säureamide usw.) dargestellt und erläutert.

Konversion und Emission

Die Elektronen der Kohlenwasserstoffe lassen sich einteilen in lokalisierte σ -Valenzelektronen (z. B. in Cyclohexan), in die π -Elektronen der Mehrfachbindungen (z. B. in Cyclohexen), die in konjugierten Systemen nicht lokalisiert sind (z. B. in Benzol), und in die nichtbindenden Rumpfelektronen der abgeschlossenen Atomschalen (Is-Elektronen der Kohlenstoff-K-Schale). In organischen Verbindungen mit Heteroatomen treten im allgemeinen zusätzlich nichtbindende Elektronen der Valenzschale hinzu, die als einsame oder n-Elektronen bezeichnet werden (Abb. 1).

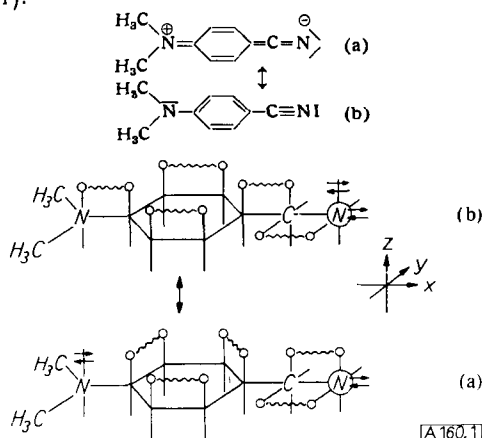


Abb. 1. Zur Elektronenstruktur des p-Cyan-dimethylanilins, oben nach der Methode der Valenzstrukturen, unten nach der Methode der Molekelzustände. Die σ -Elektronen sind durch Valenzstriche dargestellt, die π -Elektronen durch die kleinen Ringe als p $_z$ -Elektronen bei den Atomen, von denen sie zum konjugierten System beigesteuert werden, sowie die n-Elektronen durch Pfeile als p $_z$ - bzw. 2s-Elektronen bei den Stickstoff-Atomen. Die Wellenlinien kennzeichnen die Bindungen hoher Elektronendichte, wobei Struktur a um die andere Kekulé-Struktur zum vollständigen Bindungsausgleich zu ergänzen ist.

Die Orbitals der π -Elektronen ergeben sich aus Linearkombinationen der Atomfunktionen, aus denen sie zum konjugierten System beigesteuert werden. Die Orbitals der n-Elektronen sind durch den Hybridisierungszustand des Heteroatoms bestimmt. Im Elektronengrundzustand S_0 besetzen die π - und n-Elektronen die Orbitals niedrigster Energie, und zwar paarweise mit entgegengesetztem Spin (Pauli-Prinzip). Durch Energiezufuhr kann ein locker gebundenes π - oder n-Elektron (i. a. aus dem betr. obersten besetzten Orbital) in ein nicht besetztes π^* -Orbital übergehen (vgl. Abb. 15). Es soll zunächst angenommen werden, daß der Spin dabei nicht geändert wird. Aus dem entstehenden Singlett-Anregungszustand S_1 kann das Molekül in einem oder mehreren Schritten strahlungslos (Konversion) oder unter Lichtemission (Fluoreszenz) nach S_0 zurückkehren.

Bei der Konversion wird die überschüssige Energie zunächst in Schwingungsenergie umgewandelt und dann durch Stöße an die Umgebung abgegeben. Die Umwandlung kann während eines Stoßes (Stöße II. Art) oder spontan erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit für die Konversion ist in der Regel um so größer, je dichter die Energieflächen im mehrdimensionalen Raum beieinander liegen^{1,2}). In konjugierten Systemen ist die Energiedifferenz zwischen S_0 und dem ersten Anregungszustand S_1 von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. Azulen) wesentlich größer als zwischen benachbarten Anregungszuständen. Während höhere Anregungszustände rasch, nämlich innerhalb von etwa 10^{-13} sec, durch Konversion in S_1 übergeführt werden, ist die Wahrscheinlichkeit für die Konversion bei der Desaktivierung von S_1 nach S_0 so gering, daß die Fluoreszenz mit ihr konkurriert. Die Wahrscheinlichkeit für die Licht-

¹) J. Franck u. H. Sporer: V. Henry Gedächtnisband, Desoer, Lüttich 1948.

²) J. Franck u. H. Levi, Z. physik. Chem. Abt. B 27, 409 [1934].

emission und damit die natürliche Lebensdauer des Anregungszustandes τ_0 sind durch das quantenmechanische Übergangsmoment bestimmt, das aus der Intensität der zugehörigen Absorptionsbande berechnet werden kann³⁾. Bei $\log \epsilon_{\max} \approx 4$ ist $\tau_0 \approx 10^{-8}$ sec. Falls andere Desaktivierungsprozesse mit der Fluoreszenz konkurrieren, ist die Abklingzeit kleiner als τ_0 .

Die folgende Darstellung ist auf die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von Lösungen aromatischer Verbindungen beschränkt, weil deren Fluoreszenz im experimentell leicht zugänglichen sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich liegt und weil diese Verbindungen von besonderem Interesse sind (Farbstoffe, Sensibilisatoren). Ferner beschränken wir uns, um eine unnötige Vielzahl gleichzeitiger Reaktionen zu vermeiden, auf die Erregung der Fluoreszenz mit Licht dieser Spektralbereiche (Photolumineszenz) und verzichten auf eine Erregung durch harte Strahlen.

Es werden zuerst solche Prozesse besprochen, die vorwiegend die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichtes des absorbierenden Moleküls beeinflussen, und anschließend diejenigen, durch die auch die Fluoreszenzintensität wesentlich geändert wird. Die fluoreszenzspektroskopische Intensitätsmeßgröße ist die Quantenausbeute η_Q , das ist das Zahlenverhältnis der absorbierten und emittierten Quanten. In vielen Fällen ist es ausreichend, statt der Werte von η_Q die relativen Änderungen der Fluoreszenzintensität zu messen⁴⁾, die durch konkurrierende Reaktionen bewirkt werden. Die Summe der Quantenausbeuten aller Reaktionen, die an einem bestimmten Anregungszustand angreifen, ist gleich Eins.

Stokessche Rotverschiebung

Ein Elektronenübergang dauert etwa 10^{-15} sec. Während dieser Zeit ändern sich die Lagen und Bewegungszustände der Atomkerne (Schwingungsdauer größenordnungsmäßig etwa 10^{-13} sec) einer Molekel praktisch nicht (Franck-Condon-Prinzip). Das Minimum der potentiellen Energie liegt in den verschiedenen Elektronenzuständen bei verschiedenen Werten der Kernkoordinaten. Die Elektronenübergänge erfolgen daher im allgemeinen nicht oder wenigstens nicht ausschließlich zwischen den Schwingungstermen niedrigster Energie (0-0 Übergänge, Abb. 3), sondern zwischen höheren Schwingungstermen, besonders des Endzustandes. Nach dem Elektronenübergang wird die überschüssige Schwingungsenergie in Wärme umgewandelt. Die Energie des Fluoreszenzquants ist kleiner als die des absorbierten Quants. Die Fluoreszenzbande liegt langwelliger als die zugehörige Absorptionsbande (Stokessche Rotverschiebung). Selbst dann, wenn die Fluoreszenzquantenausbeute gleich 1 ist, wird also ein Teil der eingestrahnten Anregungsenergie in Wärme umgewandelt. Je größer die Wellenzahl-Differenz zwi-

schen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum ist, um so größer ist die umgewandelte Energie.

Die unterschiedlichen Elektronenstrukturen der verschiedenen Elektronenzustände (z. B. unterschiedliche Anzahlen der Knotenflächen) bedingen, daß sich mit einem Elektronenübergang nicht nur die Kernkoordinaten (Abstände und Winkel) ändern, sondern auch andere reaktionsbestimmende Eigenschaften der Molekel wie Dipolmoment, Polarisierbarkeit, p_K -Werte, Tautomeriekonstanten, Bindungsordnungen usw. Da die ersten Relaxationszeiten in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (etwa 10^{-11} sec) im allgemeinen kleiner sind als die Fluoreszenzabklingzeit der gelösten Substanz, stellt sich während der Lebensdauer von S_1 ein neuer Zustand des Systems bezüglich der Kernkoordinaten aller beteiligten Molekeln ein (Franck-Condon-Prinzip in erweiterter Form). Wegen der begrenzten Lebensdauer von S_1 wird der Gleichgewichtszustand der Reaktion meist nicht vollständig erreicht. Demnach ist die Fluoreszenzspektroskopie ein geeignetes Hilfsmittel zur experimentellen Untersuchung nicht nur der Kinetik, sondern auch der Elektronenstruktur angeregter Molekeln.

Die Elektronenstruktur von p-Cyandimethylanilin z. B. ist in S_0 im wesentlichen durch die aromatische Struktur a (Abb. 1) mit wenigen Prozent der Struktur b bestimmt, in S_1 aber vorwiegend durch die chinoide, polare Struktur b. In S_0 befindet sich das eine einsame Elektronenpaar des Nitril-Stickstoffatoms weitgehend in dem $2s$ -Orbital⁵⁾, während sich die beiden Paare einsamer Elektronen sowie das Elektron der σ -Bindung in S_1 vorwiegend in sp^2 -Orbitalen (wie beim Sauerstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe im Grundzustand) befinden dürften und nicht (wie in Abb. 1 der Übersichtlichkeit wegen gezeichnet) in reinen p- und s-Orbitalen. Im folgenden werden zunächst die durch die Änderung der Elektronenstruktur bedingten nichtspezifischen Lösungsmittelleffekte behandelt, um sie später von spezifischen Desaktivierungsmechanismen unterscheiden zu können.

Anomale Stokessche Rotverschiebung

a) Nichtspezifische Lösungsmittelleffekte

Nichtspezifische Wechselwirkungen beruhen im wesentlichen auf elektrostatischen Kräften und verursachen im allgem. in Molekelspektren höchstens Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen, aber keine neuen Banden und keine isosbestischen Punkte. Elektrostatische Kräfte wirken

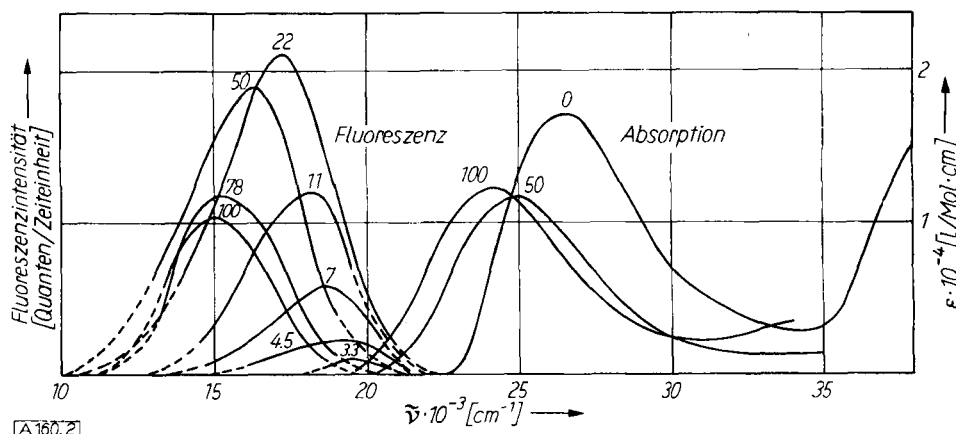


Abb. 2. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 4-Dimethylamino-4'-nitro-diphenyl ($5 \cdot 10^{-5}$ m in Lösungsmittelmischungen). Die Zahlen über den Maxima bedeuten Vol.-% o-Dichlorbenzol in Cyclohexan. In reinem Cyclohexan ist die Fluoreszenzintensität praktisch gleich Null

³⁾ Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.

⁴⁾ E. Lippert, in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1961, 3. Aufl., Bd. II/1, S. 305; E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger u. W. Voß, Z. analyt. Chem. 170, 1 [1959].

