

Darstellung und Eigenschaften sowie Lichtstabilität des Diaminomaleinimids und einiger seiner Derivate

Hans Leismann^a, Gerhard Marzolph^{*)a}, Hans-Dieter Scharf^{*)a} und Massoud Behruzi^b

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen, und

Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen^b
Jägerstr. 17 – 19, D-5100 Aachen

Eingegangen am 19. Oktober 1982

Dichlormaleinimid (**3**) reagiert mit Ammoniak in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Temperatur und Druck zu den Aminomaleinimiden **1** und **4**, 2,3-Dichlormaleinsäurediamid (**6**) und 2,3-Diaminofumarsäurediamid (**2**). Die Konfiguration von **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Reaktivität der Endiamingruppen in **1** ähnelt der eines Amins, während die Enamingruppe in **4** wie ein Amid reagiert. Die UV- und Fluoreszenzspektren von **1**, **4** und den Acylderivaten **13** – **15** entsprechen denen meropolarer Farbstoffe, die Lichtstabilitäten verhalten sich bei Variation des Lösungsmittels umgekehrt proportional zu den Fluoreszenzquantenausbeuten. Photochemischer Abbau und Fluoreszenz zeigen eine Reaktivität-Selektivität-Beziehung bei Variation der Substituenten an der Doppelbindung.

Synthesis, Properties, and Light Fastness of Diaminomaleimide and Some of its Derivatives

Reaction of ammonia with dichloromaleimide (**3**) yields the aminomaleimides **1** and **4**, 2,3-dichloromaleamide (**6**), and 2,3-diaminofumaramide (**2**) depending on solvent, temperature, and pressure. The reactivity of the enamino groups in **1** and **4** are remarkably different, **1** reacts like an amine while **4** resembles an amide. Interpretation of the ultraviolet and fluorescence spectra shows that **1**, **4**, and the acyl derivatives **13** – **15** can be classified as meropolar dyes. Light fastness values and fluorescence yields show a reverse correlation by change of solvent. Photochemical decomposition and fluorescence show a reactivity-selectivity correlation by variation of substituents at the double bond.

Im Gegensatz zu den *o*-Phenylendiaminen sind aliphatische Verbindungen mit dem Strukturelement eines Endiamins – als N-Analoga zu den Endiolen – wenig untersucht¹⁾.

Die Beispiele für aliphatische, primäre Endiamine beschränken sich auf Diaminomaleinsäuredinitril, dessen Chemie gut bekannt ist^{2,4)}, auf Diaminomaleinsäure-dimethylester³⁾, 2-(Acetyl-amino)-2-aminomaleinsäurehydrazid⁴⁾ sowie Diaminofumarsäuredinitril⁵⁾.

Neue Vertreter dieser Substanzklasse sind Diaminomaleinimid (**1**) und 2,3-Diaminofumarsäurediamid (**2**).

Die Aminoimide **1**, **4** und **13** – **15** erwiesen sich im Gegensatz zu den bereits früher untersuchten Halogenderivaten als farbig und bemerkenswert photochemisch inert. Deshalb ergab sich hier

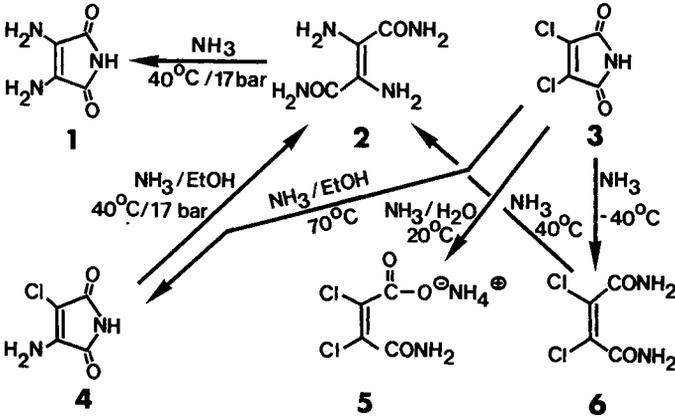
*) Jetzige Adresse: Bayer AG, OC-Forschung I, D-5090 Leverkusen.

neben der Frage nach ihrer Synthese die Möglichkeit, die Beschreibbarkeit von Lichtstabilität durch physikalische Meßwerte anhand einer homologen Reihe zu testen.

1. Zur Reaktion von Dichlormaleininimid mit Ammoniak

Nach *Ciamician*⁶⁾ sowie *Ley* und *Fischer*⁷⁾ entsteht bei der Behandlung von Dichlormaleininimid (3) mit Ammoniak bei erhöhtem Druck im Sinne einer vinyloger Amidierung das gelbe 2-Amino-3-chlormaleininimid (4). Da die Autoren keine genauen Angaben über den Ammoniak-Druck machten, haben wir zunächst den Bedingungsbereich systematisch variiert.

Schema 1



Wir fanden dabei je nach den Versuchsbedingungen neben dem beschriebenen 4 wechselnde Mengen des Diamids der Diaminofumarsäure (2), das beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Isomerisierung und Abspaltung eines mol^s NH₃ in das rote, bisher nicht beschriebene Diaminomaleininimid (1) übergeht.

Die Bildung von 1 läßt sich nun durch Variation von Lösungsmittel, Temperatur und NH₃-Druck optimieren (s. Schema 1 und Abb. 1):

1. In konzentriertem, wäßrigen NH₃ bildet sich aus 3 bei Raumtemperatur zunächst das Ammoniumsalz 5 der Dichlormaleinsäure, wie schon *Ciamician*⁶⁾ berichtet.

2. In flüssigem NH₃ entsteht aus 3 bei -40°C durch Öffnung des Imidringes 2,3-Dichlormaleinsäurediamid (6). Bei Steigerung der Temperatur bildet sich unter doppelter vinyloger Amidierung 2 und daraus bei weiterer Temperatur- und Druckerhöhung 1. Mit dieser Reaktion erhält man 1 mit 60% Ausbeute neben 20% 2. Durch weitere Steigerung der Temperatur oder der Reaktionszeit ist es zwar möglich, 2 vollständig umzusetzen, die Ausbeuten an 1 sinken aber, da tiefrote Nebenprodukte unbekannter Struktur die Reinigung von 1 sehr erschweren.

Das bei -40°C erhaltene 6 ist eine farblose Substanz, die bei 127°C schmilzt. Beim Erhitzen in Wasser spaltet sie NH₃ ab und bildet das Imid 3 zurück.

3. Die Reaktion von 3 in ethanolischem NH₃ ist sehr komplex. In 10proz. NH₃ bildet sich bei 70°C/1 bar unter vinyloger Amidierung 4, ohne daß eine Öffnung des Imidringes stattgefunden hat⁷⁾. Die temperatur- und druckabhängige Zusammensetzung der

Reaktionsprodukte in 50proz. ethanolischem NH_3 ist Abb. 1 zu entnehmen: Bei tiefen Temperaturen findet nur Substitution des ersten Chloratoms statt. Bei mittleren Temperaturen erfolgt die Öffnung des Imidringes und die Substitution des zweiten Chloratoms unter gleichzeitiger *cis-trans*-Isomerisierung zu **2**. Bei weiterer Temperatursteigerung findet man als Hauptprodukt das Imid **1**.

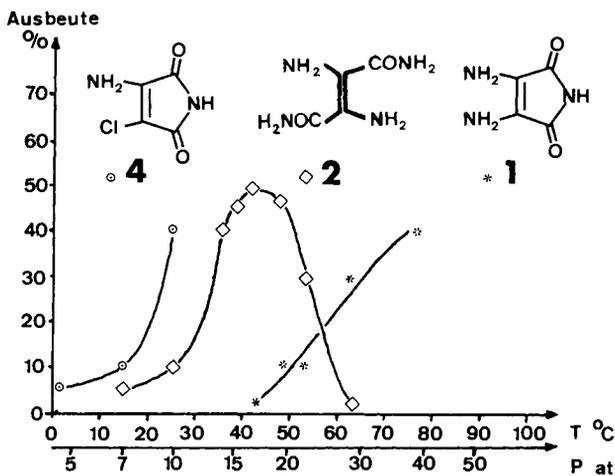
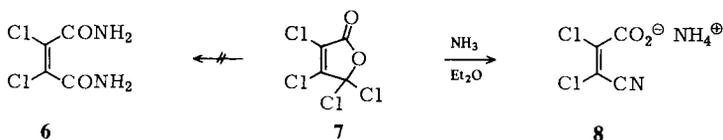


Abb. 1. Zusammensetzung der Reaktionsmischung nach 5 h Reaktionsdauer in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. dem sich einstellenden Dampfdruck. Ansatz: 0.15 mol Dichlormaleinimid (**3**) in 200 ml Ethanol und 200 ml flüssigem Ammoniak
Ausbeute: Präparative Ausbeute, bezogen auf eingesetztes **3**

Gryszkiewicz-Trochimowski et al.⁸⁾ haben versucht, aus dem Dichlormaleinsäuredichlorid **7**⁹⁾ und NH_3 das Diamid **6** darzustellen. Sie beschrieben zwar ein Produkt der gewünschten Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ mit Schmp. $136 - 137^\circ\text{C}$. Wie Bonse und Blank¹⁰⁾ berichteten, handelt es sich bei diesem Produkt aber nicht um **6**, sondern um das Ammoniumsalz **8** der 2,3-Dichlor-3-cyanacrylsäure.

