

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

102. Jahrg. Nr. 10

S. 3241 – 3616

Karl-Dietrich Gundermann und Dietmar Schedlitzki*)

Konstitution und Chemilumineszenz, III¹⁾

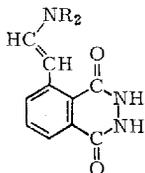
3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydrazide

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Clausthal

(Eingegangen am 8. April 1969)

3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydrazide **1** werden, ausgehend von 3-Methyl-phthalsäure-dimethylester, über 3-[2-Oxo-äthyl]-phthalhydrazid synthetisiert. Sie sind Vinyloge der sterische Resonanzhinderung aufweisenden 3-Dialkylamino-phthalhydrazide und übertreffen letztere hinsichtlich der Chemilumineszenz bei der alkalischen Oxydation, erreichen jedoch das Luminol (3-Amino-phthalhydrazid) bei weitem nicht, vermutlich wegen ihrer leichten Hydrolysierbarkeit.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war darauf hingewiesen worden, daß es mittels des Vinylogieprinzips möglich sein sollte, die chemilumineszenzfördernde Wirkung von Dialkylaminogruppen in die 3-Stellung des Phthalhydrazid-Restes zu lenken, wie dies bei 3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydraziden vom Typ **1** zu erwarten ist.



1a: R = (CH₃)₂CH-

b: R = CH₃CH₂CH-
 |
 CH₃

c: R = H₃C-[CH₂]₃-CH₂-

d: R = *c*-C₆H₁₁

Die „Zwischenschaltung“ einer Vinylgruppe ist notwendig, um die bei 3-Dialkylamino-phthalhydraziden und natürlich auch bei den entsprechenden Phthalsäure-Dianionen als den sehr wahrscheinlich emittierenden Teilchen auftretende sterische Resonanzhinderung²⁾ zu überwinden.

*) Teil der Diplomarb. D. Schedlitzki, Techn. Univ. Clausthal 1968.

¹⁾ II. Mittel.: K.-D. Gundermann, W. Horstmann und G. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **684**, 127 (1965).

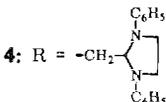
²⁾ K.-D. Gundermann und M. Drawert, Chem. Ber. **95**, 2018 (1962).

Die Verbindungen vom Typ 1 konnten jetzt wie folgt dargestellt werden: Der aus 3-Methyl-phthalsäure-dimethylester mit *N*-Brom-succinimid in guter Ausbeute darstellbare 3-Brommethyl-phthalsäure-dimethylester (**2**) liefert als reaktives Benzylbromid mit Natriumcyanid in Diäthylenglykol bereits bei 40–50° den Cyanmethylester **3** in bis zu 75proz. Ausbeute. Andere Substitutionsbedingungen führten nicht oder nur mit sehr schlechter Ausbeute zu **3**. Bei der Destillation geht **2** unter Abspaltung von Methylbromid in 7-Methoxycarbonyl-phthalid über.

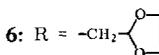


2: R = CH₂Br

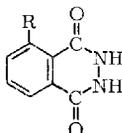
3: R = CH₂CN



5: R = CH₂CHO



Für die Überführung der Nitrilgruppe von **3** in die Aldehydgruppe zu **5** erwies sich das Verfahren von *Plieninger* und *Mitarbb.*³⁾, die katalytische Reduktion mit Raney-Nickel in Gegenwart von 1,2-Dianilino-äthan, als sehr geeignet: in ca. 50proz. Ausbeute erhielt man zunächst 1,3-Diphenyl-2-[2,3-bis-methoxycarbonyl-benzyl]-tetrahydroimidazol (**4**), das mit Salzsäure glatt den 3-[2-Oxo-äthyl]-phthalsäure-dimethylester (**5**) lieferte. Es erschien zweckmäßig, die Umwandlung des substit. Phthalsäureesters in das cyclische Hydrazid vor dem Aufbau der Enamingruppierung von **1** vorzunehmen, um eventuelle nucleophile Substitution der Dialkylaminogruppe durch Hydrazin zu vermeiden. Daher wurde die Aldehydgruppe in **5** durch Acetalisierung mit Äthylenglykol zum Dioxolanderivat **6** geschützt und dieses mit Hydrazin zum Hydrazid **7** umgesetzt.