⁵⁾ W. Zeil, priv. Mitt.

sich auf Elektronenspektren besonders stark aus, wenn sich die Ladungsverteilungen der Elektronenzustände stark unterscheiden. Das längwellige Absorptionsmaximum von 4-Dimethylamino-4'-nitrodiphenyl (Abb. 2) wird beim Wechsel von Cyclohexan zu o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel um 2500 cm^{-1} nach Rot verschoben. In S_1 ist das Dipolmoment μ_e und damit die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie größer als in S_0 (Dipolmoment μ_g). Die Niveaus rücken daher um so stärker zusammen, je polarer das Lösungsmittel ist (Fall $\mu_e \gg \mu_g$ in Abb. 3).

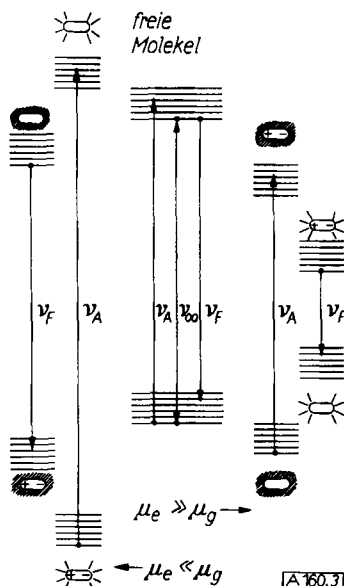


Abb. 3. Franck-Condon-Prinzip und anomale Stokesche Rotverschiebung bei polaren Molekeln in polaren Lösungsmitteln (siehe Text)

Die Verschiebung der Fluoreszenzbande von mehr als 5000 cm^{-1} ist größer als die der Absorptionsbande, weil die polaren Lösungsmittelmolekeln während der Lebensdauer von S_1 im Feld des stärkeren Dipols μ_e stärker ausgerichtet werden. Nach dem Emissionsprozeß desorien-

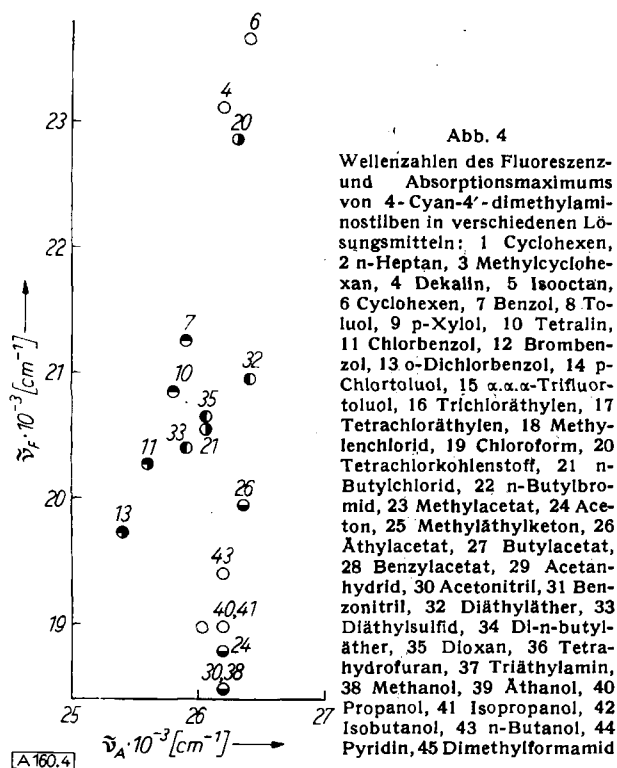


Abb. 4
Wellenzahlen des Fluoreszenz- und Absorptionsmaximums von 4-Cyan-4'-dimethylaminostilben in verschiedenen Lösungsmitteln: 1 Cyclohexan, 2 n-Heptan, 3 Methylcyclohexan, 4 Dekalin, 5 Isooctan, 6 Cyclohexen, 7 Benzol, 8 Toluol, 9 p-Xylol, 10 Tetralin, 11 Chlorbenzol, 12 Brombenzol, 13 o-Dichlorbenzol, 14 p-Chlortoluol, 15 α,α,α -Trifluor-toluol, 16 Trichloräthylen, 17 Tetrachloräthylen, 18 Methylenchlorid, 19 Chloroform, 20 Tetrachlorkohlenstoff, 21 n-Butylchlorid, 22 n-Butylbromid, 23 Methylacetat, 24 Aceton, 25 Methyläthylketon, 26 Äthylacetat, 27 Butylacetat, 28 Benzylacetat, 29 Acetanhydrid, 30 Acetonitril, 31 Benzonnitril, 32 Diäthyläther, 33 Diäthylsulfid, 34 Di-n-butyläther, 35 Dioxan, 36 Tetrahydrofuran, 37 Triäthylamin, 38 Methanol, 39 Äthanol, 40 Propanol, 41 Isopropanol, 42 Isobutanol, 43 n-Butanol, 44 Pyridin, 45 Dimethylformamid

tieren sich die polaren Lösungsmittelmolekeln wieder bis zur Erreichung des Ausgangszustandes des Systems. Hierbei wird durch die Abstoßung zwischen den polaren Lösungsmittelmolekeln etwa der gleiche Energiebetrag in Wärme umgewandelt, der durch die Ausrichtung im Anregungszustand gewonnen wurde⁶⁾. Um die Summe dieser Energiebeträge wird die Energie der Fluoreszenzquanten zusätzlich erniedrigt (anomale Stokesche Rotverschiebung). Das wird besonders deutlich, wenn man die Wellenzahlen der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima gegeneinander aufträgt^{7,8)} (Abb. 4 und 5).

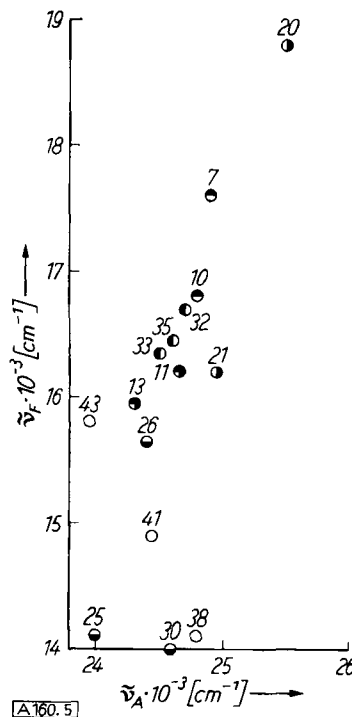


Abb. 5
Wellenzahlen des Fluoreszenz- und Absorptionsmaximums von 4-Nitro-4'-aminostilben; Lösungsmittel wie Abb. 4.

b) Bestimmung des Dipolmomentes im Anregungszustand

Für die quantitative Berechnung der bathochromen lösungsmittelbedingten Verschiebung von Absorptionsbanden hat Ooshika⁹⁾ unter Verwendung der Onsagerschen Theorie¹⁰⁾ über die Wechselwirkung zwischen Dipolmolekeln und einem umgebenden Dielektrikum der Brechungszahl n und der Dielektrizitätskonstante D die Beziehung hergeleitet (vgl. ¹¹⁾)

$$(1) \quad \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}} - \tilde{\nu}_0^{\text{Lsg}} = \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}} - (\tilde{\nu}_A^{\text{Lsg}} - \vartheta_A) = \frac{\mu_e - \mu_g}{a^3 \hbar c_0} \mu_g \frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} + \frac{\mu_e - \mu_g}{a^3 \hbar c_0} \mu_e \frac{n^2 - 1}{n^2 + \frac{1}{2}} + \frac{2 M^2 \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}}}{a^3 \hbar c_0 \tilde{\nu}_{\text{Lm}}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + \frac{1}{2}}$$

plus höhere Glieder in D , und n^2 . ϑ_A ist die Wellenzahldifferenz zwischen dem Maximum der Absorptionsbande ($\tilde{\nu}_A^{\text{Lsg}}$) und dem 0-0 Übergang ($\tilde{\nu}_{0A}^{\text{Lsg}}$), a der mittlere Wechselwirkungsradius des gelösten Moleküls, M das Übergangsmoment, μ_e und μ_g das Dipolmoment im Anregungs- und Grundzustand.

Für die Lage des Fluoreszenzmaximums gilt analog

$$(2) \quad \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}} - \tilde{\nu}_F^{\text{Lsg}} = \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}} - (\tilde{\nu}_F^{\text{Lsg}} + \vartheta_F) = \frac{\mu_e - \mu_g}{a^3 \hbar c_0} \mu_e \frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} + \frac{\mu_e - \mu_g}{a^3 \hbar c_0} \mu_g \frac{n^2 - 1}{n^2 + \frac{1}{2}} + \frac{2 M^2 \tilde{\nu}_0^{\text{Gas}}}{a^3 \hbar c_0 \tilde{\nu}_{\text{Lm}}} \frac{n^2 - 1}{n^2 + \frac{1}{2}} + \dots$$

Da die Absorptions- und Fluoreszenzbanden gewöhnlich etwa spiegelbildliche Gestalt besitzen, wird im folgenden $\vartheta_A = \vartheta_F = \vartheta$ gesetzt. Subtraktion und Addition an-

⁶⁾ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. U.S.A. 25, 577 [1939].

⁷⁾ E. Lippert, Z. Elektrochem. 61, 962 [1957].

⁸⁾ Z. Naturforsch. 10a, 541 [1955].

⁹⁾ Y. Ooshika, J. physic. Soc. Japan 9, 594 [1954].

¹⁰⁾ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. 58, 1486 [1936].

¹¹⁾ E. G. McRae, Spectrochim. Acta 12 192 [1958]; J. chem. Physics 61, 562 [1957].

schließende Umformung ergibt bei Vernachlässigung der höheren Glieder

$$(3a) \quad (\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F)^{Lsg-2\vartheta} = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^2 h c_0} \left(\frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} - \frac{n^2-1}{n^2 + \frac{1}{2}} \right)$$

$$(4a) \quad 2 \tilde{\nu}_0^{Gas} - (\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F)^{Lsg} = \frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{a^2 h c_0} \left(\frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} + \frac{n^2-1}{n^2 + \frac{1}{2}} \right) + \frac{4 M^2 \tilde{\nu}_0^{Gas}}{a^2 h c_0 \tilde{\nu}_{Lm}} \frac{n^2-1}{n^2 + \frac{1}{2}}$$

$$(3b) \quad \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{n^2 - 1} \left((\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F)^{Lsg-2\vartheta} \right) = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^2 h c_0} \left(\frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} - \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{n^2 - 1} \right)$$

$$(4b) \quad \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{n^2 - 1} \left(2 \tilde{\nu}_0^{Gas} - (\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F)^{Lsg} \right) = \frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{a^2 h c_0} \left(\frac{D-1}{D + \frac{1}{2}} - \frac{n^2 + \frac{1}{2}}{n^2 - 1} + 1 \right) + \frac{4 M^2 \tilde{\nu}_0^{Gas}}{a^2 h c_0 \tilde{\nu}_{Lm}}$$

Wenn man für einen Farbstoff die linken Seiten gegen

$$\frac{D-1}{2D+1} \cdot \frac{2n^2+1}{n^2-1}$$

aufträgt, sollten sich Geraden ergeben, sofern

$$\frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{a^2 h c_0} \gg \frac{4 M^2 \tilde{\nu}_0^{Gas}}{a^2 h c_0 \tilde{\nu}_{Lm}}$$

ist. Diese Bedingung ist im folgenden erfüllt, denn die rechte Seite ist stets kleiner als 200 cm⁻¹. Aus den Neigungen der Geraden m₊ und m₋ erhält man

$$(5) \quad \mu_e = \frac{m_+ + m_-}{m_+ - m_-} \mu_g$$

In Abb. 6 sind die Meßergebnisse an Lösungen von 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben dargestellt. Dabei wurde 2 ϑ = 6300 cm⁻¹ aus der Auftragung nach Gl. 3a entnommen⁷⁾ und 2 ν_0^{Gas} = 49200 cm⁻¹ gesetzt.