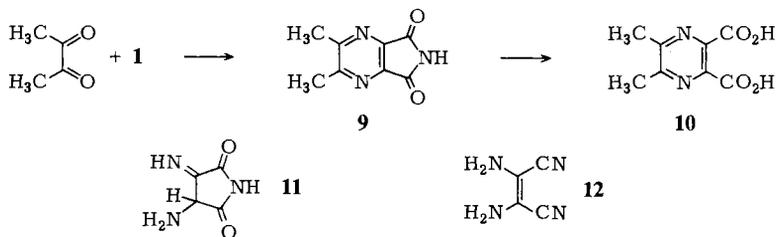


2. Chemische Eigenschaften und Struktur von **1** und **4**

1 ist eine in warmem Wasser gut lösliche Substanz, die in glänzenden ziegelroten Blättchen mit Schmp. 237°C kristallisiert. Die Lösungen in Wasser und Alkoholen sind gelb. **1** besitzt eine Endiamin-Struktur, die durch Reaktion mit 2,3-Butandion zu 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarboximid (**9**) nachgewiesen werden konnte. **9** wurde zu 5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure (**10**) verseift und durch Vergleich mit einem nach der Literatur¹¹⁾ dargestellten Präparat identifiziert.

Das Verhalten von **1** ist außerdem im Einklang mit den spektroskopischen Daten. Das Auftreten von nur zwei Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 1) und die ver-

gleichbare Signallage bei seinem Diformylderivat **14** beweisen die Symmetrie des Moleküls. Das Vorliegen einer α -Aminoimin-Struktur **11** wird dadurch zumindest in Lösung (DMF) ausgeschlossen.



Das IR- und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tab. 2 und exp. Teil) zeigen bis auf die Absorption der Imidgruppe starke Ähnlichkeiten mit den Spektren des Diaminomaleinsäuredinitrils (**12**).

Auch **4** hat die Struktur eines Enamins, denn es konnten C–H-Kopplungen und Signale, wie sie für eine Iminform **11** notwendig wären, weder im $^1\text{H-NMR}$ - noch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Die großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der olefinischen Kohlenstoffatome in **4** sind Ausdruck einer starken Polarisierung der Doppelbindung.

Tab. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in $[\text{D}_6]\text{DMF}$ (δ in ppm relativ zu TMS)

	=C–N	=C–Cl	C=O	NH–CHO
1	119.26		171.4	
3		133.95	164.5	
4	91.06	145.3	168.5 170.5	
14	118.96		167.85	160.63

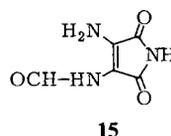
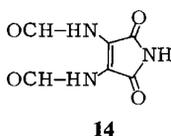
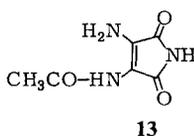
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (δ in ppm)

Verbindung	=C–NH ₂	CONH ₂	OC–NH–CO
1	4.86		9.55
2	4.95	7.4	
3			10.32
4	7.35		10.38
6		7.5	
12	5.05 ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$)		

3. Zur Frage der Basizität der Enaminogruppe in **1** und **4**

1 vereinigt formal eine schwach saure Imidfunktion mit einer basischen Endiaminogruppe in einem Molekül. Faßt man allerdings die Endiaminogruppe als vinyloge Amidfunktion auf, so sollte sie schwächer basisch sein. Eine Entscheidung darüber läßt sich qualitativ aufgrund folgender chemischer Befunde treffen.

Die Acylierung von **1** mit Acetanhydrid in Wasser unter schonenden Bedingungen ergibt 2-(Acetylamino)-3-aminomaleinimid (**13**). Mit Ameisensäure-essigsäure-anhydrid¹²⁾ bildet sich in exothermer Reaktion 2,3-Bis(formylamino)maleinimid (**14**), das durch Kochen in Wasser zu 2-Amino-3-(formylamino)maleinimid (**15**) hydrolysiert wird. Unter den gleichen Bedingungen trat bei **4** weder Acetylierung noch Formylierung der Aminogruppe ein. Die NH₂-Funktion in **4** ist somit der eines Amids bzw. vinylogem Amids ähnlicher, als es die entsprechenden NH₂-Gruppen in **1** sind oder, anders ausgedrückt, die Nucleophilie der NH₂-Gruppen in **1** entspricht den Erwartungen, die man an ein Endiamin stellt. Auch bezüglich seines pK_a-Wertes läßt **1** sich in den Bereich der schwach basischen Amine einordnen: Anilin (4.6)^{12a)} > **1** (2.8) > Amide (≈ 0)^{12a)}.



Dieses Bild wird durch den Grad der Entschirmung der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen bestätigt (Tab. 2). Die Signale der Endiamin-Protonen von **1** und **2** liegen im Bereich der von *Oda et al.*¹³⁾ für das NH-Proton im *N*-Alkyl-2-(alkylamino)-3-chlormaleinimid angegebenen Werte. Die Resonanz der Protonen der Enaminogruppe von **4** entspricht hinsichtlich der chemischen Verschiebung der der Amidgruppen von **2** und **6** und stimmt mit Werten der Literatur überein¹⁴⁾.

4. Röntgenstrukturuntersuchungen von 2,3-Diaminofumarsäurediamid (**2**)

Da die NMR-Daten keine exakte Bestimmung der Konfiguration der Verbindung **2** zulassen (s. Tab. 2), wurde eine röntgenographische Strukturanalyse von **2** durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten an rhombenförmigen (100)-Einkristallplättchen von ca. 0.1 mm Dicke. Die wichtigsten kristallographischen Daten lauten: Raumgruppe *I2/c* (No. 15),

$$a = 11.379(3), b = 6.596(1), c = 8.231(3) \text{ \AA}, \beta = 94.70(2)^\circ$$

$$Z = 8 \times \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{O}, \rho_x = 1.57 \text{ g/cm}^3; \mu = 1.305 \text{ cm}^{-1}$$

Die Projektion der Struktur parallel *c* zeigt hexagonale Metrik und hexagonale Pseudosymmetrie, wie es leicht aus der Weissenbergaufnahme der *hk0*-Ebene zu erkennen ist. Durch die Eigensymmetrie der Moleküle jedoch ist die Kristallstruktur nicht hexagonal.

Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Die isotrope Schwingungsamplitude der H-Atome ist 0.24 Å und somit vergleichbar mit den größten Schwingungsamplituden der übrigen Atome. Die längsten Hauptachsen der Schwingungsellipsoide der C-, O- und N-Atome zeigen nahezu parallel [102], d. h. aus der Ebene der Moleküle heraus (Abb. 2).

Diskussion der Kristallstruktur

Die Moleküle besitzen *trans*-Konfiguration und bestehen aus zwei flachen und zueinander parallelen Atomgruppen A (s. Abb. 3). Die Teilmoleküle bilden Ebenen parallel zu [101] mit einer mittleren Abweichung von 0.04 Å aus dieser Ebene. Die beiden Wasserstoffatome H3 und H4 sind minimal aus dieser Ebene verschoben. Die Projektion der Struktur parallel *b* (Abb. 2) zeigt deutlich, wie gut die Atome eines Teilmoleküls in

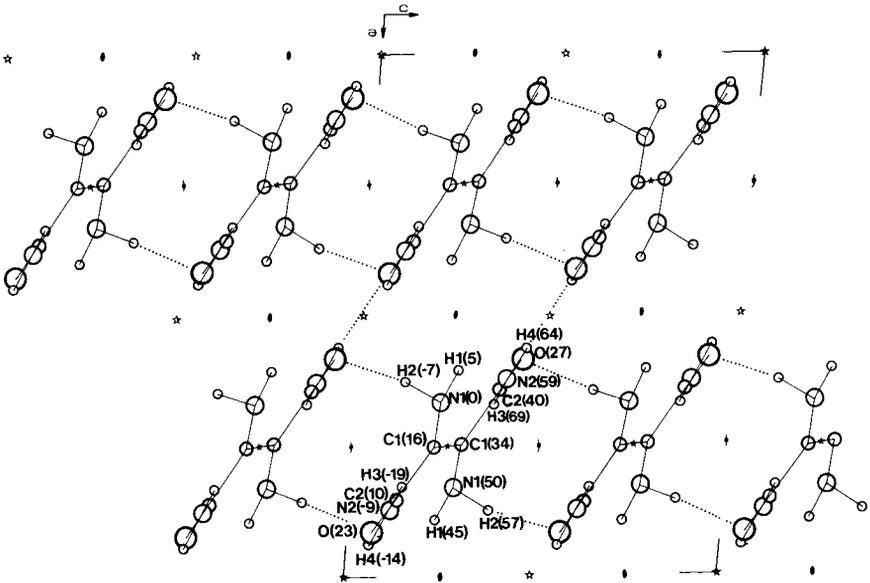


Abb. 2. Projektion der Struktur von 2 parallel zur b -Achse.
Zahlen geben die y -Koordinaten in $1/100$ des b -Wertes an.

* Symmetrie-Zentren in $y = 0$, * Symmetrie-Zentren in $y = 1/4$, H-Brückenbindung

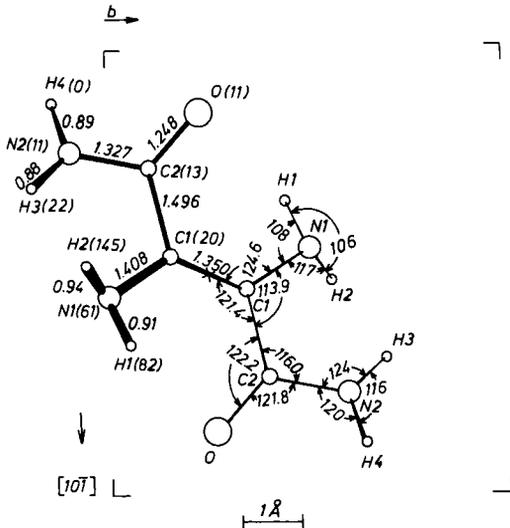


Abb. 3. Projektion der Struktur von 2 parallel $[102]$ auf die (101) -Ebene mit den zugehörigen Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Standardabweichungen der Abstände bzw. Winkel zwischen den schweren Atomen (C, O, N) sind 0.002 Å bzw. 0.1° , zwischen den schweren Atomen und H 0.01 Å bzw. 0.8° und zwischen den H-Atomen 0.03 Å bzw. 1.1° .