7: R =

8: R = CH₂CHO

Die Hydrolyse des 1,3-Dioxolanringes von **7** zum 3-[2-Oxo-äthyl]-phthalhydrazid (**8**) gelang in bis zu 75proz. Ausbeute mittels 0,5*n* H₂SO₄ in DMSO.

Aus **8** erhielt man schließlich mit verschiedenen sek. Aminen in üblicher Weise^{4,5)} die gewünschten 3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydrazide **1a–d** in 40–60proz. Ausbeute.

Die Umsetzung von **8** mit Diäthylamin und mit Pyrrolidin führte nicht zu definierten Verbindungen vom Typ 1. Ebenso brachten Versuche keinen Erfolg, die Synthese der 3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydrazide dadurch zu vereinfachen, daß z.B. **8** direkt aus **4** dargestellt wurde.

1a–d sind gelbe, zum Unterschied von den meisten anderen Phthalhydraziden in Methanol, Aceton und Benzol relativ gut lösliche Verbindungen. In wäßrig-alkalischer, ca. 45 Vol.-% Dimethylsulfoxid enthaltender Lösung fluoreszieren sie grüngelb; in einem um ca. 25 nm nach kürzeren Wellenlängen verschobenen Spektralbereich

³⁾ *H. Plieninger* und *G. Werst*, Chem. Ber. **88**, 1956 (1955); *H. Plieninger* und *B. Kiefer*, ebenda **90**, 617 (1957).

⁴⁾ *M. E. Herr* und *F. W. Heyl*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3627 (1952).

⁵⁾ *J. Szmuszkowicz*, Advances org. Chem. **4**, 1 (1963).

liegt ihre Chemilumineszenz bei der häminkatalysierten Oxydation der alkalischen Lösungen mit Wasserstoffperoxid. Die Lösungen von **1a–d** fluoreszieren nach Beendigung der Chemilumineszenz bei ca. 505 nm. Es tritt also eine analoge Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zum Chemilumineszenzmaximum auf wie bei den 7-Dialkylamino-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-hydraziden¹⁾, so daß auch hier anzunehmen ist, daß die emittierende Spezies bei der Chemilumineszenz von **1a–d** die diesen Hydraziden zugrunde liegenden Dicarbonsäure-Dianionen sind.

Intensität und Dauer der Chemilumineszenz von **1a–d** sind in wäßriger Lösung sehr gering; sie liegen hier noch unter der des sterisch resonanzbehinderten 3-Dimethylamino-phthalhydrazids²⁾, für das Lichtmengen von weniger als 1% von der des Luminols ermittelt wurden.

Wurde dagegen die Chemilumineszenzreaktion in ca. 45 Vol.-% Dimethylsulfoxid enthaltenden wäßrig-alkalischen Lösungen durchgeführt, so ergab sich eine beträchtliche Steigerung der Lichtemission (vgl. Tab.), erreichte jedoch das Luminol bei weitem nicht.

Fluoreszenz und Chemilumineszenz der 3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydrazide **1a–d** und von 3-Dimethylamino-phthalhydrazid

Hydrazid	Fluoreszenz λ_{\max} (nm)	Chemilumineszenz λ_{\max} (nm)	relative Emission (Luminol = 1)*)
1a	525	495	0.07
1b	525	495	0.35
1c	520	495	0.20
1d	520	495	0.10
3-Dimethylamino-phthalhydrazid	435	—	0.008

*) Unter jeweils optimalen Reaktionsbedingungen. Einzelheiten vgl. Versuchsteil.

Bemerkenswert ist, daß dieser „DMSO-Effekt“ beim Luminol, beim 3-Dimethylamino-phthalhydrazid oder bei den 7-Dialkylamino-naphthalindicarbonsäure-hydraziden nicht auftritt – bei diesen führt im Gegenteil schon der Zusatz geringer DMSO-Mengen zum wäßrig-alkalischen H₂O₂-Häm-Oxydationssystem zu einer sehr starken Verminderung der Chemilumineszenz-Lichtmenge. Daher sind die in der Tab. aufgeführten Werte der Chemilumineszenz-Emission für Luminol und für 3-Dimethylamino-phthalhydrazid ohne DMSO-Zusatz ermittelt.