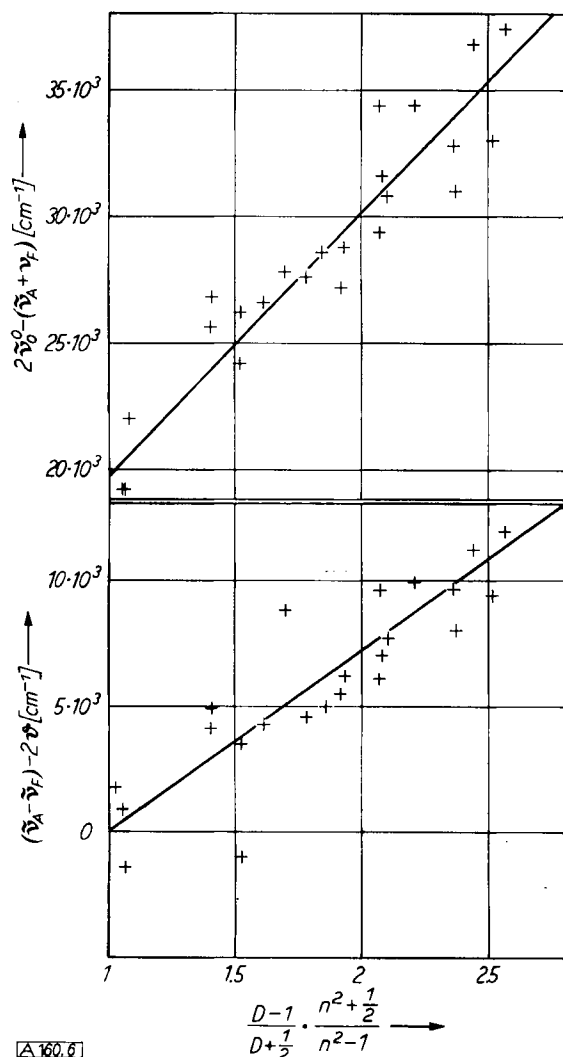


Abb. 6. Zur Berechnung des Dipolmomentes μ_e in S_1 von 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben nach Gl. (3b) (unten) bzw. (4b) (oben) mit den Werten aus ⁷⁾

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei diesem Verfahren verschiedenartige, z.T. auch starke spezifische Wechselwirkungen ausübende Lösungsmittel mit einer elementaren Theorie behandelt werden, ist die Streuung der Meßpunkte nicht erheblich. Von den in ⁷⁾ angegebenen Lösungsmitteln wurden Dioxan aus den dort diskutierten Gründen sowie die gesättigten Kohlenwasserstoffe aus den von Bovey und Yanari¹²⁾ genannten nicht berücksichtigt. Da die Differenzgerade (untere Gerade nach Gl. 4a) durch den Punkt (1,0) geht, ist die Einführung einer weiteren Konstanten in Gl. (3a) als Faktor bei $(n^2-1)/(n^2+0,5)$, wie es gelegentlich vorgeschlagen wurde^{13,14)}, nicht angezeigt.

Der früher nach Gl. (3a) mit $a = 8 \text{ \AA}$ berechnete Wert $\mu_e = 32 \pm 6$ Debye steht in Übereinstimmung mit dem nach Gl. 5 abschätzbaren Wert sowie mit dem Wert, der sich ergibt, wenn man die relative Wellenzahlverschiebung des Fluoreszenzmaximums in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis von Lösungsmittelmischungen nach Art einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme auswertet¹⁵⁾. Aus den Abbildungen 2 und 7 ist ersichtlich, daß die Zugabe

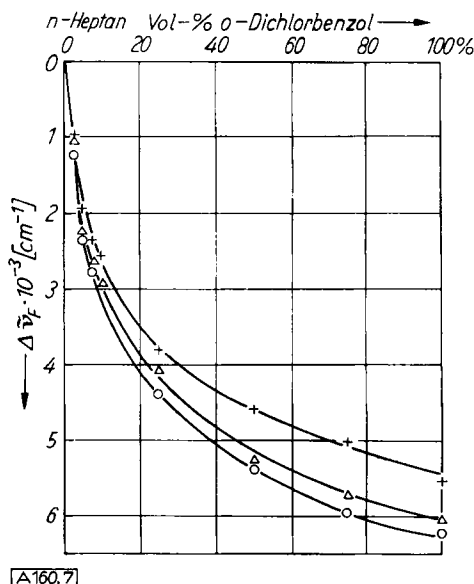


Abb. 7. Die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums von 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben in Mischungen aus n-Heptan und o-Dichlorobenzol

+++ bei 80°C, Δ Δ Δ bei 20°C, o o o bei -5°C (Werte aus ¹⁵⁾)

weniger Prozente eines polaren Lösungsmittel zu einer Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel eine relativ starke Wellenzahlverschiebung bewirkt. Die von uns bestimmten μ_e -Werte an dem genannten und einer Anzahl verwandter Merocyanine stimmen ferner überein mit den Werten, die nach elektrooptischen Methoden erhalten wurden^{16,17)}.

Aus den μ -Werten ergibt sich, daß die polare Struktur (b in Abb. 1) zu mehr als etwa 50% an S_1 beteiligt ist (aber nur zu etwa 4% an S_0), wenn sich starke Auxochrome wie NR₂ oder OR und Antiauxochrome wie NO₂ oder CN paraständig an aromatischen Systemen wie Benzol, Diphenyl, Fluoren, Stilben oder Benzanil gegenüberstehen.

¹²⁾ F. A. Bovey u. S. S. Yanari, Nature [London] 186, 1044 [1960].

¹³⁾ N. G. Bakhshiev, Optics and Spectroscopy 5, 634, 646 [1958]; 7, 29 [1959]; 8, 408 [1960].

¹⁴⁾ A. D. E. Pullin, Spectrochim. Acta 16, 12 [1960].

¹⁵⁾ E. Lippert, Z. physik. Chem. N.F. 6, 125 [1956]; E. Lippert u. F. Moll, Z. Elektrochem. 58, 718 [1954].

¹⁶⁾ J. Czekała, Chimia 15, 26 [1960].

¹⁷⁾ H. Labhart, ebenda 15, 20 [1960].

c) Temperatureffekte

Abb. 8 zeigt eine schematische Darstellung der experimentellen Befunde¹⁸⁾ über die Temperaturabhängigkeit der Wellenzahlen $\tilde{\nu}_A$ und $\tilde{\nu}_F$ von Merocyaninen. Während die Absorptionsbande mit abnehmender Temperatur wegen

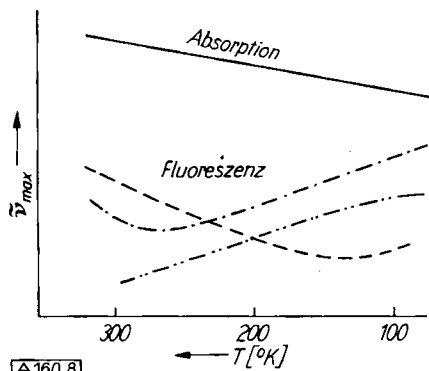


Abb. 8. Schematische Darstellung der experimentellen Ergebnisse über den Einfluß der Temperatur auf die Wellenzahl des Fluoreszenz- und Absorptionsmaximums von Merocyaninen — Absorption, — — — Fluoreszenz in Isobutanol, — — — — — niedere Alkohole, - - - Butylchlorid, Butyronitril und Äthylacetat

der Zunahme der Dichte und damit der Brechungszahl und aus anderen Gründen monoton bathochrom verschoben wird, durchläuft die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums ein Minimum, die anomale *Stokessche* Rotverschiebung also ein Maximum. Bei höheren Temperaturen wirkt die Wärmebewegung der Orientierung der polaren Lösungsmittel entgegen. Bei niederen Temperaturen ist die Relaxationszeit größer als die Abklingzeit der Fluoreszenz, so daß sich der Gleichgewichtszustand der Orientierung während der Lebensdauer des Anregungszustandes nicht vollständig einstellen kann. Dazwischen existiert also eine Temperatur maximaler anomaler *Stokesscher* Rotverschiebung, die für Verbindungen annähernd gleicher Abklingzeit im wesentlichen nur vom Lösungsmittel abhängt.

Einen wichtigen Sonderfall, in dem zu- und abnehmende Teilbanden als Folge rein elektrostatischer Wechselwirkungen auftreten, zeigt Abb. 9. p-Cyan-dimethylanilin besitzt ebenso wie p-Cyan-diäthylanilin in bestimmten Lösungsmitteln und Temperaturbereichen neben der anomal stark verschobenen Fluoreszenz noch eine weitere kürzerwellige

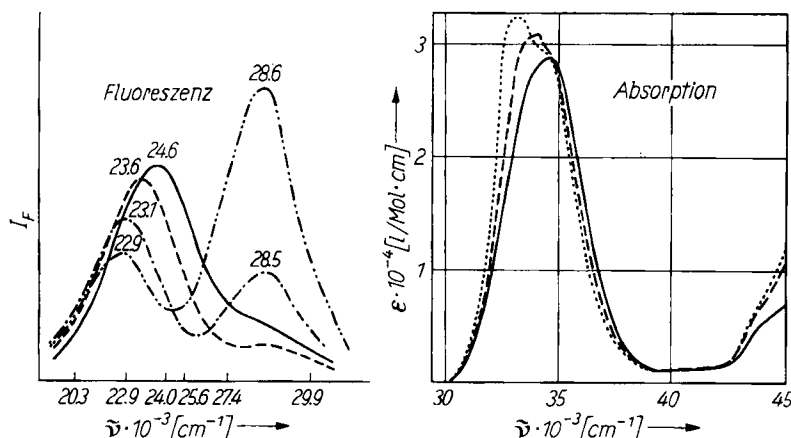


Abb. 9. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von p-Cyan-diäthylanilin in Butylchlorid/Methylcyclohexan/Isopentan 12:3:1. Fluoreszenz $5 \cdot 10^{-5}$ m bei — 293°K, — — — 234°K, — · — · — 173°K, — · — · — 148°K, Absorption $1,6 \cdot 10^{-5}$ m bei 293°K, — — — 193°K, — · — · — 113°K. Die Intensitätsmeßgröße der Fluoreszenz ist der Ausschlag auf dem Oszillographenschirm des Spektrometers⁴⁾

¹⁸⁾ E. Lippert, W. Lüder u. F. Moll, Spectrochim. Acta 10, 378, 858 [1959].

Fluoreszenzbande¹⁹⁾. Wie aus Abb. 10 hervorgeht²⁰⁾, ist die kürzerwellige Fluoreszenz, die hier nur als kurzwellige Schulter auftritt, senkrecht zur langwelligen Fluoreszenz, also senkrecht zur Längsachse polarisiert (x-Achse in Abb. 1). Wegen der thermischen Rotation der angeregten Moleküle sowie in diesem Falle auch wegen der Bandenüberlappung erreicht der Polarisationsgrad nicht die theoretischen Grenzwerte $+1/2$ und $-1/3$.