Zahlen in () geben die Höhe der Atome in $1/100$ Å an.

x gibt die Lage des Symmetrie-Zentrums in $y = 0$ an.

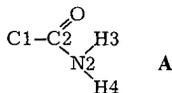
Tab. 3. Lage- und Temperaturparameter (\AA^2) sowie ihre Standardabweichungen (bezogen auf die letzten Dezimalstellen)

Atom	X	Y	Z	U_{11}/B	U_{22}
O1	0.9205(1)	0.2328(2)	0.0631(2)	0.0196(7)	0.0245(7)
N1	0.6722(1)	0.0003(2)	0.7275(2)	0.0234(7)	0.0214(9)
N2	0.6230(1)	0.4054(2)	0.8938(2)	0.0230(7)	0.0225(9)
C1	0.7540(1)	0.1580(3)	0.2151(2)	0.0214(6)	0.0212(9)
C2	0.8571(1)	0.1023(3)	0.1225(2)	0.0247(6)	0.0251(9)
H1	0.893(2)	0.448(3)	0.232(3)	4.0(5)	
H2	0.854(2)	0.434(3)	0.870(3)	4.5(6)	
H3	0.670(2)	0.310(4)	0.863(2)	4.7(6)	
H4	0.559(2)	0.363(3)	0.940(2)	3.5(5)	

Atom	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0.0214(5)	+0.0010(11)	-0.0164(8)	-0.0035(12)
N1	0.0267(5)	+0.0017(11)	-0.0228(8)	-0.0060(12)
N2	0.0238(5)	0.0069(15)	-0.0201(12)	-0.0067(12)
C1	0.0175(5)	-0.0006(15)	-0.0182(8)	-0.0009(12)
C2	0.0197(5)	-0.0043(11)	-0.0211(8)	+0.0037(14)

Die Form der anisotropen Temperaturfaktoren ist: $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*)]$; isotrop $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$.

der Ebene [101] liegen. An die C1-Atome sind weitere NH_2 -Moleküle (als N1-Atom bezeichnet) angeschlossen, die jedoch nicht mehr in der [101]-Ebene liegen.



Die Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 3 gezeigt. Der Abstand zwischen den beiden C1-Atomen, die die beiden flachen Molekülteile miteinander verbinden, ist 1.350 \AA und entspricht praktisch einer C=C-Doppelbindung (1.33 \AA). Der Abstand zwischen C2 und dem Sauerstoffatom mit 1.25 \AA entspricht einem Anteil von ca. 60% C=O-Doppelbindung¹⁵⁾. Der Doppelbindungscharakter von C1=C1 und C2=O steht in Übereinstimmung mit den Infrarot-Untersuchungen (s. exp. Teil). Dagegen liegt zwischen C1 und C2 (1.50 \AA) eine Einfachbindung vor, die durch Konjugation mit weiteren Doppelbindungen¹⁶⁾ etwas verkürzt ist. Einfachbindungs- bzw. einen partiellen Doppelbindungscharakter weisen die Bindungen C1-N1 bzw. C2-N2 auf mit den Bindungslängen von 1.41 bzw. 1.33 \AA .

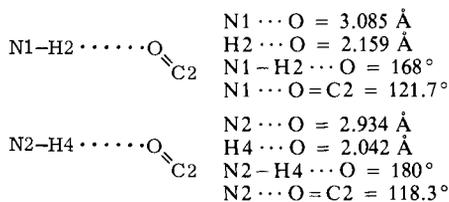
Die Abstände zwischen N und H entsprechen mit ca. 0.9 \AA denen anderer Verbindungen wie z. B. Cytosin, L-Alanin u. a.¹⁷⁾.

Alle Bindungswinkel zwischen C, N- und O-Atomen sind ca. 120° und stimmen ebenfalls gut mit den Literaturdaten überein¹⁸⁾.

Packung der Struktur und intermolekulare Bindung

Sämtliche Moleküle in der Elementarzelle sind symmetrisch äquivalent und werden durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des Typs C=O...H-N zusam-

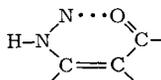
mengehalten (s. Abb. 2). Die Plattchenebene des Kristalls, (100)-Ebene, stimmt mit der Orientierung der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen überein. Die Abstände und Winkel der H-Brückenbindung sind wie folgt:



Die ermittelten Abstände und Winkel stimmen gut mit den folgenden Literaturdaten überein: Die N-H···O-Abstände¹⁹⁾ der D-Form von DL-2-Aminobuttersäure betragen 2.78–2.82 Å; in einer Reihe anderer Verbindungen¹⁷⁾ schwanken die N···O-Abstände zwischen 2.74 und 3.07 Å.

Die Abweichung N1-H2···O von der Linearität stimmt mit den angegebenen Werten für L-Alanin¹⁸⁾ und anderen Strukturen¹⁷⁾ überein. Zu diesen in Widerspruch steht jedoch die N2-H4···O-Bindung mit dem 180°-Winkel, trotz der sehr guten Übereinstimmung der Abstände. Die kleinste beobachtete Abweichung von der Linearität ist 3° (= 177°) (s. Lit.¹⁷⁾). Die Winkel 118 und 122° zwischen N···O=C-Atomen, die durch Bildung von dimeren Assoziaten auftreten, stimmen ebenfalls mit den mittleren Bindungswinkeln in Amidkristallen überein²⁰⁾.

Es ist zu erwarten, daß die im Kristall gefundene *E*-Konfiguration an der C=C-Doppelbindung auch in Lösung erhalten bleibt, da sie dann durch intramolekulare Wasserstoffbrücken des Typs



stabilisiert werden kann²¹⁾.

5. Fluoreszenz und Lichtstabilität der Verbindungen 1, 3, 4, 13–15

Die aminosubstituierten Maleinsäureimide **1**, **4** und **13–15** erwiesen sich im Gegensatz zu den bereits untersuchten dihalogenierten Verbindungen²²⁾ als bemerkenswert lichtstabil: Photoaddukte an Olefine ließen sich weder durch Direktabsorption noch durch Triplettensensibilisatoren erzeugen, photolytische Zersetzung war nur nach längerer Bestrahlungszeit zu beobachten.

Die Lichtstabilität absorbierender Verbindungen hängt sowohl von deren elektronischer Struktur als auch von ihrer molekularen Umgebung ab: intramolekular läßt sich eine Stabilisierung durch Substituenten erreichen, die eine unreaktive Elektronenverteilung im ersten angeregten Zustand bewirken²³⁾ oder den reaktiven angeregten Zustand durch Wasserstoffbrückenbildung löschen^{24–26)}. Intermolekulare Löschung reaktiver Anregungszustände kann durch das Lösungsmittel nach den gleichen Mechanismen^{23,25)} eventuell unter Exciplexbildung^{27,28)} oder durch Transfer der Anregungsenergie auf geeignete Acceptor-moleküle^{29,30)} bewirkt werden.

Während sich das Ausmaß der rein intramolekularen Stabilisierung auf das Absorptions-^{26,31)} und Lumineszenzverhalten^{25,31,32)} befriedigend abbilden läßt und auch die Mechanismen der Lö-

schung durch Energietransfer in vielen Fällen hinreichend geklärt werden konnten^{29,30}), sind bisher wenige Kriterien für den Zusammenhang zwischen Lichtstabilität und spektroskopischen Werten in Lösungsmitteln gefunden worden^{33,34}).

Da die hier untersuchten Imide eine bemerkenswerte Lösungsmittelabhängigkeit von UV-Absorption, Fluoreszenz³⁵) und Lichtstabilität zeigten, schien es interessant, sie unter dem letztgenannten Aspekt vergleichend zu untersuchen.

5.1. UV-Absorption und Fluoreszenz

Im Vergleich zum bereits früher untersuchten Dichlormaleinimid²²) (3) zeigen die Aminoimide 1, 4 und 13–15 neue langwellige UV-Maxima und Fluoreszenz statt Phos-

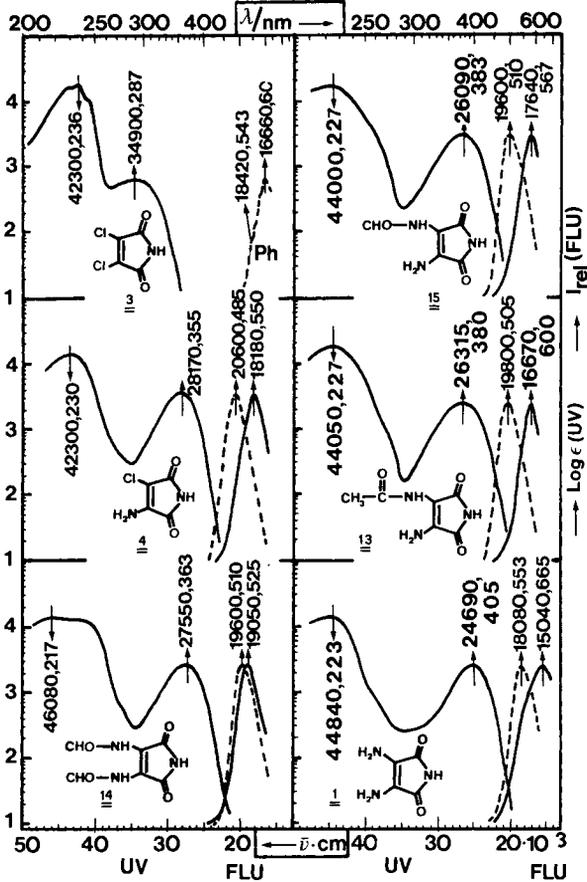


Abb. 4. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen 1, 4 und 13–15 sowie Phosphoreszenzspektrum von 3. Lösungsmittel H_2O (UV)-Spektrum von 1, Ethanol (sonst.)