Dagegen wurde der positive DMSO-Effekt bei 4'-Dialkylamino-stilben-dicarbonsäure-(2.3)-hydraziden⁶⁾ sowie bei 4'-Dialkylamino-biphenyl-dicarbonsäure-(2.3)-hydraziden⁷⁾ beobachtet. Untersuchungen über die Ursache dieses Phänomens sind im Gange; offensichtlich liegt ein auf bestimmte Molekülformen beschränkter spezieller Solvatisierungseffekt vor. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß ein ausgeprägtes Maximum der Abhängigkeit der Lichtemission von dem DMSO-Gehalt bei 40–45% DMSO liegt; bei niedrigeren und höheren DMSO-Konzentrationen

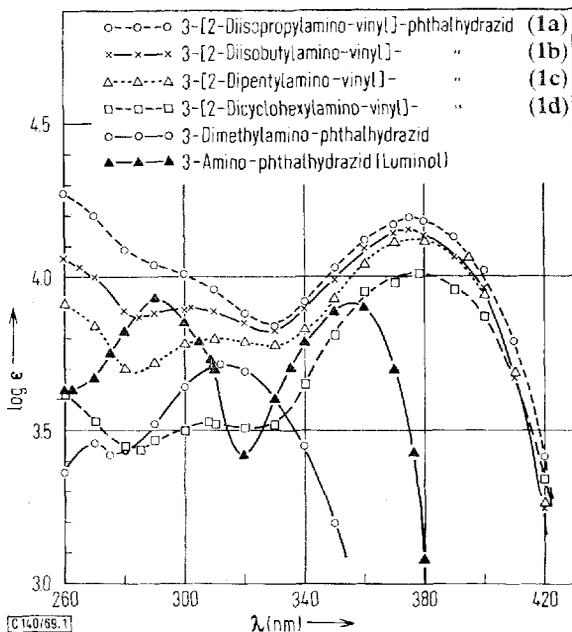
6) K.-D. Gundermann, Angew. Chem. **77**, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 566 (1965).

7) H. Spengler, Diplomarb., Techn. Univ. Clausthal 1968.

sinkt die Lichtemission stark ab. Nach *White* und Mitarbb.⁸⁾ liefert das System Hydrazid-DMSO-Base-Sauerstoff bei der Chemilumineszenz des Luminols und verwandter Verbindungen höhere Lichtausbeuten als wäßrige Oxydationssysteme ohne spezielle Katalysatoren. Außerdem tritt beim Luminol eine Rotverschiebung des Maximums der Chemilumineszenz von 425 nm in wäßriger nach 485 nm in DMSO-Lösung ein.

1a–d chemilumineszieren dagegen in wasserfreiem DMSO mit Kalium-tert.-butylat als Base und Sauerstoff als Oxydationsmittel so schwach, daß wir die Chemilumineszenzspektren bisher nicht messen konnten; visuell erscheint die Emission in diesem System im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Luminol nach kürzeren Wellenlängen verschoben (grünliche Chemilumineszenz in wäßrigem, blaue Chemilumineszenz in wasserfreiem DMSO).

Linearität zwischen Lichtausbeute und Hydrazidkonzentration ist bei **1a–d** nur im Bereich bis etwa 2×10^{-3} Mol Hydrazid gegeben; bei höheren Konzentrationen erfolgt merkliche Selbstlöschung. Die optimale Natriumhydroxidkonzentration liegt um 1.0 Mol/l. Die leichte Hydrolysierbarkeit der Enamingruppierung in **1a–d** ist anscheinend die Ursache dafür, daß Lösungen geringerer Natronlaugekonzentration als 1*n* sich rasch zersetzen. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Hydrolyse von **1a–d** zunächst zum 3-[2-Oxo-äthyl]-phthalhydrazid (**8**) führt; dieses ist – ebenso wie 3-Methyl-phthalhydrazid – nicht chemilumineszenzfähig.



UV-Spektren von 3-[2-Dialkylamino-vinyl]-phthalhydraziden **1a–d**, 3-Amino- (Luminol) und 3-Dimethylamino-phthalhydrazid (in Tetrahydrofuran)

⁸⁾ *E. H. White* und *M. M. Bursey*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 941 (1964); *J. org. Chemistry* **31**, 1912 (1966); *E. H. White* in *W. D. Mc Elroy* und *B. Glass*, *A Symposium on Light and Life*, S. 183, The Johns Hopkins Press, Baltimore 1961.