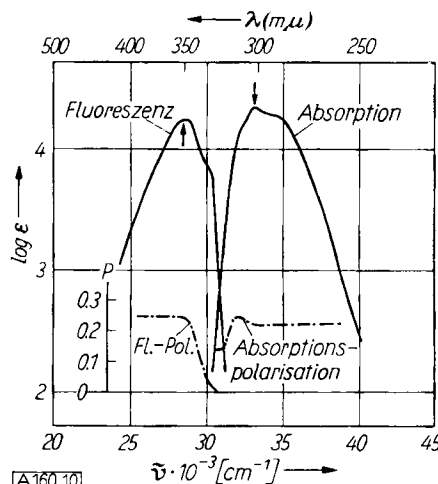


Abb. 10. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisation von p-Cyan-dimethylanilin 10^{-4} m in Äthanol bei 90°K. P = Polarisationsgrad. Wir danken Herrn Dr. H. Zimmermann, Institut für physikalische Chemie der TH München (Dir. Prof. Dr. G. Scheibe), für die Ausführung der Messung

Die Absorptionsspektren der p-Benzonitril-Derivate (Abb. 11) lassen erkennen, daß das langwellige Absorptionsgebiet die Überlagerung zweier Absorptionsbanden darstellt, wobei es sich bei der schwächeren Bande um den in der y-Richtung polarisierten, gegen p-Substitution weitgehend unempfindlichen Übergang nach 1L_b handelt, bei der intensiveren Bande aber um den bisher ausschließlich betrachteten, in der x-Richtung polarisierten und gegen p-Substitution empfindlicheren Übergang nach 1L_a .

Beim Übergang zu tiefen Temperaturen nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, daß die zur Umorientierung der polaren Lösungsmittelmoleküle erforderliche Aktivierungsenergie, die aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmbar ist, während der Lebensdauer des Anregungs-

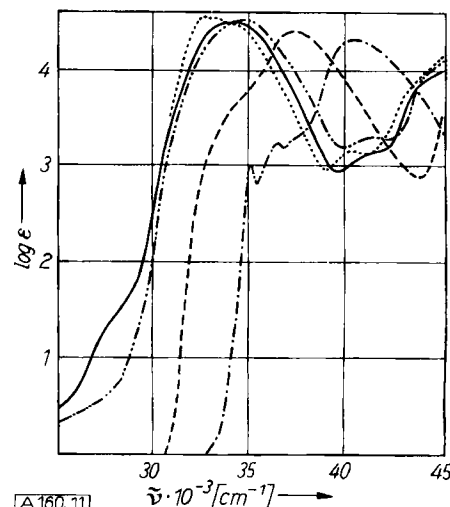


Abb. 11. Absorptionsspektren von p-Benzonitril-Derivaten in Butylchlorid bei 20°C; — Diäthylamino- (····· desgl. bei -160°C), — · — · — Dimethylamino- — — — Amino-, — — — — — Benzoyl-Methoxy-

¹⁹⁾ E. Lippert, W. Lüder u. H. Boos, Europ. Kongr. f. Molekülspektroskopie, Bologna 1959, Pergamon Press, London 1961.

²⁰⁾ F. Dörr u. M. Held, Angew. Chem. 72, 287 [1960].

zustandes vom System aufgebracht wird. Die Fluoreszenz erfolgt in zunehmendem Maße aus dem Zustand 1L_b , der im freien Molekül energetisch tiefer liegt als 1L_a , aber oberhalb von 1L_a des orientierten Systems.

Die spektralen Änderungen sind reversibel. Erst bei längerer Bestrahlung (Abb. 12) wird die Verbindung durch die Abspaltung eines Substituenten zersetzt, was aus dem Absorptionsspektrum ersichtlich ist (s. u.), und man beobachtet in zunehmendem Maße die Fluoreszenz aus dem 1L_b -Zustand des Zersetzungsproduktes. Unterhalb 145 °K ist außerdem eine blaue Phosphoreszenz mit einigen Sekunden Abklingdauer zu beobachten.

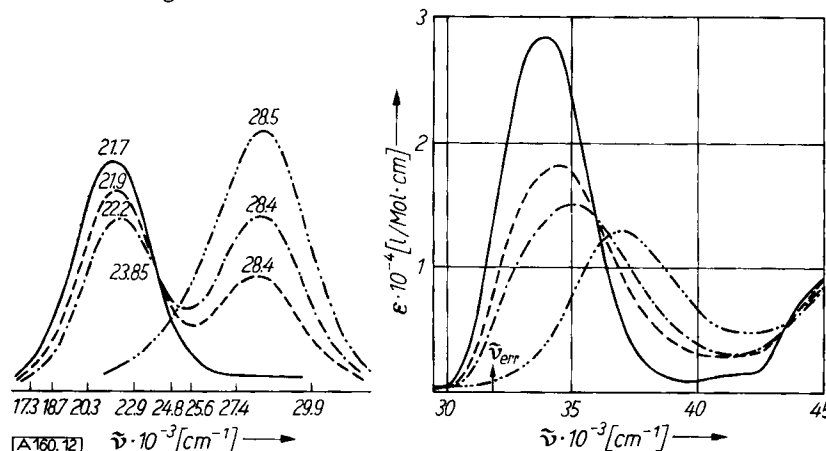


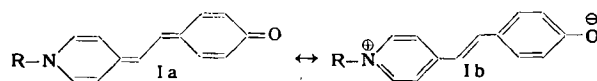
Abb. 12. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von p-Cyan-diäthylanilin 10^{-4} bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ m (die Zahlen bei den Maxima bedeuten die Wellenzahlen in 1000 cm^{-1}) bei Bestrahlung mit $\text{Hg } 31900 \text{ cm}^{-1}$. Bestrahlungsdauer: — = 0 min, --- = 150 min, - - - - = 180 min, ····· = 205 min

d) Solvatochromie von Stilbazolium-merocyaninen

Einen weiteren interessanten Sonderfall stellen die von Brooker²¹⁾, Dimroth²²⁾, Hünig²³⁾ und anderen^{24, 25)} untersuchten Merocyanine mit $\mu_e \gg \mu_g$ dar, die also im Grund-

zustand stärker polar sind und die größere Wechselwirkungsenergie mit dem umgebenden Dielektrikum besitzen. Das langwellige Absorptionsmaximum wird daher durch polare Lösungsmittel hypsochrom verschoben, während die spektrale Lage der Fluoreszenz weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel ist (Abb. 3).

Zu den einfachsten Merocyaninen dieser Art gehören die N-Alkyl-p-oxo- γ -stilbazoliumbetaine (I), deren Grundzu-



stand weitgehend durch die stark polare Struktur I b bestimmt ist. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl des langwelligen Absorptionsmaximums zeigt Tab. 1. Die Fluoreszenz des Methyl-Derivats ist sehr schwach und liegt in allen beobachteten Fällen bei etwa 12000 cm^{-1} , das ist in manchen Lösungsmitteln nur etwa die Hälfte der Anregungsenergie.

Die Stilbazolium-merocyanine besitzen im Grundzustand nicht nur ein hohes Dipolmoment und eine etwa 50%ige Ladungstrennung, sondern auch eine niedrige π -Bindungsordnung von etwa 0,5 in der zentralen C—C-Bindung. In diesen Eigenschaften stimmen sie mit den angeregten Stilben-merocyaninen der Abb. 4, 5 und 6 überein. Trotz der geringen zentralen C—C-Bindungsordnung liegen die Stilbazolium-merocyanine in S_0 ebenso wie die Stilben-merocyanine in S_1 bevorzugt in der *trans*-Form vor, was sich aus den Absorptionsmessungen von Hünig und Rosenthal²³⁾ bzw. aus der Fluoreszenzfähigkeit der Stilben-Derivate erkennen läßt; *cis*-Stilbene sind fluoreszenzunfähig (s. u.). Die Lösungen der Stilben-Derivate mußten in dem

verwendeten Fluoreszenzspektrometer⁴⁾ für mehrere Stunden dem Erregungslicht ausgesetzt werden, um einen chromatographisch nachweisbaren Umsatz in die *cis*-Form zu erhalten.

Photolyse

Neben den stabilen Elektronenzuständen gibt es auch instabile Elektronenzustände, die zur Trennung einer Valenz führen. Der instabile Zustand J kann nach Abb. 13 direkt durch Absorption erreicht werden (Dissoziationskontinuum in Gasen, Photodissoziation) oder durch Zufuhr der notwendigen Aktivierungsenergie Q während der Lebensdauer eines stabilen Zustandes durch Stöße (Prädissoziation).

Die in Abb. 13 gezeigte Prädissoziation konkurriert mit der Emission des Fluoreszenzlichtes. Wenn beide Prozesse mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen, ist die Energie der Fluoreszenzquanten von der gleichen Größenordnung wie die Trennungsenergie D der Bindung; denn falls D

Lösungsmittel	Methyl-		Äthyl		n-Propyl	
	vB	vK	vB	vK	vB	vG
Pyridin	16,5 vs	—			16,5 vs	—
Pyridin	16,6 ²¹⁾					
Pyridin + Wasser (10:1)	18,1 m	25,3 vw			17,9 w	24,9 m
Pyridin + Wasser (1:1)	20,5 m	25,2 vw			20,4 vw	25,5 m
Pyridin + Wasser (1:1)	21,0 ²¹⁾					
Wasser	—	26,8 m			—	26,8 w
Wasser	(23,1 ²¹⁾)					
Triäthylamin					17,8 s	24,5 vw
Triäthylamin + Methanol (6:1)	17,8 w	25,2 vw				
Triäthylamin + Wasser (1:9)			20,6 ²⁴⁾	Sch ²⁴⁾		
Dimethylformamid	17,2 s	25,7 m			17,1 vw	25,4 s
Methylenchlorid					18,0 vw	24,2 s
n-Propanol	18,0 w	24,8 m			19,0 vw	24,5
Äthanol			19,3 ²⁴⁾	25,0 ²⁴⁾		
Methanol	—	25,6 m			—	25,7
Natronlauge + Methanol	20,7 ²³⁾	—				
Äthanol + Wasser (1:1)			20,6 ²⁴⁾	26,3 ²⁴⁾		
Äthanol + Wasser (1:9)			22,2 ²⁴⁾			
0,1 n Natronlauge	22,7 s	—			22,4 s	—
2-Butanon	—	25,5				
Aceton	—	25,9	17,1 ²⁴⁾	25,6 ²⁴⁾	—	25,9 w
Acetonitril	—	25,9			—	26,2 w
Essigsäure	—	25,7 w			—	25,6 w
0,1 n Schwefelsäure	—	25,8 m			—	26,8 w

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima von N-Alkyl-p-hydroxy- γ -stilbazoliumbetainen. $\tilde{\nu}_B$ und $\tilde{\nu}_K$ sind die Wellenzahlen des langwelligen Maximums der Base bzw. des Kations. Frequenzangaben in 1000 cm^{-1} . Intensitätsangaben: w = schwach ($\epsilon = 1,0 \dots 1,8 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$), m = mittel ($1,8 \dots 2,5$), s = stark ($2,5 \dots 3,5$), v = sehr, Sch = Schulter.

²¹⁾ L. G. S. Brooker, Experientia [Basel], Suppl. II 1955, 229.

²²⁾ K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, 1 [1953].

²³⁾ S. Hünig u. O. Rosenthal, Liebigs Ann. Chem. 592, 161, 180 [1955].

²⁴⁾ Y. Hirshberg, E. B. Knott u. E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1955, 3313.

²⁵⁾ N. S. Bayliss u. E. G. McRae, J. phys. Chem. 58, 1002 [1954]; J. Amer. chem. Soc. 74, 5803 [1952].

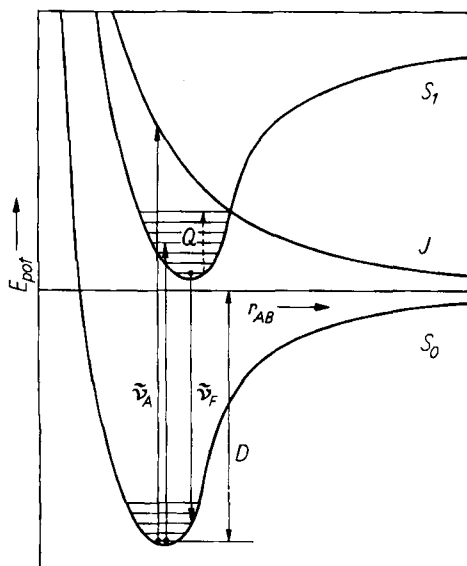


Abb. 13. Die Energien der stabilen Zustände S_0 und S_1 und eines instabilen Zustandes J einer Molekel AB als Funktion des Bindungsabstandes r_{AB}

wesentlich kleiner als $h\nu_F$ wird, ist S_1 in Abb. 13 zunehmend höher liegend zu denken, Q nimmt ab und damit auch die Fluoreszenzintensität. Wenn andererseits D wesentlich größer wird als $h\nu_F$, nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, daß der Molekel während der Lebensdauer von S_1 die notwendige Aktivierungsenergie zugeführt wird. Die Fluoreszenz wird aktiviert.