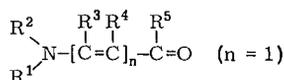
— 298 K UV, Fluoreszenz
 - - - - - 77 K Fluoreszenz
 - - - - - 77 K Phosphoreszenz

Die maximalen Intensitäten der Emissionen wurden jeweils denen der UV-Maxima angeglichen
 Beschriftung der Maxima: $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$, $\lambda(\text{nm})$, $I_{\text{rel}}(\text{FLU}) \triangleq$ relative Intensität der Fluoreszenz
 \sim Zahl der Photonen pro Wellenzahlintervall

phoreszenz (Abb. 4). Das längstwellige Absorptionsmaximum von **3** ist in den Spektren der Aminoimide noch als Schulter bei 270–290 nm vorhanden. Es entspricht einem Übergang, der mit einem Ladungstransfer vom Stickstoff der Imidfunktion auf das Kohlenstoffgerüst verknüpft ist^{22,36)}, während die längstwelligen Übergänge in **1**, **4**, **13**–**15** zusätzlich durch Stickstoffsubstitution an der Doppelbindung hervorgerufen werden.

Die Verbindungen **1**, **4** und **13**–**15** fluoreszieren mit Stokes-Verschiebungen von 8000–10000 cm⁻¹ in Ethanol bei 298 K (Abb. 4). Stokes-Verschiebungen dieser Größenordnung wurden bei intramolekularen Protonenübergängen im S₁-Zustand^{32,37–39)} und bei meropolaren Verbindungen vom Typ Elektronendonator/konjugiertes System/Elektronenacceptor gefunden⁴⁰⁾.

Die hier untersuchten Moleküle entsprechen einem substituierten Merocyanintyp mit einer Carbonyl-Acceptorgruppe^{41,42)}:



Die beobachteten Stokes-Verschiebungen werden durch Änderung des Dipolmoments bei Lichtabsorption⁴⁰⁾, Stabilisierung des angeregten Zustandes durch intramolekulare Relaxation^{28,43,44)} und Relaxation der Solvathülle^{28,43,45)} verursacht. Die hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzmaxima beim Übergang zu 77 K beruht auf einer Hinderung der Umorientierung der Solvathülle^{46,47)}. Die erhaltenen Energiedifferenzen von 500–3000 cm⁻¹ entsprechen etwa dem doppelten Betrag der Stabilisierungsenergie des S₁-Zustandes im Lösungsmittelkäfig⁴⁸⁾.

5.2. Solvatochromie und elektronische Struktur von **1**, **4** und **13**–**15**

Trägt man nach *Lippert*⁴⁰⁾ die lösungsmittelabhängigen Energien der Fluoreszenzmaxima und der längstwelligen UV-Maxima gegeneinander auf (Abb. 5), so ist zu erkennen, daß die Moleküle im elektronisch angeregten Zustand eine stärkere Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zeigen als im Grundzustand, da die Lagen der Fluoreszenzmaxima über einen größeren Energiebereich streuen als die der Absorptionsmaxima.

Während jedoch die Wellenlänge der Fluoreszenz mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels erwartungsgemäß stetig abnimmt, ist das solvatochrome Verhalten der Absorptionsmaxima nicht einheitlich: **4** zeigt positive Solvatochromie; **13**–**15** reagieren nur im schwach polaren Bereich positiv, sonst negativ solvatochrom und **1** zeigt keinerlei Verschiebung.

Das ungewöhnliche solvatochrome Verhalten von **13**–**15** entspricht der von *Förster*⁴⁹⁾ beschriebenen Verschiebung der Elektronenverteilung in Molekülen vom Merocyanintyp (s. Schema 2): Während im unpolaren Lösungsmittel das Molekül bei lokalisierten Doppelbindungen ein kleines Dipolmoment besitzt (Grenzform **a**), sind die Bindungen in mittelpolaren Lösungsmitteln entlang der Kette Donator-Acceptor ausgeglichen⁵⁰⁾ (Form **b**). In mittel- bis hochpolaren Lösungsmitteln herrscht eine mehr zwitterionische Form mit wiederum lokalisierten Doppelbindungen vor (Grenzform **c**)^{50,51)}. Da die Elektronenverteilung im ersten angeregten Zustand der Form **b** entspricht⁵²⁾, kommt es zu einer positiven Solvatochromie in unpolaren bis mittelpolaren Lösungs-

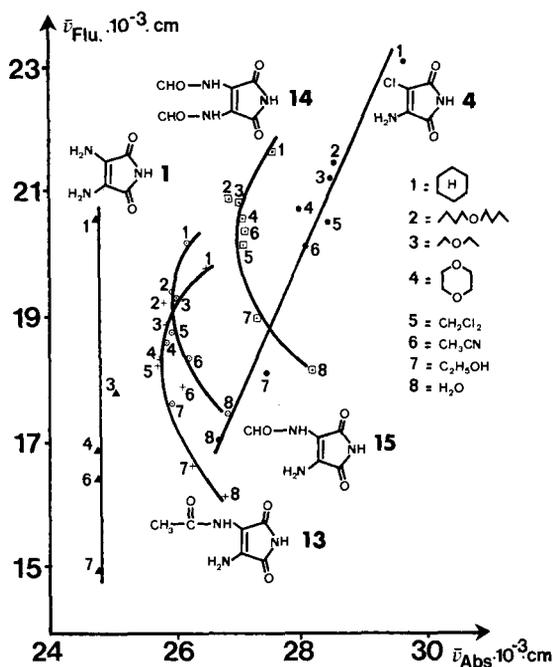
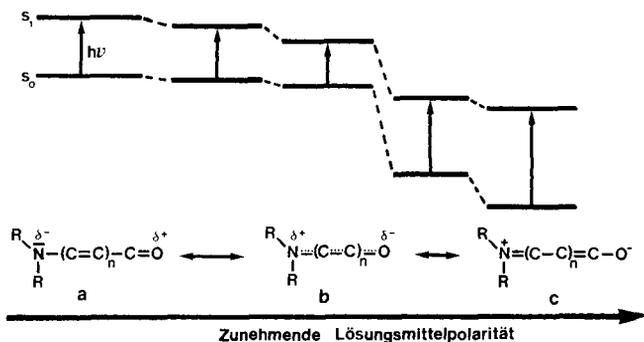


Abb. 5. Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.
 Ordinate: Wellenzahl des Fluoreszenzmaximus
 Abszisse: Wellenzahl des längstwelligsten Absorptionsmaximums
 Die Lagen der Absorptionsmaxima in Cyclohexan wurden wegen Schwerlöslichkeit aus den
 Fluoreszenzanregungsspektren bestimmt

Schema 2. Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Elektronenstruktur des Grundzustandes^{49,50} von 13 – 15 und resultierende Solvatochromie der UV-Absorption. Weitere Erläuterungen s. Text. Grenzformen des Typs $\overset{-\delta}{\text{O}}\text{C}=\overset{+\delta}{\text{N}}\text{C}$ werden vernachlässigt, da sie nur wenig zum S_1 -Zustand beitragen^{34,36}



mitteln und zu einer negativen Solvatochromie in mittel- bis hochpolaren Lösungsmitteln^{41,53,54}; denn im niederpolareren Solvationsbereich hat der S_1 -Zustand ein größeres Dipolmoment als der Grundzustand ($\mu_e > \mu_g$), während polare Lösungsmittel dieses Verhältnis umkehren ($\mu_g > \mu_e$). Derartige Effekte wurden von *Lippert* für Verbindungen mit großer Polarisierbarkeit vorausgesagt⁴⁰.

Das abweichende Verhalten der Verbindungen **1** und **4** (Abb. 5) läßt sich auf stärkere intramolekulare Stabilisierung und somit kleinere Polarisierbarkeit zurückführen: **1** ist aufgrund der symmetrischen Substitution der Doppelbindung stark in der Form **b** (Schema 2) fixiert⁵⁵, während **4** aufgrund der durch das Chloratom stark polarisierten Doppelbindung⁵⁶ ein lösungsmittelunabhängiges kleines Dipolmoment im Grundzustand besitzt und somit in den Bereich **a** fällt.

5.3. Änderung des Dipolmoments bei optischer Anregung

Die im Vergleich zu anderen Farbstoffen⁵⁷ geringen Verschiebungen der UV-Maxima (**1**, **13**–**15**) im verwendeten Lösungsmittelbereich lassen den Schluß zu, daß die untersuchten Moleküle sich nach ihrer elektronischen Struktur in der Nähe des Umkehrpunktes der Solvatochromie ($\mathbf{a} \approx \mathbf{c}$, s. Schema 2) befinden. Dies bedeutet aber nach Abschnitt 5.2, daß ihre Dipolmomente sich bei optischer Anregung nur geringfügig ändern dürften⁴⁰. Um dies zu untersuchen, wurden entsprechend *Lipperts* Theorie^{40,48} die gemessenen Stokes-Verschiebungen über den Lösungsmitteleparameter Δf aufgetragen (Abb. 6).

Die nach *Lippert*⁴⁰ und *Mataga*⁵⁸ anzuwendende Beziehung

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2\Delta f}{hc_0 a^3} (\mu_e - \mu_g)^2 \quad (1)$$

$\bar{\nu}_A$ = Wellenzahl des Absorptionsmaximums

$\bar{\nu}_F$ = Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums

Δf = s. Abb. 6, h = Planksche Konstante

c_0 = Lichtgeschwindigkeit

a = „Wechselwirkungsradius“⁴⁰, Radius der Kugel um Donator- und Acceptorgruppe

μ_e = Dipolmoment im 1. elektronisch angeregten Zustand

μ_g = Dipolmoment im Grundzustand

ist nur für Cyclohexan, Ether, Methylenchlorid und Acetonitril nahezu linear ($r = 0.9 - 0.98$). Kein linearer Zusammenhang besteht bezüglich der Dimroth/Reichardt'schen E_T -Werte⁵⁴, wie er z. B. für Indol gefunden wurde⁵⁹. Die unzureichende Beschreibbarkeit der Meßwerte in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten, dem Brechungsindex und dem E_T -Wert des Lösungsmittels läßt auf eine Überlagerung verschiedener Wechselwirkungen zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittel schließen.