Die leichte Hydrolysierbarkeit von Verbindungen des Typs **1** dürfte auch die Ursache dafür sein, daß ihre Chemilumineszenz zwar — wie die Tab. zeigt — die des 3-Dimethylamino-phthalhydrazids erheblich übertrifft, jedoch nur — bei **1b** — maximal etwa $\frac{1}{3}$ von der des Luminols erreicht.

Die NMR-Spektren zeigen mit einer Kopplungskonstanten von 14.5 Hz für die Vinylprotonen, daß bei **1a–d** die Dialkylaminogruppe und der (substituierte) Phenylrest *trans*-Stellung einnehmen. Es liegt somit keine sterische Behinderung für die Wirkung des +M-Effektes der Dialkylaminogruppe über die Vinylgruppe auf die 3-Stellung des Phthalsäure-Restes vor. Dies wird erhärtet durch die UV-Spektren von **1a–d** (Abbild.), die — im Gegensatz zum sterisch behinderten 3-Dimethylamino-phthalhydrazid — im Typ dem des Luminols ähneln, wobei besonders das intensive Maximum bei 376 nm auffällt.

Herrn Dr. *H. F. Eicke* danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen bei den Fluoreszenz- und Chemilumineszenzmessungen.

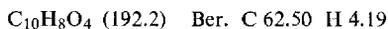
Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

*3-Brommethyl-phthalsäure-dimethylester (2)*⁹⁾: Zur Lösung von 100 g *3-Methyl-phthalsäure-dimethylester*¹⁰⁾ in 400 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden 96 g *N-Brom-succinimid* und eine Spatelspitze *Azo-bis-isobutyronitril* gegeben. Die Mischung wird unter Rühren ca. 2 Stdn. zum Rückfluß erwärmt, wobei man mehrmals noch etwas *Azo-bis-isobutyronitril* (insgesamt 0.3 g) zusetzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 80 ccm Äther gelöst, aus dem beim Abkühlen mit Eis 88–97 g **2** auskristallisieren (64–70%), Schmp. 65° (aus Äther).



7-Methoxycarbonyl-phthalid: 1.68 g **2** werden bei 20 Torr 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Der Rückstand liefert beim Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 0.84 g (75%) *Phthalid*, Schmp. 100°.



IR (KBr): C=O 1760 und 1725/cm.

3-Cyanmethyl-phthalsäure-dimethylester (3): Zu einer Suspension von 86.1 g **2** in 140 ccm wasserfreiem Diäthylenglykol gibt man bei 35° unter Rühren innerhalb von 10 Min. portionsweise 16.2 g trockenes *Natriumcyanid*. Nach 5–10 Min. erwärmt sich das Gemisch; durch intensives Rühren und Außenkühlung hält man die Temp. bei 45–50°. Nach Abklingen der Reaktion erwärmt man noch 2 Stdn. auf 45–50°, nimmt mit 150 ccm Wasser und 150 ccm Chloroform auf, trennt nach kräftigem Durchmischen die Chloroformlösung ab und extrahiert

⁹⁾ Gegenüber der Diplomarbeit *G. Wellhausen*, Univ. Münster 1964, verbesserte Vorschrift.

¹⁰⁾ *D. Craig*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1006 (1943); die Dehydrierung des 3-Methyl-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrids erfolgt am besten mit Brom/Eisessig nach *M. S. Newman* und *C. D. Mc Cleary*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1542 (1941).

¹¹⁾ Die Br-Bestimmung erfolgte durch Lösen von **2** in heißer *n* NaOH und Titrieren des freigesetzten Bromids. Aufschluß mit Natriumperoxid in der *Wurtzschmitt*-Bombe führt offenbar wegen leichter Methylbromid-Abspaltung aus **2** zu niedrigen Werten.

die wäbr. Phase noch dreimal mit je 50 ccm Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand liefert aus Methanol unter Zusatz von wenig Wasser 47–52 g (67–75%) **3**, Schmp. 82°.