Zu den Bindungen aromatischer Substanzen, deren Trennungsenergie im Bereich sichtbarer und naher ultravioletter Lichtquanten liegt, gehören die Bindungen $R-NO_2$, $R-CN$, $R-NR_2$ sowie $R-OR^{26}$, $R-Br$ und $R-J^{27}$.

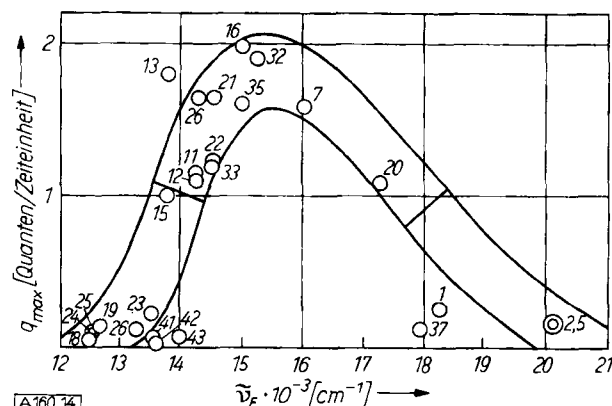


Abb. 14. Intensität q_{max} und Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums von 4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben in verschiedenen Lösungsmitteln. Numerierung der Lösungsmittel wie in Abb. 4

Die Abbildungen 3 und 14 sowie Tabelle 2 zeigen am Beispiel der Bindung $R-NO_2$, daß es nicht möglich ist, durch Variation der Konstitution, der Temperatur oder des Lösungsmittels eine Lösung zu erhalten, die kurzwelliger fluoresziert als $500\text{ m}\mu$, entsprechend 20000 cm^{-1} oder 60 kcal/mol , also etwa der Trennungsenergie der Bindung $R-NO_2$. Immer dann, wenn die Fluoreszenz über diese Grenze hinausgeschoben wird, nimmt die Intensität rasch ab²⁸. Die Intensität des Fluoreszenzmaximums als Funktion der Wellenzahl durchläuft bei diesem Abfall einen Wendepunkt. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_w$ der Wendepunkte der

²⁶) E. Lippert u. H. Prigge, Z. Elektrochem. 64 662 [1960].

²⁷) R. M. Hochstrasser, Spektrochim. Acta 16, 497 [1960].

²⁸) E. Lippert, Z. physik. Chem. N.F. 2, 328 [1954].

Substanz	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_w \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$	
4-Dimethylamino-4'-nitrostilben	26 verschiedene Lösungsmittel	14,0	18,0
4-Amino-4'-nitrostilben	19 verschiedene Lösungsmittel	16,1	18,6
	Dioxan/iso-Oktan	—	18,0
4-Methoxy-4'-nitrostilben	26 verschiedene Lösungsmittel	16,1	17,8
4-Dimethylamino-4'-cyanstilben	Dimethylformamid/ CCl_4	—	18,1
4-Dimethylamino-4'-nitrodiphenyl	16 verschiedene Lösungsmittel	16,6	18,7
	o-Dichlorbenzol/Cyclohexan	16,0	18,5
	Dioxan/iso-Oktan	—	18,2
4-Amino-4'-nitrodiphenyl	16 verschiedene Lösungsmittel	17,7	18,3
	Chlorbenzol/Tetrachlorkohlenstoff	—	18,3
	Äthylacetat/iso-Oktan	17,1	18,3
	Dioxan/Cyclohexan	—	18,1
	o-Dichlorbenzol/iso-Oktan	—	17,7
	2-Butanon/iso-Oktan	16,8	18,1
	Methylenchlorid/iso-Oktan	16,3	17,6
	Acetonitril/Tetrachlorkohlenstoff	16,5	17,7
	Dimethylformamid/ CCl_4	16,3	17,7
4-Dimethylamino- α -nitrostyrol	14 verschiedene Lösungsmittel	17,4	18,6
4-Dimethylamino- α - α -dicyanstyrol	6 verschiedene Lösungsmittel	16,5	—
Dimethylnaphthethiodin	9 verschiedene Lösungsmittel	15,8	—

Tabelle 2. Wellenzahlen der Wendepunkte $\tilde{\nu}_w$ einiger Stickstoff-Verbindungen

untersuchten Systeme sind in Tab. 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß der Fluoreszenzabbruch bei um so höherer Energie erfolgt, je größer das konjugierte System und je stärker die Elektrondonatorgruppe, also je größer die Mesomerie ist.

Photolytische Reaktionsprodukte lassen sich an ihren Spektren erkennen. Beispiele dafür sind die Photolyse des p-Cyan-diäthylanilins (Abb. 12), bei der Benzonitril entsteht, sowie die im letzten Abschnitt zu behandelnden photolytischen Reaktionen.

Die primär entstehenden Radikale lassen sich als Katalysatoren radikalkatalysierter Polymerisationsreaktionen nachweisen. Der Umsatz der Styrol-Polymerisation unter Bestrahlung nimmt bei Zusatz von α -Cyan-p-dimethylamino-zimtsäurenitril zu. Dieser photochemische Sensibilisator zersetzt sich besonders rasch, weil er zwei Cyan-Gruppen am gleichen Kohlenstoff besitzt. Seine Konzentrationsabnahme läßt sich UV-spektroskopisch an der bestrahlten Lösung verfolgen. Mit p-Dimethylamino-p-cyanstilben, in dem die Cyan-Gruppe fester gebunden ist, erhält man beide Effekte in geringerem Maße. Nitro-Verbindungen lassen sich nicht in gleicher Weise als Sensibilisatoren verwenden, da sie als Polymerisationsinhibitoren wirken, indem sie freie Radikale rasch abfangen.

Hohe Radikalkonzentrationen lassen sich photolytisch in Gläsern erzielen, in denen der beim Zerfall freiwerdende Energieüberschuß zwar zur Separierung der Bruchstücke, die thermische Energie aber nicht zur Rekombination ausreicht²⁹, sowie in allen Aggregationen kurzzeitig durch intensive Lichtblitze³⁰).

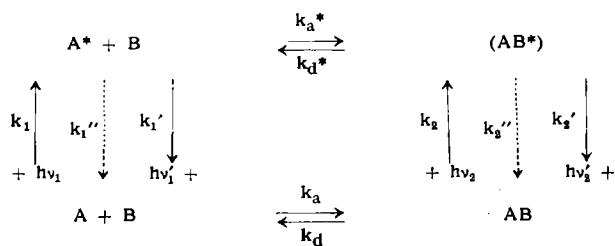
Neben der Trennung von Hauptvalenzen kann auch die Entassoziation zur strahlungslosen Desaktivierung führen. Das zeigt sich vor allem in der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität. Mit zunehmender Konzentration einer durch Dispersionskräfte oder Dipol-Dipol-

²⁹) Vgl. z. B. H. T. J. Chilton u. G. Porter, J. phys. Chem. 63, 904 [1959]; C. A. Parker u. W. T. Rees, J. chim. phys. 1959, 761.

³⁰) G. Porter, Radiation Research, Suppl. 1, 479 [1959].

Kräfte assoziierenden aromatischen Verbindung nimmt die Monomerenkonzentration und damit im allgemeinen die Fluoreszenzintensität zunächst zu und bei hohen Konzentrationen wegen der Eigenassoziation wieder ab⁷⁾. Diese Konzentrationslöschung erfolgt meist in Bereichen niedrigerer Konzentration als der durch die Eigenassoziation bedingte Umschlag im Absorptionsspektrum, weil die zwischenmolekularen Kräfte angeregter Molekeln im allgemeinen größer sind als die nichtangeregter Molekeln; die zerfallenden angeregten Dimeren bilden sich teilweise zunächst aus je einer in S_1 und S_0 befindlichen Molekel. Das angeregte Dimere kann sogar so stabil sein, daß es selbst fluoreszenzfähig ist³¹⁾.

In den Fällen, in denen neben der absorbierenden Molekel AB oder A im Reaktionsschema 1³²⁾ auch das Dissoziations- oder Assoziationsprodukt A^* bzw. $(AB)^*$ fluoreszenzfähig ist, treten zwei Fluoreszenzbanden auf. Die Fluoreszenz des Reaktionsproduktes ist aus energetischen Gründen stets die langwelligere.



Reaktionsschema 1

Spinumkehr

Im Singlett-Anregungszustand einer Molekel besitzt das Leuchtelektron den gleichen Spin, den es im Grundzustand besaß, nämlich antiparallel zum Spin des zweiten Elektrons in der obersten besetzten Elektronenbahn. In den Triplettzuständen einer Molekel stehen die Spins der beiden Elektronen parallel. Die Drehung der Drehimpulsachse bei Singlett-Triplettübergängen ist mit einer Drehung des magnetischen Momentes eines Elektrons um 180° verbunden und wird meist durch Stöße mit anderen Ionen oder Molekeln bewirkt. Die Drehung wird begünstigt durch die elektromagnetischen Felder schwerer Atome (z.B. Jod). Nach der *Hundschen Regel* liegen die Triplettzustände der π -Elektronensysteme tiefer als die entsprechenden Singlettzustände (Abb. 15). Aus dem

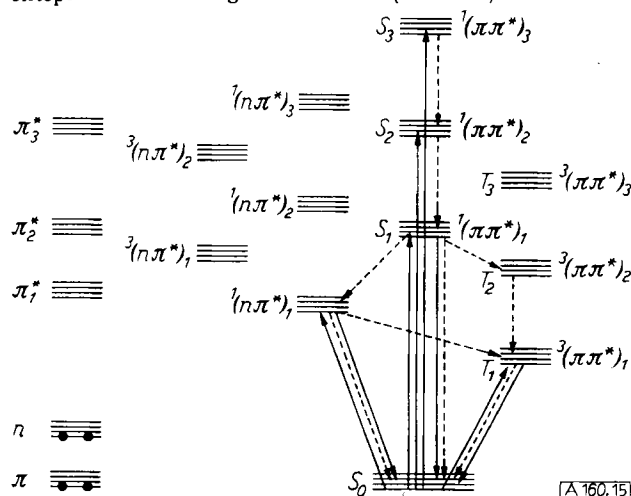


Abb. 15. Energien von n - und π -Elektronen-Orbitals und von $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Anregungszuständen einer Molekel (Singletts und Triplets)

³¹⁾ K. Kasper, Z. physik. Chem. N.F. 12, 52 [1957].

³²⁾ E. Lippert, Vortr. Sympos. on Hydrogen Bonding, Laibach 1957; Pergamon Press, London 1959, Seite 217.

niedrigsten Triplettzustand T_1 kann die Molekel durch thermische Energiezufuhr und Spinumkehr nach S_1 zurückkehren und dann z.B. doch noch ein Fluoreszenzquant emittieren (verzögerte Fluoreszenz, oft auch Hochtemperaturphosphoreszenz genannt). Sie kann aber auch strahlungslos oder unter Emission der Tieftemperaturphosphoreszenz nach S_0 zurückkehren. Wegen der größeren Unterschiede in den Koordinaten und Bewegungszuständen zwischen T_1 und S_0 sind zur Löschung der Phosphoreszenz im allgem. Stöße mit nicht zu langsamen paramagnetischen Ionen oder Molekeln (z.B. O_2) erforderlich, so daß die Intensität der Tieftemperaturphosphoreszenz nicht nur durch Temperaturniedrigung, sondern auch durch Entgasung der Lösung erhöht wird.