Die lösungsmittelabhängigen Fluoreszenzverschiebungen können durch eine Kombination von intramolekularer Relaxation^{47,60,61}, Umorientierung des Lösungsmittels⁴⁵, Wasserstoffbrückenbildung⁶², Dipolwechselwirkung^{40,48,63,64}, Polarisation⁶⁵, Exciplexbildung mit dem Lösungsmittel^{29,63,66} und Änderung der Franck-Condon-Faktoren^{67,68} verursacht werden.

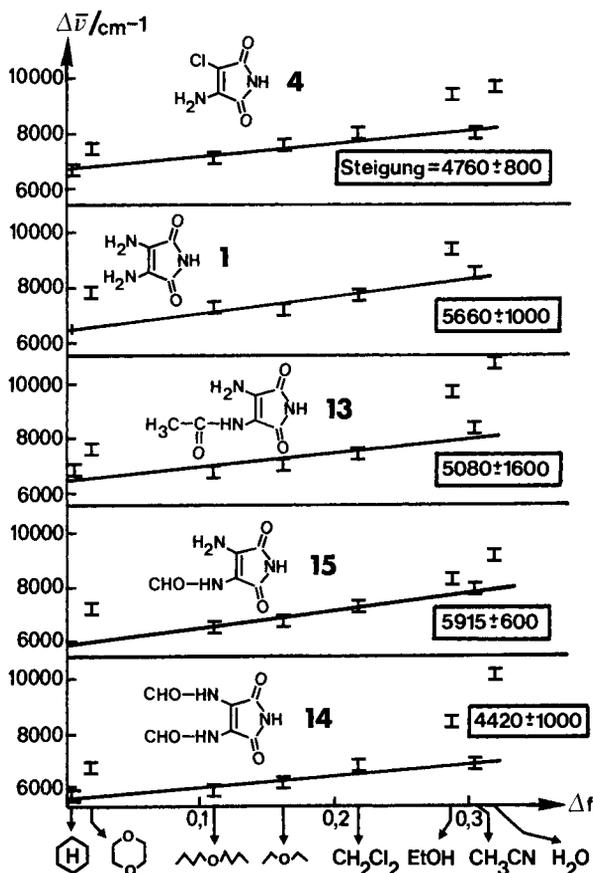


Abb. 6. Abhängigkeit der Stokes-Verschiebung ($\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F$) = $\Delta\bar{\nu}$ von Parameter

$$\Delta f = \frac{D - 1}{2D + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (40,48)$$

D = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex, Steigung [cm^{-1}]

Die Abweichung der Solvatationsmeßwerte in Dioxan wird in vielen Fällen beobachtet^{40,69,70} und kann darauf beruhen, daß nur einer der beiden polaren Sauerstoffatome des Dioxans gegenüber dem stark dipolaren Molekül im S_1 -Zustand wirksam wird⁷¹). Die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung kann auch durch gleichzeitige Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit beiden Sauerstoffatomen des Dioxans aufgrund von dessen „Kronetherstruktur“ beruhen⁷²).

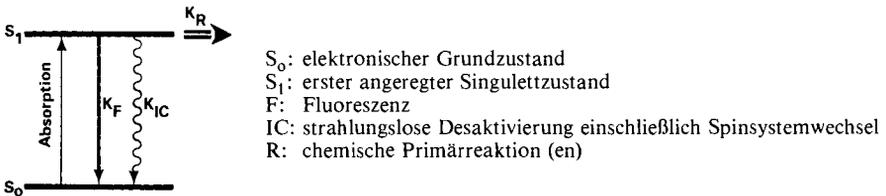
Da aus den oben genannten Gründen der Zusammenhang zwischen Stokes-Verschiebungen und dem Solvatationsparametern Δf mit großen Streuungen behaftet ist (s. Abb. 6), lassen sich die Dipolmoment-Änderungen der untersuchten Verbindungen nach Gl. (1) nur näherungsweise errechnen. Aus Steigungen von 4000–6000 cm^{-1} ergibt sich bei einem Wechselwirkungsradius von 3 Å eine mittlere Dipolmomentände-

rung von 3–4 Debye. Dipolmomentänderungen dieser Größenordnung wurden von *Klessinger* für kleine Merocyanine ($n = 1, 2$) nach PPP berechnet⁵²). Da die in der Literatur vermessenen Systeme ohne Solvatochromieumkehr vergleichsweise hohe Dipolmomentänderungen von 10–25 Debye aufweisen^{40,70,73}), kann man annehmen, daß die hier untersuchten Imide bereits im Grundzustand eine ausgeglichene polymethinähnliche Elektronenverteilung entsprechend **b** (s. Schema 2) in der Nähe des Solvatochromie-Umkehrpunktes haben.

5.4. Fluoreszenz und Photolabilität

Obwohl die Imide **1**, **4** und **13–15** entsprechend dem Vorhergesagten ähnliche elektronische Strukturen haben sollten, zeigen sie starke Unterschiede im Fluoreszenz- und Lichtstabilitätsverhalten in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Substitution. Zur Untersuchung dieser Phänomene wurden Quantenausbeuten und Lebensdauern der Fluoreszenz sowie die Zersetzungsquantenausbeuten bestimmt. Aus den erhaltenen Meßwerten wurden entsprechend Schema 3 die Geschwindigkeitskonstanten von Fluoreszenz, strahlungsloser Desaktivierung und Reaktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Schema 3. Vereinfachtes Jablonski-Termschema zur Verknüpfung von Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten.



$$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_R} : \text{Fluoreszenzlebensdauer}$$

$$\Phi_F = k_F \cdot \tau_{S_1} : \text{Fluoreszenzquantenausbeute}$$

$$\Phi_R = k_R \cdot \tau_{S_1} : \text{Zersetzungsquantenausbeute}$$

$$k_{IC} = 1/\tau_{S_1} - k_F - k_R : \text{Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung}$$

5.4.1. Variation des Lösungsmittels

Bei Variation des Lösungsmittels zeigt sich für **1**, **4** und **13–15**, daß mit steigender Fluoreszenzquantenausbeute auch die Reaktionsquantenausbeute zunimmt. Diese Abhängigkeit ist am stärksten bei **1** und **4** und am schwächsten bei **14** ausgeprägt (Abb. 7).

Kleineren Fluoreszenzquantenausbeuten entsprechen also höhere Lichtstabilitäten bei Variation des Mediums. Das legt den Schluß nahe, daß der Lösungsmittelkäfig mehr oder weniger stark den reaktiven Zustand und damit auch dessen Fluoreszenz löschen kann. Diese Möglichkeit wird aber durch Lebensdauermessungen nur teilweise bestätigt (Abb. 8, Tab. 4): in Ethanol ist die Lichtstabilität für alle Verbindungen am

Tab. 4. Quantenausbeuten und Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung der ersten angeregten Singulettzustände von **1**, **4** und **13** – **15** in verschiedenen Lösungsmitteln. Definitionen entsprechend Schema 3, Nummerierung der Lösungsmittel nach Abb. 5

	$\Phi_F \cdot 10^4$ $\pm 10\%$	τ_{S_1}/ns	$k_R \cdot 10^{-5}/s^{-1}$	$k_F \cdot 10^{-5}/s^{-1}$	$k_{IC} \cdot 10^{-5}/s^{-1}$
			Ethanol (7)		
14	0.68	4.2 ± 0.07	0.162 ± 0.019	238 ± 28	2140 ± 68
4	0.10	0.4 ± 0.02	0.250 ± 0.038	1775 ± 266	23220 ± 1520
15	0.49	2.8 ± 0.3	0.175 ± 0.036	111 ± 23	3460 ± 410
13	0.50	0.18 ± 0.01	2.78 ± 0.43	72.2 ± 11	55480 ± 3100
1	24.9	1.02 ± 0.02	24.41 ± 2.92	9.8	9770 ± 200
			Acetonitril (6)		
14	22.34	20.17 ± 0.17	1.11 ± 0.12	278 ± 30	217 ± 34
4	29.00	10.09 ± 0.1	2.87 ± 0.29	218 ± 22	770 ± 31
15	12.07	2.51 ± 0.03	4.81 ± 0.54	259 ± 29	3720 ± 77
13	12.93	2.14 ± 0.04	6.04 ± 0.72	215 ± 26	4452 ± 114
1	37.4	0.95 ± 0.02	39.37 ± 4.77	96 ± 12	10391 ± 240
			Methylenchlorid (5)		
14	1.89	8.28 ± 0.05	0.228 ± 0.024	374 ± 40	834 ± 47
4	8.92	4.38 ± 0.03	2.04 ± 0.22	274 ± 29	2007 ± 45
15	1.08	1.38 ± 0.03	0.783 ± 0.095	348 ± 42	6900 ± 200
13	0.86	1.20 ± 0.03	0.718 ± 0.090	326 ± 41	8020 ± 260
1	69.7	0.74 ± 0.05	94.2 ± 11.7	203 ± 34	13220 ± 960
			2-Methyltetrahydrofuran (9)		
14	31.9	12.60 ± 0.05	2.53 ± 0.26	286 ± 30	505 ± 33
4	250.9	10.43 ± 0.04	24.06 ± 2.50	259 ± 27	676 ± 33
15	4.57	2.11 ± 0.03	2.17 ± 0.25	223 ± 25	4510 ± 93
13	5.7	1.82 ± 0.015	3.13 ± 0.34	467 ± 51	5020 ± 97
1	192	0.85 ± 0.06	226 ± 39	376 ± 64	11163 ± 933
			Ether (3)		
14	21.6	17.7 ± 0.11	1.22 ± 0.13	215 ± 23	349 ± 27
4	35.6	8.2 ± 0.05	4.3 ± 0.44	268 ± 50	950 ± 55
15	2.32	5.4 ± 0.01	0.430 ± 0.04	92.6 ± 9.4	1759 ± 13
13	3.15	4.43 ± 0.03	0.711 ± 0.08	76.7 ± 8.2	2180 ± 24
1	111.1	3.34 ± 0.03	33.26 ± 3.63	44.9 ± 4.9	2920 ± 35

