

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)-

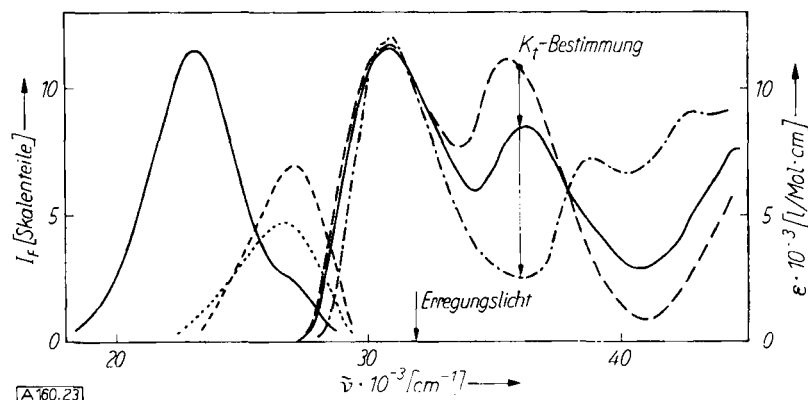
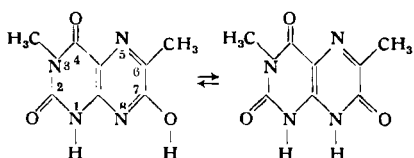


Abb. 23. Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von 3,6-Dimethyl-7-hydroxy-2,4-dioxotetrahydropteridin $5 \cdot 10^{-5}$ m: Tautomerie des Neutramoleküls. — in H_2O , $p_H = 3,0$ (Fluoreszenz) bzw. $0,1$ n H_2SO_4 (Absorption), $0,1$ n HCl in Äthanol, — — — Tetrahydrofuran (in diesen beiden Lösungsmitteln sind die Absorptionsspektren nicht zu unterscheiden). — — — 6,8-Dimethyl-2,4,7-trioxo-hexahydropteridin in H_2O , $p_H = 2,0$ (Neutramolekül). 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



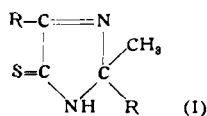
Zuschriften

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.



36000 cm^{-1} mit dem von 6,8-Dimethyl-2,4,7-trioxohexahydropteridin übereinstimmt ⁵³⁾).

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 Amidinen 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 m μ , wenn sich die Fluoreszenzbande und eine intensive langwellige Absorptionsbande der beteiligten Molekeln hinreichend stark überlappen ⁵⁴⁾.

Neuere zusammenfassende Arbeiten über allgemeine photochemische Reaktionen siehe ⁵⁵⁻⁶⁰⁾. Über die Probleme und Methoden bei der Messung und Darstellung von Fluoreszenzspektren siehe ⁴⁾.

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, vorgelesen 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.

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].