Singlett-Triplettübergänge sind in hohem Maße quantenmechanisch verboten (Interkombinationsverbot). Daher ist die natürliche Lebensdauer von T_1 und damit die Abklingzeit der Phosphoreszenz groß (Größenordnung von Sekunden) und der maximale Extinktionskoeffizient für die entsprechende $T_1 \leftarrow S_0$ Absorption klein (etwa 10^{-4} l/Mol·cm). Wegen der größeren Lebensdauer verlaufen viele photochemische Reaktionen über T_1 ³³⁾ und verkürzen die Abklingzeit.

Da T_1 zwischen S_1 und S_0 liegt, kann die strahlungslose Desaktivierung von S_1 nicht nur durch direkte Konversion erfolgen, sondern auch über T_1 . Ein Beispiel dafür stellt die Intensitätsabnahme der Fluoreszenz von Merocyaninen dar, die immer dann auftritt, wenn durch Variation der Konstitution oder des Lösungsmittels die Fluoreszenz vom sichtbaren in den nahen infraroten Spektralbereich verschoben wird (Rotabbruch der Fluoreszenz, Abb. 2 und 14, sowie Tab. 2). Die Wellenzahl des Rotabbruchs ist nach Abb. 14 um so kleiner, je größer die Anzahl der Atome, also die Anzahl der Normalschwingungen ist.

Im allgemeinen sind die Elektronenzustände nicht reine Singletts oder Triplets (wie hier der Einfachheit halber stets angenommen wird), sondern Mischungen aus diesen Zuständen.

cis-trans-Umwandlungen

Äthylen ist in S_0 und S_1 planar, aber in T_1 stehen die Ebenen der beiden CH_2 -Gruppen senkrecht aufeinander³⁴⁾. Bei aromatischen 1,2-disubstituierten Äthylen-Derivaten, z.B. beim Stilben, ist die *trans*-Form energetisch günstiger als die aus sterischen Gründen nicht planare *cis*-Form. Durch Zuführung thermischer Energie kann einer Molekel die zur Umwandlung in die andere Form erforderliche Aktivierungsenergie zugeführt werden. Aus S_1 kann die *cis-trans*-Umwandlung aber auch über T_1 erfolgen. In diesem Fall konkurriert die Umwandlung mit der Fluoreszenz der *trans*-Form. *cis*-Stilbene sind fluoreszenzunfähig³⁵⁾. Die *cis* \rightarrow *trans*-Umwandlung ist also rascher als die reziproke natürliche Abklingzeit und rascher als die *trans* \rightarrow *cis*-Umwandlung. Wegen der Verdrehung der *cis*-Form ist auch deren Mesomerie geringer und das langwellige Absorptionsmaximum kurzwelliger als bei der *trans*-Form. Vor allem aber ist die Intensität geringer, da die effektive Länge der Molekel und damit die Oszillatorenstärke und das Übergangsmoment kleiner sind³⁶⁾.

Beim p-Dimethylamino-zimtsäurenitril³⁷⁾ ist die *cis*-Form wenig verdrillt, weil die Nitril-Gruppe klein ist. Die

³³⁾ G. Porter, Angew. Chem. 73, 7 [1961].

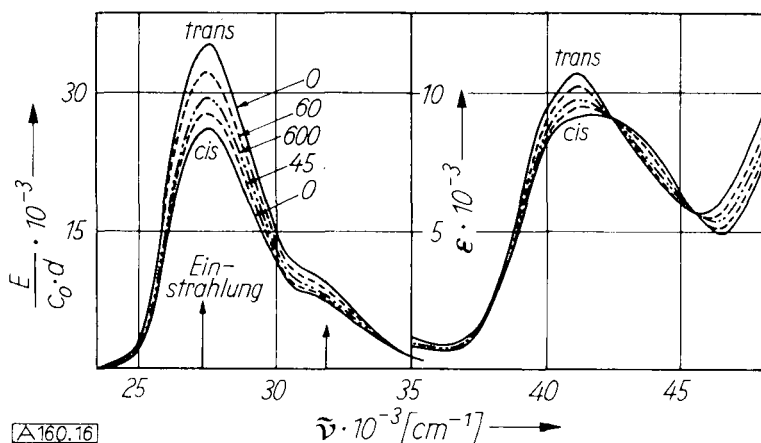
³⁴⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. 56, 716 [1952].

³⁵⁾ G. N. Lewis, D. Lipkin u. T. Magel, J. Amer. chem. Soc. 62, 2973 [1940]; M. Calvin u. H. W. Alter, J. chem. Physics 19, 765 [1951]; R. N. Beale u. E. M. F. Roe, J. chem. Soc. [London] 1953, 2755.

³⁶⁾ R. E. Lutz u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 75 5990, 5997 [1953]; H. Suzuki, Bull. chem. Soc. Japan 27, 597 [1954].

³⁷⁾ W. Lüder, Dissertation Stuttgart 1961.

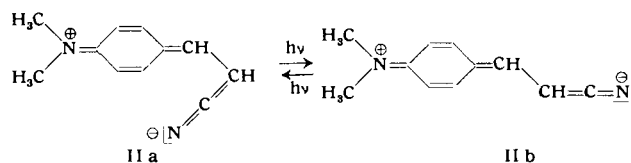
Mesomerie ist groß, und die langwellige Absorptionsbande liegt bei etwa der gleichen Wellenzahl wie die der *trans*-Form, aber die Intensität ist etwa der Abnahme des Abstandsquadrates der N-Atome entsprechend erniedrigt (Abb. 16).



[A 160.16]

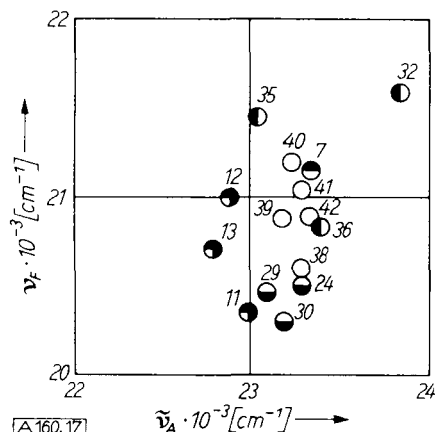
Abb. 16. Absorptionsspektren von p-Dimethylamino-zimtsäurenitril in Äthanol bei 293°K bei Bestrahlung mit Hg 366 und 313 mμ. Die Zahlen bedeuten die Bestrahlungszeiten in sec. --- Spektrum des photochemischen Gleichgewichts

In den Strukturformeln II sind nur die S_1 wesentlich bestimmenden stark polaren Valenzformeln gezeichnet:



Wegen der geringen Verdrillung der *cis*-Form ist auch die Quantenausbeute der *cis* → *trans*-Umwandlung nicht wesentlich größer als die der *trans* → *cis*-Umwandlung, nämlich 0,6 bzw. 0,4 min⁻¹ in Äthanol. Die Fluoreszenzabklingzeit ist kleiner als 6 · 10⁻¹⁰ sec*) und dürfte von der Größenordnung der Relaxationszeiten in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur sein; denn die Orientierung der polaren Lösungsmittelmolekeln während der Lebensdauer des Anregungszustandes ist nicht vollständig, da die anomale *Stokesche* Rotverschiebung geringer ist, als dem zu erwartenden großen Dipolmoment des Anregungszustandes entspricht (vgl. Abb. 17 mit Abb. 4).

Die Summe der Quantenausbeuten der *cis* → *trans*- und der *trans* → *cis*-Umwandlung ist innerhalb der Meßgenauigkeit gleich Eins. Beide Umwandlungen dürften daher über



[A 160.17]

Abb. 17. Wellenzahlen des Fluoreszenz- und Absorptionsmaximums von p-Dimethylamino-zimtsäurenitril 5 · 10⁻⁵ m in verschiedenen Lösungsmitteln. Numerierung der Lösungsmittel wie in Abb. 4

*) Wir danken Herrn Professor Dr. A. Schmitten, physikal. Institut der Universität Gießen, für diese Messung.

einen gemeinsamen Zwischenzustand verlaufen^{38, 39}), nämlich über den Triplettzustand. Die Stellung der Nitrilgruppe in T_1 ist aber nicht mit Sicherheit senkrecht zur Molekelebene anzunehmen⁴⁰). In jedem Falle erfolgt die strahlungslose Desaktivierung durch *cis-trans*-Isomerie weitgehend über hochangeregte Terme der Vinylgruppen-Torsionsschwingung.

Univalente Redoxprozesse

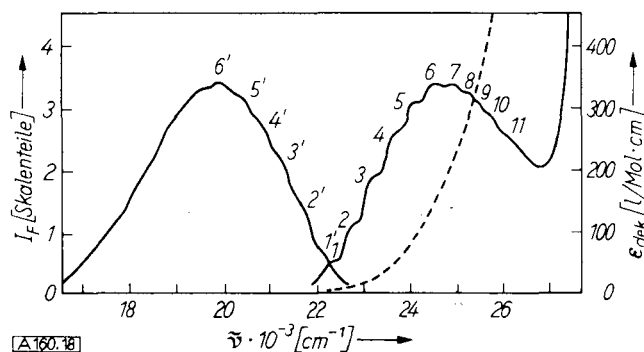
In S_1 ist das Ionisierungspotential der Molekel näherungsweise um die Anregungsenergie kleiner, während die Elektronenaffinität etwa um den gleichen Betrag größer ist als in S_0 . Das Kation wird durch Abtrennung des angeregten Elektrons gebildet und das Anion durch den Einbau des fremden Elektrons in den ursprünglichen Zustand des Leuchtelektrons. Univalente Redoxprozesse stellen in vielen Fällen den Primärschritt bei photochemischen Reaktionen dar. Beide Prozesse löschen die Fluoreszenz, da das Leuchtelektron nicht in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann^{41, 42}).

Die Streuung der Meßpunkte in den Abb. 6 und 14 ist z. T. darauf zurückzuführen, daß durch univalente Redoxprozesse sowie durch die Entassoziierung von Mischassoziaten die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes verkürzt wird, so daß sich die Orientierung der polaren Lösungsmittelmolekeln nicht vollständig einstellen kann⁴²).

Ein Grenzfall zwischen den bei univalenten Redoxprozessen neutraler Molekeln gebildeten Ionenpaaren und den durch *Londonsche* Dispersionskräfte gebildeten *van der Waalsschen* Assoziaten stellen die von *Mulliken*, *Briegleb* und anderen untersuchten Charge-transfer-Komplexe dar^{43, 44}).

Innermolekulare Redoxprozesse

Das Ionisierungspotential von n-Elektronen bestimmter organischer Verbindungen ist kleiner als das der π -Elektronen. In diesem Fall tritt vor der ersten intensiven langwelligeren Absorptionsbande ein schwaches Absorptionsgebiet auf, das auf dem Übergang von n-Elektronen in freie Orbitale des π -Elektronensystems beruht (Abb. 1, 15, 18 und 20). Die dadurch bewirkten Molekelzu-



[A 160.18]

Abb. 18. Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von 9,10-Diazaphenanthren in Methylcyclohexan — und Äthanol --- 1,75 · 10⁻⁵ m. Fluoreszenz in Quanten/Zeiteinheit als Funktion der Wellenzahl⁴⁵), erregt mit Hg 366 mμ entsprechend 27400 cm⁻¹

³⁸) D. Schulte-Frohlinde, Liebigs Ann. Chem. 615, 114 [1958].

³⁹) G. M. Wyman, Chem. Reviews 55, 625 [1955].

⁴⁰) M. Kasha, zitiert bei E. M. F. Roe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 255, 62 [1960].

⁴¹) J. Weiss u. H. Fischgold, Z. physik. Chem., Abt. B 32, 135 [1936].

⁴²) J. C. Rowell u. V. K. LaMer, J. Amer. chem. Soc. 73, 1630 [1951].