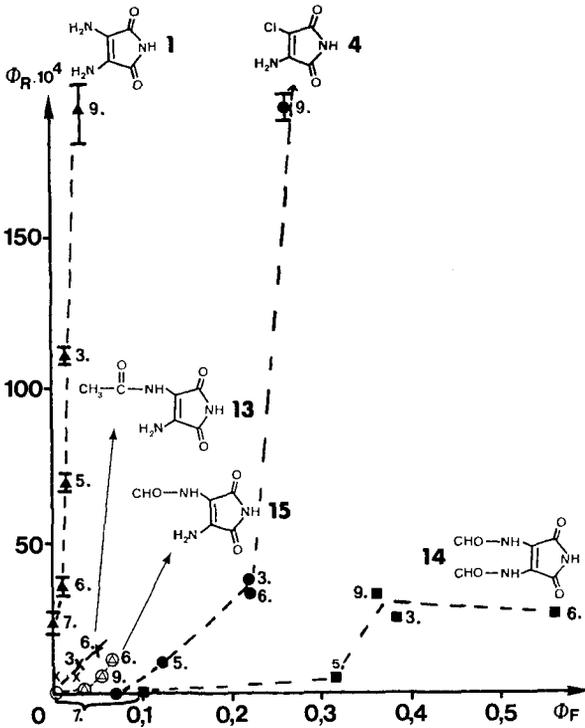


Abb. 7. Relation von Fluoreszenz- und Reaktionsquantenausbeuten bei Variation des Lösungsmittels. Numerierung der Lösungsmittel nach Tab. 4

größten, die Fluoreszenzquantenausbeute minimal und die Fluoreszenzlebensdauer am kleinsten. Dagegen ist aber die Lichtstabilität von 4 in 2-Methyltetrahydrofuran, Acetonitril und Ether stark unterschiedlich (Abb. 7), obwohl das Molekül in allen drei Lösungsmitteln nahezu gleiche S_1 -Lebensdauern aufweist (Abb. 8, Tab. 4).

Es ist also möglich, Lichtstabilitätsänderungen bei Wechsel des Mediums zum Fluoreszenzvermögen zu korrelieren, ohne im einzelnen die Geschwindigkeiten der beteiligten Prozesse berücksichtigen zu müssen. Diese Methode versagt aber bei Wechsel der Substituenten, wie aus Abb. 7 leicht zu erkennen ist.

5.4.2. Variation der Substituenten

Die Variation der Substituenten in 1, 4 und 13–15 kann die Fluoreszenzlebensdauern in etwa gleicher Stärke beeinflussen wie die angewandten Lösungsmittel (Abb. 9, Tab. 4). 1 hat im Vergleich zu den anderen Imiden die kleinste Fluoreszenzlebensdauer und die größte Geschwindigkeitskonstante der Photolyse (Tab. 4). Verwendet man zur Charakterisierung der Elektronendonatoreigenschaften der Amino- und Chlorsubstituenten die Hammett-Konstanten σ_p , so ergeben sich für die untersuchten Imide in den untersuchten Lösungsmitteln außer Acetonitril nicht-lineare

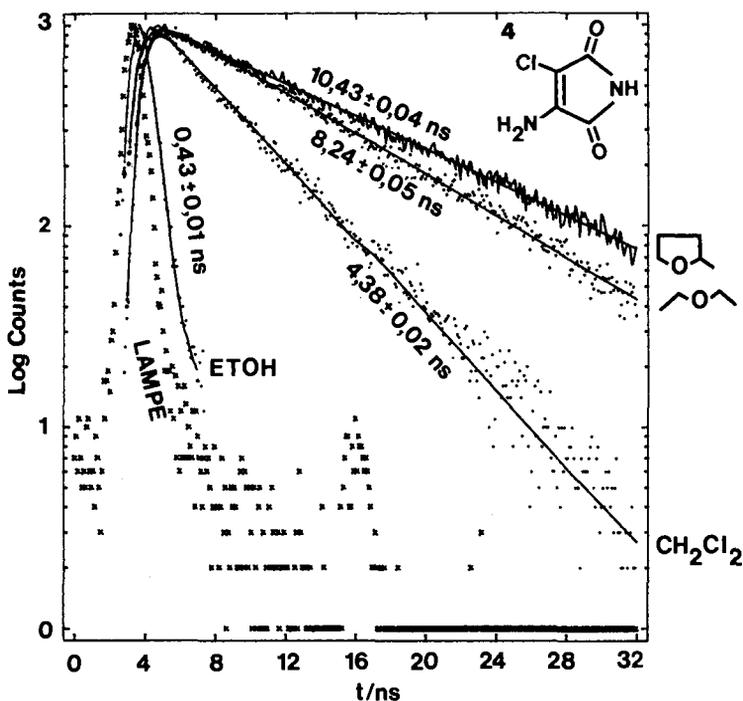


Abb. 8. Fluoreszenzzerfall von 4 in verschiedenen Lösungsmitteln, Numerierung der Lösungsmittel nach Tab. 4.

..... : Meßwerte, — : monoexponentieller Fit

Hammitt-Diagramme (Abb. 10). Besonders die Verbindungen **13** und **15** weichen stark von einer Hammitt-Beziehung ab. Eine lineare freie Enthalpie-Beziehung ist wohl auch nur in relativ inerten Lösungsmitteln wie Acetonitril zu erwarten. Z. B. kann Methylenchlorid durch den Schweratomeffekt des Chlors die strahlungslose Desaktivierung des S_1 -Zustandes stark beeinflussen (s. Tab. 4). Aus dem Hammitt-Diagramm läßt sich allerdings der durch gestrichelte Linien angedeutete Trend erkennen, daß steigende Elektronendonatoreigenschaften der Substituenten die Imide im S_1 -Zustand destabilisieren. Dieser intramolekulare Einfluß ist bei den hier untersuchten Verbindungen von gleicher Größenordnung wie der des Mediums, was der in 5.2 beschriebenen starken Polarisierbarkeit der Moleküle entspricht.

Zur Beschreibung des substituentenabhängigen Zusammenhanges zwischen Fluoreszenz und Reaktion wurde ein Selektivitäts/Reaktivitätsdiagramm nach Giese⁷⁵⁾ aufgestellt (Abb. 11). Hieraus ist zu erkennen, daß in fast allen Fällen (außer 4 in Ethanol) das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip gilt, d. h. es besteht ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen den konkurrierenden Fluoreszenz- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wobei der langsamere Prozeß (k_R) entsprechend dem Hammond-Postulat⁷⁶⁾ den stärksten Substituenteneinfluß zeigt, da er eine weitgehendere Umordnung der elektronischen Struktur erfordert als die Fluoreszenz. Über die Art der Einflüsse

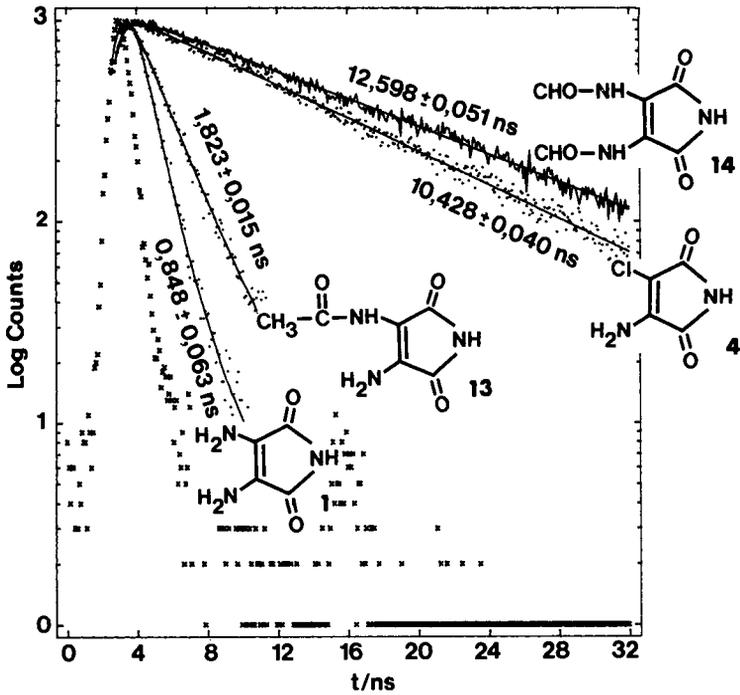


Abb. 9. Fluoreszenzverfall in 2-Methyltetrahydrofuran bei Variation des Substituenten
 : Meßwerte, ——— : monoexponentieller Fit