$C_{12}H_{11}NO_4$ (233.2) Ber. C 61.81 H 4.75 N 6.01 Gef. C 61.62 H 4.84 N 6.14

IR (KBr): CN 2250, C=O 1725/cm.

1,3-Diphenyl-2-[2,3-bis-methoxycarbonyl-benzyl]-tetrahydroimidazol (4): Ein Gemisch aus 42 g **3**, 46 g *1,2-Dianilino-äthan*, 200 ccm Methanol, 20 ccm *Eisessig* und ca. 25 g *Raney-Nickel* (aus 50 g Nickel-Aluminiumlegierung 50 : 50 nach l.c.¹²⁾ wird in einer Schüttelbirne bei Raumtemp. derart hydriert, daß der *Wasserstoff*-Verbrauch 20 ccm/Min. beträgt. Nach Aufnahme von 4500–4800 ccm *Wasserstoff* bricht man ab, dekantiert nach 3 Stdn. und extrahiert das Ungelöste 5 mal mit je 60 ccm heißem Benzol. Der Rückstand der i. Vak. eingedampften Methanollösung wird in den vereinigten Benzolextrakten (ggf. unter Zusatz von weiterem Benzol) gelöst, die Benzollösung mit Wasser gewaschen, filtriert, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus 10 ccm Aceton + 60 ccm Methanol umkristallisiert. Ausb. 35–39 g (45–50%), Schmp. 162° (aus Aceton/Methanol 1 : 5).

$C_{26}H_{26}N_2O_4$ (430.5) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51

Gef. C 73.47 H 6.42 N 6.71 Mol.-Gew. 430 (osmometr. in Aceton)

3-[2-Oxo-äthyl]-phthalsäure-dimethylester (5): Eine Lösung von 25.8 g **4** in 600 ccm Chloroform wird mit 200 ccm 19proz. *Salzsäure* 3–5 Min. im Scheidetrichter geschüttelt. Das sich sofort abscheidende *1,2-Dianilino-äthan-dihydrochlorid* wird möglichst rasch abgelaugt, die Chloroformlösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. unter Stickstoff eingeeengt. Ausb. 12.0–12.7 g (85–90%), Sdp._{0.2} 133–135°, n_D^{20} 1.5283.

$C_{12}H_{12}O_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 61.20 H 5.33

3-[1,3-Dioxolanyl-(2)-methyl]-phthalsäure-dimethylester (6): 12.3 g **5** und 4.0 g *Äthylenglykol* werden in 100 ccm wasserfreiem Benzol unter Zusatz einiger Kristalle *p-Toluolsulfonsäure* 3 Stdn. rückfließend erhitzt. Dem rückfließenden Benzol wird das Wasser mit Silicagel in einem Spezialaufsatz entzogen. Der nach Waschen der Benzollösung mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand liefert aus Äther/Petroläther 11.7–12.3 g (80–85%) **6**, Schmp. 58–60°.

$C_{14}H_{16}O_6$ (280.3) Ber. C 59.99 H 5.76 Gef. C 60.08 H 5.75

3-[1,3-Dioxolanyl-(2)-methyl]-phthalhydrazid (7): Ein Gemisch aus 11.6 g **6**, 40 ccm 80proz. *Hydrazinhydrat*-Lösung und 40 ccm Methanol wird 5 Stdn. rückfließend erhitzt. Danach verdünnt man mit Wasser auf das doppelte Volumen und säuert mit verd. *Essigsäure* auf pH 6 an, wobei **7** auskristallisiert: Aus Dimethylformamid/Benzol 8.2 g (80%), Schmp. 211° (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_2O_4$ (248.3) Ber. C 58.06 H 4.87 N 11.29 Gef. C 59.44 H 5.04 N 10.93

3-[2-Oxo-äthyl]-phthalhydrazid (8): 7.0 g **7** werden unter Stickstoff in 25 ccm warmem Dimethylsulfoxid gelöst. Hierzu läßt man unter Rühren bei 80° (Bad) im Laufe von 10 Min. 65 ccm 0.5*n* H_2SO_4 tropfen. Dabei scheidet sich ein Teil des Hydrazids **7** zunächst wieder ab. Man rührt 90 Min. bei 80° weiter; nach 20–30 Min. beginnt **8** auszukristallisieren. Nach Abkühlen auf 0° wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; aus Benzol/Dimethylsulfoxid 3.8–4.4 g (65–75%) **8**, Schmp. über 300° (Zers.).