⁴³) R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 [1950]; 74, 811 [1952].

⁴⁴) G. Briegleb u. J. Czekała, Angew. Chem. 72, 401 [1960].

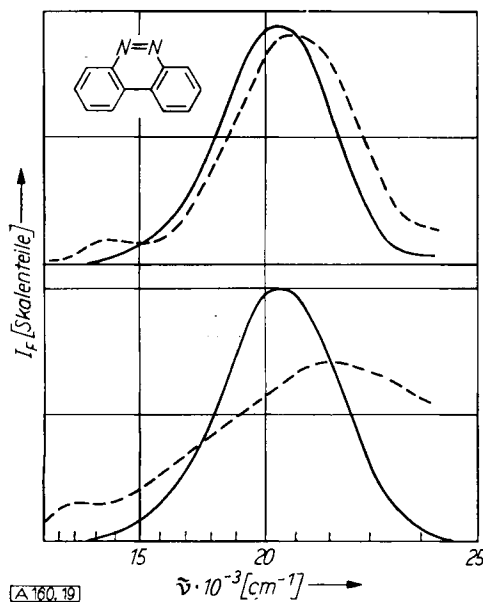


Abb. 19. Fluoreszenz (rechts) und Phosphoreszenz (links) von 9,10-Diazaphenanthren $1,75 \cdot 10^{-5}$ m in Methylcyclohexan/Isopentan 3:1 (oben) und Äthanol (unten); — bei 20°C , --- bei -160°C . Intensitätsmeßgröße ist der Oszillographenausschlag des Spektrometers⁴⁾

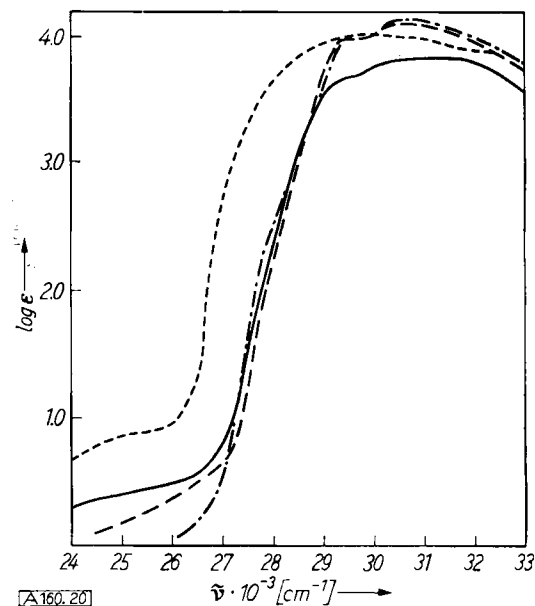


Abb. 20. Absorptionsspektren mit $\pi^* \leftarrow n$ Vorbande einiger Lumazin-Derivate in Tetrahydrofuran. — Lumazin, --- 1.3.6-Trimethyl-7-hydroxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin, ····· 1.3.6-Trimethyl-7-methoxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin, 1.3.6.8-Tetramethyl-2.4.7-trioxo-hexahydropteridin

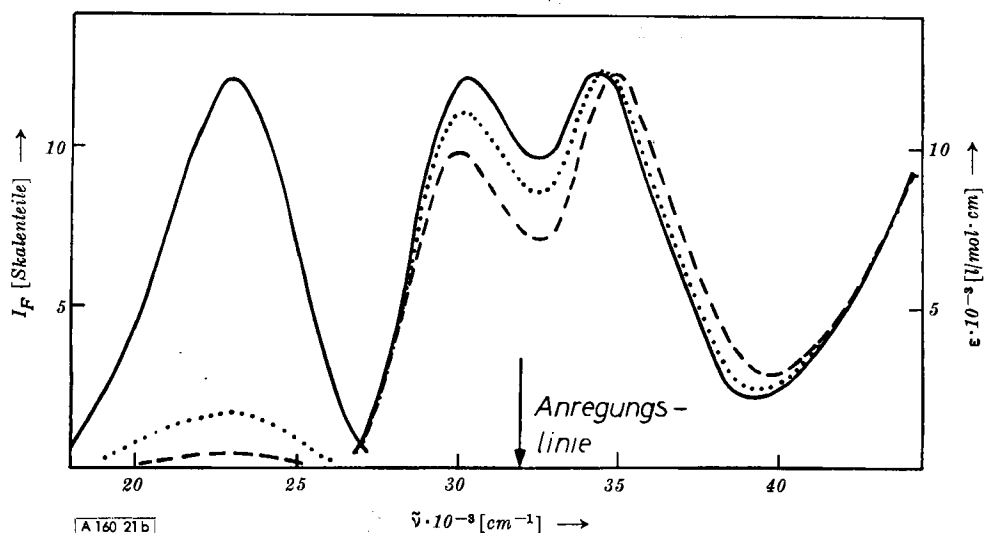
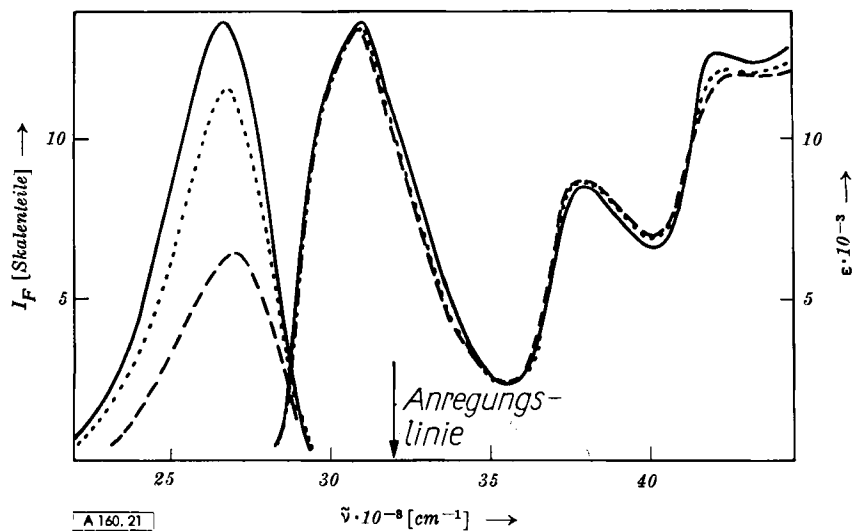


Abb. 21 (a). Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von 1.3.6-Trimethyl-7-methoxy-2.4-dioxo-tetrahydropteridin $5 \cdot 10^{-5}$ m in — Wasser, Äthanol, --- Tetrahydrofuran
(b) desgl. 1.3.6.8-Tetramethyl-2.4.7-trioxohexahydropteridin

stände^{45,46}) bezeichnet man im Gegensatz zu den bisher besprochenen $\pi\pi^*$ - als $n\pi^*$ -Anregungszustände, wobei wieder zwischen Singlett- und Triplettzuständen zu unterscheiden ist. Infolge der geringen Überlappung der Bahnen der n-Elektronen (deren Achse meist in der Molekelebene liegt) mit den p_z -Elektronen des konjugierten Systems in Stickstoff-Heterocyclen ist das Übergangsmoment und damit der maximale Extinktionskoeffizient klein ($\log \epsilon_{\max} \lesssim 3$).

Verbindungen mit $\pi^* \leftarrow n$ Vorbanden sind im allgemeinen fluoreszenzunfähig, weil nach dem Absorptionsprozeß ein n-Elektron in den Ausgangszustand des Leuchtelektrons übergehen kann. Durch diesen Prozeß, der einen innermolekularen Redoxprozeß darstellt, geht die Molekel aus dem $\pi\pi^*$ -Anregungszustand strahlungslos in den energetisch günstigeren $n\pi^*$ -Anregungszustand über. Auch die Desaktivierung des $n\pi^*$ -Zustandes erfolgt im allgemeinen strahlungslos (unmittelbar durch Conversion oder über Triplettzustände, s. u.), da das geringe Übergangsmoment eine große Lebensdauer des $n\pi^*$ -Anregungszustandes bedingt.

Wir haben aber festgestellt, daß 9.10-Diazaphenanthren (3.4-Benzcinnolin) auch unter Emission einer $\pi^* \rightarrow n$ -Fluoreszenz aus dem $n\pi^*$ - in den Grundzustand zurückkehren kann. Abb. 18 zeigt die zur $\pi^* \leftarrow n$ -Absorptionsbande spiegelbildliche Fluoreszenzbande, die bei Einstrahlung sowohl in die $\pi^* \leftarrow n$ -Bande als auch in die $\pi^* \leftarrow \pi$ -Banden auftritt⁴⁷). Aus dem $^1(n\pi^*)$ -Singlettzustand kann die Molekel auch strahlungslos in den $3(n\pi^*)_1$ oder in den $^3(\pi\pi^*)_1$ -Triplettzustand des π -Elektronensystems übergehen, der bei tiefen Temperaturen an dem Auftreten der Phosphoreszenz zu erkennen ist (z. B. in Abb. 19 die kleineren langwelligeren Banden). Die $^3(n\pi^*)$ -Zustände liegen vermutlich nicht notwendig unter den entsprechenden $^1(n\pi^*)$ -Zuständen (vgl. Abb. 15).

Die Fluoreszenzlöschung durch innermolekulare Redoxprozesse kann dadurch aufgehoben werden, daß das Ionisierungspotential der n-Elektronen durch zwischenmolekulare Kräfte, z. B. durch H-Brücken, erhöht wird^{32,48}). Beim Übergang von indifferenten zu hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln wird die $\pi^* \leftarrow n$ -Absorptionsbande hypsochrom verschoben und die Fluoreszenz wird aktiviert⁴⁹) (Abb. 18 und 21).

Protolytische Reaktionen

Die Aciditäten und Basizitäten der funktionellen Gruppen sind in den verschiedenen Elektronenzuständen einer Verbindung verschieden groß, da sich die Elektronenstruktur mit den Elektronenübergängen ändert. Nach dem von Förster⁵⁰) und Weller⁵¹) angegebenen Verfahren wurde

unter der Annahme, daß der Einfluß der Entropieänderungen zu vernachlässigen ist und daß sich das Dissoziationsgleichgewicht in S_1 bis zur Emission des Fluoreszenzlichtes vollständig eingestellt hat, die Änderung der p_K -Werte einiger Methyl-Derivate des Lumazins (2.4-Hydroxypteridins²⁶) und des 7-Hydroxylumazins (Tab. 3) aus den Bandenverschiebungen berechnet**)

Verbindung	pK_{BH^+} (H ₂ O·20 °C)	pK_S (H ₂ O·20 °C)	pK_S (nach Pfleiderer ⁵²))	$pK_{BH^+}^*$	pK_S^*
1,3-Dimethyl-7-hydroxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-2,13 ± 0,07	3,41 ± 0,03	3,47	2,35	3,52
1,3-Dimethyl-7-methoxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-2,08 ± 0,06			2,6	
1,3,8-Trimethyl- 2,4,7-trioxo-hexahydropteridin	-2,80 ± 0,06			2,3	
1,3,6-Trimethyl-7-hydroxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-1,07 ± 0,06	3,83 ± 0,04	3,80	3,6	4,63
1,3,6-Trimethyl-7-methoxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-1,04 ± 0,05			3,65	
1,3,6,8-Tetramethyl- 2,4,7-trioxo-hexahydropteridin	-1,51 ± 0,05			3,8	
1,6-Dimethyl-7-hydroxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-1,29 ± 0,06	3,74 ± 0,05 10,63 ± 0,03	3,65 10,63	3,4	4,86 9,14
3,6-Dimethyl-7-hydroxy- 2,4-dioxo-tetrahydropteridin	-1,40 ± 0,05	4,21 ± 0,02 10,45 ± 0,03	4,17 10,42	3,6	5,27 8,01
6,8-Dimethyl- 2,4,7-trioxo-hexahydropteridin	-1,65 ± 0,05	4,32 ± 0,02 13,18 ± 0,05	4,26	3,35	1,28 11,72