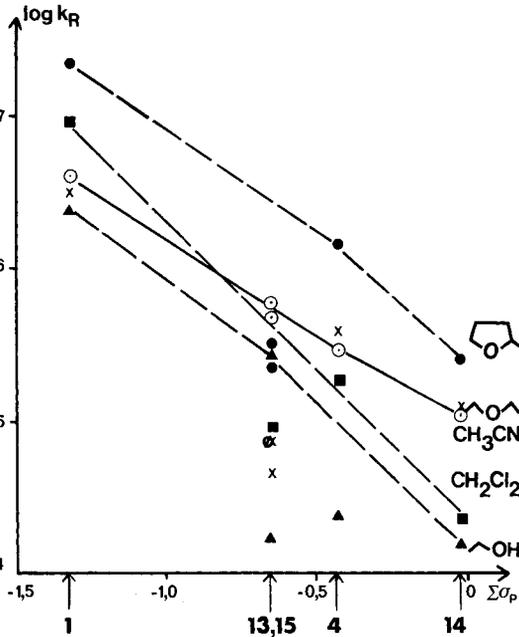


Abb. 10. Hammett-Diagramm für die Photolysegeschwindigkeitskonstanten von 1, 4 und 13 – 15 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Abszisse: Summe der Hammett-Konstanten der beiden Substituenten an der Doppelbindung. Hammett-Konstanten nach Lit.⁷⁴⁾

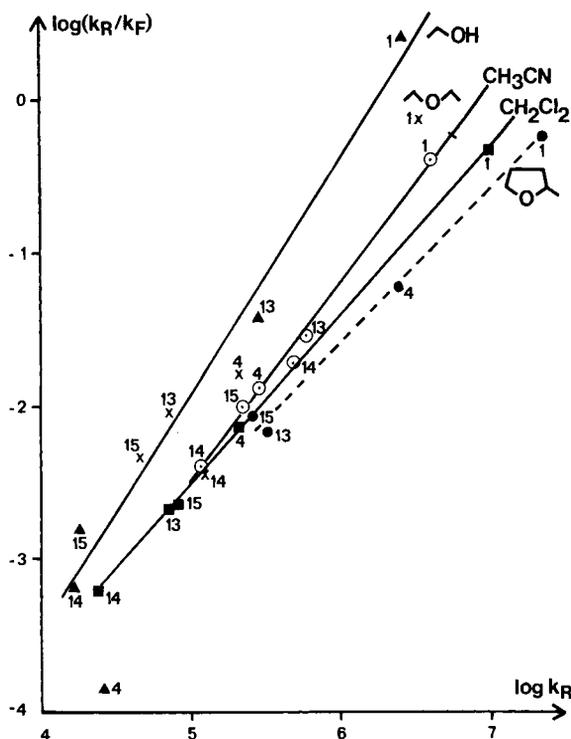


Abb. 11. Reaktivitäts/Selektivitätsdiagramm bezüglich Fluoreszenz und Photolyse für verschiedene Substituenten und Lösungsmittel.

Abszisse: Reaktivität, Ordinate: Selektivität. Die Numerierung der Punkte entspricht der der untersuchten Verbindungen. Symbole für Lösungsmittel: siehe Abb. 10

läßt sich nur diskutieren, wenn die Primärprodukte des photochemischen Abbaus bekannt sind. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

5.4.3. Diskussion

Die substituenten- und lösungsmittelabhängigen Messungen haben gezeigt, daß ein qualitativer mediumbedingter Zusammenhang zwischen Fluoreszenz- und Reaktionsquantenausbeuten nur bei gleichbleibender Substitution besteht. Ein Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Photostabilität bei variabler Substitution läßt sich nur unter Zuhilfenahme der Geschwindigkeitskonstanten der verglichenen Prozesse herstellen. Hierzu sind zusätzlich Messungen der Fluoreszenzlebensdauern erforderlich.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, der *Stiftung Volkswagenwerk* für das UV-Spektrometer Cary 14, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Finanzierung des Fluoreszenzlebensdauer-Meßplatzes und dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für Personal- und Sachmittel zur Bestimmung der Reaktions- und Fluoreszenzquantenausbeuten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte Varian T-60 bzw. CFT-20 (TMS als innerer Standard). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 337. – UV-Spektren: Varian Cary 14. – CHN-Analysen: Labor Bernhardt, Elbach. – Autoklavenversuche: 1-l-Laborautoklav mit Teflonbecher und Rührer der Firma Berhoff.

2,3-Diaminofumarsäurediamid (2): Die Lösung von 25 g (0.15 mol) **3** in 200 ml Ethanol wird bei -40°C mit 200 ml flüssigem Ammoniak in den vorgekühlten Teflonbecher eines 1-l-Laborautoklaven gefüllt. Unter Rühren wird 5 h auf $40^\circ\text{C}/17$ at erhitzt. Nach Erkalten und Abblasen des Ammoniaks wird vom Niederschlag dekantiert. Dieser wird mit Ethanol gewaschen und aus Wasser bei 70°C umkristallisiert. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 180°C (Zers.), Ausb. 10.8 g (49%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3340, 3270, 3160 (NH), 1680, 1540, 1390 (Amid), 1630 (C=C). – UV (Wasser): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 310 nm (3.83). – ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.95 (breit, 4H, Endiamin), 7.4 (breit, 4H, Amid).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (144.1) Ber. C 33.33 H 5.55 N 38.85 Gef. C 33.56 H 5.71 N 37.44

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden auf einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer ($\lambda\text{Mo-}K_\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$, 50 kV, 25 mA) 3066 Reflexe vermessen. Nach Mittelung der Intensitäten reduziert sich der Datensatz auf 718 symmetrisch unabhängige beobachtete Reflexe mit $F_o \geq 6\sigma(F_o)$ und 210 Reflexe mit $F_o \leq 6\sigma(F_o)$. Die $6\sigma(F_o)$ -Grenze für die beobachteten Reflexe wurde durch Vergleich der Intensitäten für Peak und Untergrund der ausgelöschten Reflexe festgelegt.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit dem SDP-Programmsystem, Fa. Nonius. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden und Differenz-Fourier-Rechnungen bestimmt. Die Lagen der Wasserstoffatome sind in Fourier- und Differenz-Fourier-Diagrammen gut erkennbar. Der endgültige R -Faktor mit 62 freien Parametern, d. h. isotroper Temperaturfaktor-Verfeinerung für die H-Atome und anisotroper Verfeinerung für die übrigen Atome, beträgt: $R = 0.041$, $R_w = 0.050$ ($W = 1/\sigma^2(F_o)$).

2,3-Diaminomaleinimid (1)

a) *Aus 2:* 10 g (6.9 mol) **2** werden in 10 ml Wasser auf dem siedenden Wasserbad bis zur klaren Lösung erhitzt und 15 min bei diese Temp. gehalten. Bei Erkalten fallen glänzende, rote Blättchen aus. Nach Umkristallisieren aus wenig Wasser Schmp. 237°C (Zers.), Ausb. 6.0 g (68%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3450, 3385 (Amin), 3225 (Imid-NH), 1760, 1710 (C=O), 1685 (NH), 1610 (C=C). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 223 (4.15), 400 nm (3.42). – ^1H -NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): δ = 4.86 (breit, 4H, Endiamin), 9.55 (breit, 1H, Imid). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): δ = 119.26 (s, C=C), 171.4 (s, C=O).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ (127.1) Ber. C 37.80 H 3.94 N 33.10 Gef. C 37.91 H 4.05 N 32.93

b) *Im Autoklaven aus 3:* 16.6 g (0.10 mol) **3** werden mit 200 ml flüssigem Ammoniak im Laborautoklaven unter Rühren 5 h auf $45^\circ\text{C}/17$ bar erhitzt. Dann wird eingedampft und der Rückstand im Soxhlet mit Ether extrahiert. Der Ether wird eingedampft und das Produkt mehrmals aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. $230-235^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. ca. 7.6 g (60%).

Aminochlormaleinimid (4) wurde nach Lit.⁷⁾ durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt.

2,3-Dichlormaleinsäurediamid (6): Die gelbe Lösung von 5.0 g (30 mmol) **3** in 50 ml flüssigem Ammoniak wird kalt eingeeengt und der Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle verlieren schon beim Umkristallisieren Ammoniak unter Rückbildung von **3**. Schmp.

127°C, Ausb. 4.4 g (80%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3310, 3160 (NH), 1675 (Amid), 1610 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.5$ (breites d, $J = 6$ Hz, 4H, Amid).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (183.0) Ber. C 26.22 H 2.18 N 15.3 Gef. C 26.36 H 2.31 N 14.5

2,3-Dimethyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin-5,7(6H)-dion (5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarboximid) (9): 2.04 g (12 mmol) **4** werden in 50 ml Ethanol mit 2.58 g (30 mmol) 2,3-Butandion 15 min auf 70°C erhitzt. Es wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 10 ml Wasser umkristallisiert. Schmp. 253°C (Zers.), Ausb. 1.0 g (35%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3320 (Imid), 1780, 1720 (C=O), 1588, 1534 (Pyrazin). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.65$ (s, 6H, CH_3), 10.6 (breit, 1H, NH).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (177.2) Ber. C 54.20 H 3.95 N 23.65 Gef. C 54.71 H 4.08 N 22.95

5,6-Dimethyl-2,3-pyrazindicarbonsäure (10): 0.98 g (5.5 mmol) **9** werden in 10 ml Wasser mit 0.561 (10 mmol) KOH erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann wird mit verd. Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird mit 20 ml Aceton aufgeköcht, die Lösung filtriert und eingengt, bis Kristalle ausfallen. Schmp. 180–183°C (Lit.¹³) 183–185°C, Ausb. 0.55 g (51%).