$C_{10}H_8N_2O_3$ (204.2) Ber. C 58.83 H 3.95 N 13.72 Gef. C 59.00 H 4.03 N 14.19

¹²⁾ H. Adkins und L. Richards, Org. Syntheses **21**, 15 (1941).

3-[2-Dipentylamino-vinyl]-phthalhydrazid (**1c**): 0.80 g **8** werden unter Stickstoff in 3 ccm warmem Dimethylsulfoxid gelöst. Hierzu tropft man eine Lösung von 3 ccm *Dipentylamin* in 60 ccm wasser- und thiophenfreiem Benzol so, daß das Reaktionsgemisch homogen bleibt. Unter Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes wird 4 Std. rückfließend erhitzt; das rückfließende Benzol trocknet man über Silicagel. Man filtriert und engt i. Vak., dann i. Ölpumpenvak. ein. Der Rückstand wird mehrmals mit absol. Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.50—0.70 g (38—55%); Schmp. 150° (Zers.). Gelbe Kristalle, löslich in Methanol, Aceton und Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

$C_{20}H_{29}N_3O_2$ (343.5) Ber. C 69.94 H 8.51 N 12.23 Gef. C 69.13 H 8.45 N 12.61

3-[2-Diisopropylamino-vinyl]-phthalhydrazid (**1a**): Aus 0.80 g **8**, 20 ccm *Diisopropylamin* in 60 ccm absol. Benzol wie bei **1c**. Ausb. 0.68 g (58%), Schmp. 192° (Zers.).

$C_{16}H_{21}N_3O_2$ (287.4) Ber. C 66.87 H 7.37 Gef. C 66.24 H 7.19

3-[2-Diisobutylamino-vinyl]-phthalhydrazid (**1b**): Aus 0.80 g **8**, 10 ccm *Diisobutylamin* und 60 ccm absol. Benzol wie bei **1c**. Ausb. 0.51 g (41%), Schmp. 195° (Zers.).

$C_{18}H_{25}N_3O_2$ (315.4) Ber. C 68.55 H 7.99 N 13.32 Gef. C 67.89 H 7.93 N 13.54

3-[2-Dicyclohexylamino-vinyl]-phthalhydrazid (**1d**): Aus 0.80 g **8**, 3 ccm *Dicyclohexylamin* und 60 ccm Benzol wie bei **1c**. Ausb. 0.86—1.00 g (60—70%), Schmp. 207° (Zers.).

$C_{22}H_{29}N_3O_2$ (367.5) Ber. C 71.90 H 7.95 N 11.44 Gef. C 71.90 H 7.63 N 11.70

Chemilumineszenz- und Fluoreszenzmessungen: Die Chemilumineszenz- und Fluoreszenzspektren wurden mit dem Beckman DK 2A-Spektrophotometer mit Fluoreszenzzusatz aufgenommen; bei den Chemilumineszenzspektren wählte man die Registriergeschwindigkeit so, daß der das Emissionsmaximum enthaltende Bereich von ca. 150 nm einschließlich Rücklauf in 17 Sek. durchfahren wurde.

Der Ermittlung der Lichtausbeute dienten Vergleichsmessungen mit Luminol als Standard in der bereits beschriebenen^{1,2)} Apparatur (bestehend aus Reaktionsgefäß mit Selen-Sperrschichtphotozelle, Galvanometer und Nachlaufschreiber). Die so ermittelten relativen Lichtmengen wurden entsprechend der spektralen Empfindlichkeit der Selen-Photozelle korrigiert.

Die Chemilumineszenz-Lichtausbeuten und -maxima der Tab. wurden unter folgenden Bedingungen ermittelt:

Luminol und 3-Dimethylamino-phthalhydrazid: Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 0.03 *n* NaOH, $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l Hämin, $1.0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2O_2 .

1a—d: Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, 42 Vol.-% DMSO, 1.0 *n* NaOH, $6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l Hämiu, $1.8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l H_2O_2 .

Die Fluoreszenzmaxima der Tab. wurden mit Lösungen vorstehender Zusammensetzung vor Zugabe von Hämin und H_2O_2 gemessen.