Tabelle 3. p_K -Werte von Lumazin-Derivaten im Grundzustand und im angeregten Zustand

Die Existenzbereiche der einzelnen Ionisierungsstufen in S_1 unterscheiden sich wesentlich von denen in S_0 . Im Falle des 6.8-Dimethyl-2.4.7-trioxo-hexahydropteridins z. B. ist die Neutralform in S_0 in einem Bereich von 6 p_H -Einheiten existenzfähig, in S_1 aber überhaupt nicht. Die Einengung des Existenzbereiches der Neutralform hängt damit zusammen, daß in aromatischen Verbindungen (Pteridin ist das 1.3.5.8-Tetraaza-naphthalin) gewöhnlich in S_1 die sauren Gruppen saurer und die basischen Gruppen basischer sind als in S_0 . Das Kation und das Anion sind in den S_1 -Zuständen stärker mesomeriestabilisiert als die Neutalmolekel. Man erkennt das an den langwelligeren Absorptionsbanden (Abb. 22). Durch in wässrigen Lösungen normalerweise säure-base-katalysierte protolytische Reak-

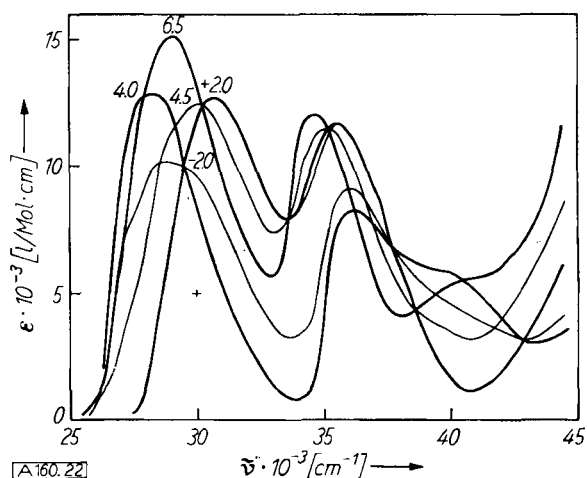


Abb. 22. Absorptionsspektren von 6.8-Dimethyl-2.4.7-trioxo-hexahydropteridin $5 \cdot 10^{-5}$ m in wässriger Lösung bei den angegebenen p_H - bzw. H_0 -Werten. Bei $p_H = 6,5$ liegt das Anion vor, bei +2,0 die Neutalmolekel und bei -4,0 das Kation. Die Spektren bei +4,5 und -2,0 sind zur Markierung der isobestischen Punkte eingezeichnet.

⁴⁵) M. Kasha, W. D. McElroy u. B. Glass: Light and Life, John Hopkins Press, New York 1961.

⁴⁶) V. G. Krishna u. L. Goodman, J. chem. Physics 33, 381 [1960]; L. Goodman, J. molec. Spectroscopy 6, 109 [1961].

⁴⁷) E. Lippert u. W. Voß, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

⁴⁸) M. Ito, K. Inuzuka u. S. Imanishi, J. Amer. chem. Soc. 82, 1317 [1960].

⁴⁹) M. Kasha, Radiat. Res., Suppl. 2, 1960, 243.

⁵⁰) Th. Förster, Z. Elektrochem. 54, 42, 531 [1950].

⁵¹) A. Weller, in: Progress in Reaction Kinetics, Vol. 1, Pergamon Press, London 1961, S. 189 ff.

***) Die Substanzen wurden uns dankenswerterweise von Herrn Doz. Dr. W. Pfeleiderer, Institut für organische Chemie der TH Stuttgart (Dir. Prof. Dr. H. Bredecker), zur Verfügung gestellt.

⁵²) W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 90, 2588 [1957].

tionen geht das System in S_1 in einen energetisch günstigeren Zustand über, wobei sich die gelöste Molekel auch in der entstehenden Dissoziationsstufe im Anregungszustand befindet und im allgemeinen fluoreszenzfähig ist. Es ist daher prinzipiell möglich, die p_K -Werte auch aus der p_H -Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten der Ionisierungsstufen zu bestimmen. Im Abschnitt „Photolyse“ bedeuten in dem dort angegebenen Reaktionsschema 1 für den Fall protolytischer Reaktionen A die Base und B das Proton.

In Verbindungen, die zugleich saure und basische Gruppen bzw. Atome enthalten, kann sich der Zustand S_1 außer durch die p_K -Werte auch durch die Tautomeriekonstanten von S_0 unterscheiden. Aus den Absorptionsspektren der Abb. 23 ergibt sich für die Lactim (7-OH)-Lactam (8-H)-

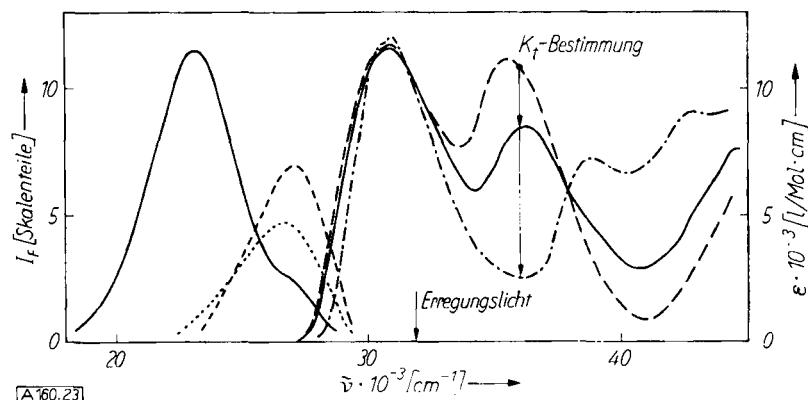
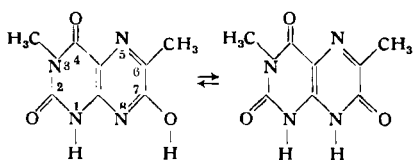


Abb. 23. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 3,6-Dimethyl-7-hydroxy-2,4-dioxotetrahydropteridin $5 \cdot 10^{-5}$ m: Tautomerie des Neutalmoleküls. — in H_2O , $p_H = 3,0$ (Fluoreszenz) bzw. $0,1$ n H_2SO_4 (Absorption), $0,1$ n HCl in Äthanol, — — — Tetrahydrofuran (in diesen beiden Lösungsmitteln sind die Absorptionsspektren nicht zu unterscheiden). — — — 6,8-Dimethyl-2,4,7-trioxo-hexahydropteridin in H_2O , $p_H = 2,0$ (Neutalmolekül). Die Fluoreszenzintensität ist maßstäblich, wobei das Maximum in H_2O mit dem der Absorption willkürlich auf gleiche Höhe gezeichnet worden ist.

Tautomerie von 3,6-Dimethyl-7-hydroxy-2,4-dioxo-tetrahydropteridin im Grundzustand eine Tautomeriekonstante $K_t = c_{NH}/c_{OH} = 2,4$ entsprechend etwa 70% Lactamform (unter der Voraussetzung, daß in Tetrahydrofuran praktisch nur die Lactimform vorliegt und daß das Spektrum der Lactamform zumindest im Bereich der Bande bei



36000 cm^{-1} mit dem von 6,8-Dimethyl-2,4,7-trioxo-hexahydropteridin übereinstimmt⁵³⁾).

Im sauren Medium überwiegt die Intensität der Lactam-Fluoreszenz die der Lactim-Fluoreszenz bei weitem, obwohl diese durch das OH-Gruppen enthaltende Lösungsmittel aktiviert wird und obwohl die p_K -Werte in S_0 und S_1 annähernd gleich sind, da sich die langwelligen Absorptionsbanden nicht wesentlich unterscheiden. Das Tautomeriegleichgewicht liegt also in S_1 stärker auf der Seite der Lactam-Form als in S_0 . Die größere Stokesche Rotverschiebung der Lactam-Fluoreszenz gegenüber der Lactim-Fluoreszenz beruht auf den stark polaren Mesomeriestrukturen, die ähnlich wie bei den bisher besprochenen Merocyaninen auch bei Amid in S_1 stärker beteiligt sind als in S_0 .

Energiewanderung. Schluß

Neben den bisher besprochenen Desaktivierungsmechanismen gibt es noch einen weiteren, nämlich die Energiewanderung. Die Molekeln eines Systems sind durch ihr Strahlungsfeld miteinander gekoppelt. Dadurch kann die Anregungsenergie auch ohne Emissions- und Absorptionsprozesse von einer Molekel zur anderen gelangen, und zwar über Entfernungen bis etwa $10\text{ m}\mu$, wenn sich die Fluoreszenzbande und eine intensive langwellige Absorptionsbande der beteiligten Molekeln hinreichend stark überlappen⁵⁴⁾.

Neuere zusammenfassende Arbeiten über allgemeine photochemische Reaktionen siehe⁵⁵⁻⁶⁰⁾. Über die Probleme und Methoden bei der Messung und Darstellung von Fluoreszenzspektren siehe⁴⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Th. Förster für wertvolle Diskussionen, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für großzügige Beihilfen.

Eingegangen am 28. August 1961 [A 160]

- ⁵³⁾ Über die Mesomerie und Tautomerie der 7-Hydroxy-lumazine wurde auf dem XVII. IUPAC-Kongreß, München 1959, vorgebracht und wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.
⁵⁴⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. 64, 157 [1960]; Discuss. Faraday Soc. 27, 7 [1959].
⁵⁵⁾ G. O. Schenck, Angew. Chem. 64, 12 [1952], Dechema-Monographie 24, 105 [1955].
⁵⁶⁾ J. P. Simons, Quart. Rev. [chem. Soc., London] 13, 3 [1959].
⁵⁷⁾ R. M. Hochstrasser u. G. B. Porter, ibid. 14, 146 [1960].
⁵⁸⁾ E. J. Boven u. F. Wokes: Fluorescence of Solutions. Longmans, Green & Co., London 1953.
⁵⁹⁾ C. Ellis, A. A. Wells u. F. F. Heyroth: The Chemical Action of UV Rays. Reinhold Publ., New York 1941.
⁶⁰⁾ P. Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence. Interscience Publ., New York 1949.

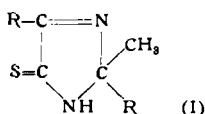
Zuschriften

Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) aus Methylketonen, Schwefel und Ammoniak

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. ASINGER,
Dipl.-Chem. F. HAAFF, Dipl.-Chem. H. MEISEL
und Dipl.-Chem. G. BAUMGARTE

Institut für Chemische Technologie der T. H. Aachen

Die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Ketone führt zu Thiazolinen- Δ^3 ¹⁾. Bei eingehendem Studium dieser Synthese wurde eine neue Stoffklasse gefunden. Setzt man Methylketone (z. B. Acetophenon oder Pinakolin) mit einem Überschuß elementaren Schwefels und Ammoniak um — vorzugsweise in Lösungsmitteln (z. B. Alkoholen) — so bilden sich unter Normaldruck bei Raumtemperatur Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) der Struktur I.



Es handelt sich um gelbe kristalline Verbindungen, in denen sich der Schwefel durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton leicht und mit guten Ausbeuten gegen Sauerstoff austauschen läßt. Die Struktur konnte durch eine weitere Synthese für I sichergestellt werden. Sie besteht in der Umsetzung von Aldehydcyanhydrinen mit Oxoverbindungen und Ammoniumhydrogensulfid und anschließender Dehydrierung der erhaltenen Imidazolidin-thione-(5) z. B. mit Schwefel in Dimethylformamid als Lösungsmittel.

Eine weitere Syntheseroute für Verbindungen des Typs I besteht in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ketonen auf α -Aminonitrile, die sich von Aldehyden ableiten, und Dehydrierung der Reaktionsprodukte mit Schwefel.

Eingegangen am 14. Juni 1961 [Z 148]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ F. Asinger u. M. Thiel, Angew. Chem. 70, 667 [1958].