2-(Acetylamino)-3-aminomaleinimid (13): Die Suspension von 12.7 g (0.10 mol) **1** in 100 ml Wasser wird unter Rühren mit 50 ml (0.50 mol) Acetanhydrid versetzt und 90 min gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und zweimal aus wenig Wasser umkristallisiert. Es fallen gelbe Nadeln aus, Schmp. 275°C, Ausb. 12.2 g (72%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3410, 3305, 3200 (NH), 1765, 1718 (Imid-C=O), 1670 (Acetamid), 1618 (C=C), 1514 (NH). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 227 (4.21), 380 nm (3.40). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.98$ (s, 3H, CH_3), 6.06 (breit, 2H, Enamin), 9.4 (breit, 1H, Enamid), 10.28 (breit, 1H, Imid).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ (169.1) Ber. C 42.6 H 4.14 N 24.81 Gef. C 42.8 H 4.12 N 24.55

2,3-Bis(formylamino)maleinimid (14): 5.08 g (40 mmol) **1** werden unter Rühren zu 30 ml Ameisensäure-essigsäure-anhydrid¹²⁾ gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und wird noch 2 h bei 40°C gehalten. Der gelbe Niederschlag wird zweimal aus wenig Wasser umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 218°C, Ausb. 6.3 g (86%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3308, 3215 (NH), 1790, 1730 (Imid), 1620 (Formamid), 1510 (NH). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 217 (4.15), 363 nm (3.43). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.4$ (breit, 2H, CHO), 10.0 (breit, 2H, Enamid), 10.85 (breit, 1H, Imid). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 118.96$ (s, C=C), 160.63 (d, Formyl-C), 167.85 (s, Imid-C).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ (183.1) Ber. C 39.35 H 2.73 N 22.95 Gef. C 39.77 H 3.01 N 23.14

2-Amino-3-(formylamino)maleinimid (15): 1.83 g (10 mmol) **14** werden mit 10 ml Wasser 30 min zum Sieden erhitzt. Beim Kühlen fallen gelbe Nadeln aus. Nach Umkristallisieren aus wenig Wasser Schmp. 257°C, Ausb. 0.92 g (55%). – IR (KBr, cm^{-1}): 3405, 3295 (NH), 1763, 1725 (Imid), 1670 (Formamid), 1585 (C=C), 1520 (NH). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 227 (4.17), 363 nm (3.43). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 6.2$ (breit, 2H, Enamin), 7.85 (breit, 1H, Formyl), 9.4 (breit, 1H, Enamid), 10.0 (breit, 1H, Imid).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ (167.1) Ber. C 38.7 H 3.22 N 27.1 Gef. C 38.6 H 3.35 N 27.0

Fluoreszenzmessungen

a) Die *Spektren* wurden im Lumineszenzspektrometer Perkin Elmer MPF-3-L aufgenommen, die Raumtemperaturspektren in einer Rechteckfluoreszenzküvette bei Extinktionen < 0.1 ; die Tieftemperaturspektren wurden im Phosphoreszenzzusatz ohne rotierende Blende gemessen.

Die Korrektur der gemessenen Emissionsintensität in Abhängigkeit von der SEV-Empfindlichkeit (R 446) erfolgte im Bereich von 300–600 nm über den zugehörigen Korrekturzusatz; ober-

halb von 600 nm wurden die Korrekturfaktoren der vom Hersteller des SEV gelieferten Kennlinie entnommen, die im Bereich 500–600 nm gut mit der geräteeigenen übereinstimmte.

b) *Quantenausbeuten*: Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte relativ zur Fluoreszenz⁷⁷⁾ von Chininhydrogensulfat in 0.1 N H₂SO₄ ($\Phi_F = 0.55$). Hierzu wurde die Kennlinie des Detektors mit Hilfe der Eichlampe Model 245 C der Fa. Optronic Laboratories Inc., Orlando, Florida 32809 (USA), im Bereich von 250–800 nm kalibriert.

c) *Lebensdauer*: Die Fluoreszenzlebensdauern wurden mit dem 199 M-Fluoreszenzlebensdauer-spektrometersystem der Fa. Edinburgh Instruments gemessen und berechnet.

Reaktionsquantenausbeuten

Absolute Quantenstrommessungen wurden mit Hilfe des chemischen Aktinometers K₃ (Fe(C₂O₄)₃) nach *Parker und Hatchard*^{78,79)} durchgeführt. Apparatur und Verfahren sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben⁸⁰⁾. Die Quantenausbeuten wurden entsprechend dem Beispiel in Abb. 12 bestimmt: Trägt man für verschiedene Bestrahlungszeiten die Zahl der abgebauten Moleküle über der Zahl der absorbierten Photonen auf, so erhält man als Steigung der sich ergebenden Geraden die gewünschten Quantenausbeuten. Die benötigten Konzentrationsbestimmungen wurden UV-spektroskopisch durchgeführt.

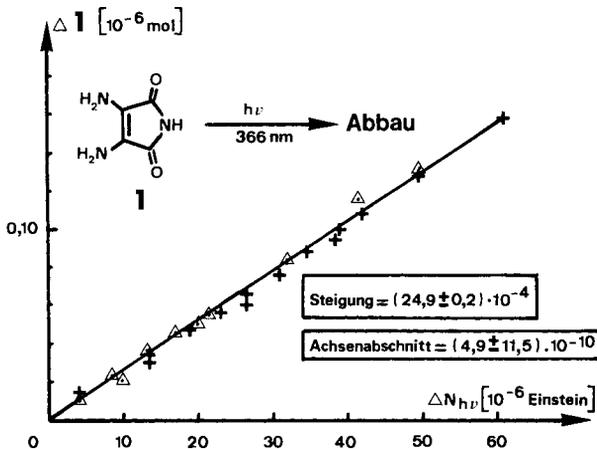


Abb. 12. Diagramm zur Messung der Zersetzungsquantenausbeute Φ_R für **1** in Ethanol. Bestrahlungslampe Osram HBO 500 W/2, Wellenlänge 366 nm durch Interferenzfilter UV PIL 366 der Fa. Schott. + : N₂-gesättigt, Δ : O₂-gesättigt

Typ der reaktiven Zustände

Als photochemisch reaktiver Zustand wird der erste elektronisch angeregte Singulett-Zustand aus den folgenden Gründen angenommen.

1. An- oder Abwesenheit von O₂ beeinflusst die Reaktionsquantenausbeute nicht. Sauerstoff kann allerdings bei höheren Umsätzen zu einer Aufwärtskrümmung der Geraden nach Abb. 12 führen.

2. Es wird keine Phosphoreszenz, sondern nur Fluoreszenz beobachtet.

3. Methylenchlorid löst als schweratomhaltiges Lösungsmittel sowohl die Fluoreszenz als auch die Reaktivität im Vergleich zu Acetonitril (Tab. 4). Die vergleichsweise Verstärkung der

strahlungslosen Desaktivierung (Tab. 4) läßt sich als Erhöhung des Spinsystemwechsels interpretieren.

4. Unter sonst gleichen Bedingungen läßt sich keine Photolyse der Imide durch Triplettensensibilisatoren wie Acetophenon oder Biacetyl (2,3-Butandion) induzieren.

Bestimmung des pK_a -Wertes von 1: Zur UV-spektroskopischen Bestimmung nach Lit.⁸¹⁾ wurden wäßrige Lösungen von 1 ($1.4 \cdot 10^{-4}$ M) mit pH-Werten von 1.2–7 hergestellt (Puffer NaHPO_4 /Citronensäure). Das stöchiometrische Vorliegen eines Säure-Base-Paares wurde durch Linearität von Extinktionsdiagrammen⁸²⁾ und einem isosbestischen Punkt bei 375 nm bestätigt. Die UV-Spektren bei den beiden Extremwerten pH 1.2 ($\lambda_{\text{max}} = 346$, $E_{346} = 0.34$) und pH 7 ($\lambda_{\text{max}} = 405$, $E_{405} = 0.25$) blieben bei pH-Erniedrigung bzw. -Erhöhung konstant. Bei pH > 8 kam es zu zeitabhängiger Extinktionsverringering, verursacht durch thermische Instabilität von 1

- 1) A. Halleux und H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C **1968**, 1726. – L. Duhamel, P. Duhamel und G. Plier, Tetrahedron Lett. **1974**, 43; Ch. Reichardt und K. Schagerer, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 530.
- 2) R. W. Begland, D. R. Hartter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster und F. J. Weigert, J. Org. Chem. **39**, 3241 (1974).
- 3) (Erf. E. I. du Pont de Nemours & Co. R. W. Begland), US-Pat. 3 849 479 (19. Nov. 1974) [Chem. Abstr. **82**, P 87161 t (1975)].
- 4) D. B. Paul, Aust. J. Chem. **27**, 1331 (1974).
- 5) T. H. Koch und R. M. Rodehorst, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6707 (1974).
- 6) G. Ciamician und P. Silber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2490 (1889).
- 7) H. Ley und W. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 327 (1913).
- 8) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, W. Schmidt und O. Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. Chim. Fr. **1948**, 595.
- 9) H.-D. Scharf, H.-J. Knops und H.-G. Fitzky, Chem. Ber. **109**, 1163 (1976).
- 10) G. Bonse und H.-U. Blank, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1658.
- 11) R. G. Jones und K. C. McLaughlin, Org. Synth. **30**, 87 (1950).
- 12) C. W. Huffmann, J. Org. Chem. **23**, 727 (1958). – ^{12a)} E. M. Arnett in Progress in Physical Chemistry, Vol. 1, Interscience Publishers, New York 1963.
- 13) F. Oda, Y. Hayashi und T. Takai, Tetrahedron **24**, 4051 (1968).
- 14) F. A. Bovey und G. V. D. Tiers, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2870 (1959).
- 15) Th. Hahn, Z. Kristallogr., Kristallogeom., Kristallophys., Kristallochem. **109**, 438 (1957).
- 16) International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. 3, S. 276, Kynoch Press, Birmingham 1962.
- 17) J. Donohue, Selected Topics in Hydrogen Bonding, in Structural Chemistry and Molecular Biology. S. 443–465, Ed. A. Rich und N. Davidson, W. H. Freeman & Co., San Francisco 1968.
- 18) W. C. Hamilton und J. A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids. W. A. Benjamin, Inc., New York 1968.
- 19) K. Nakata, Y. Takaki und K. Sakurai, Acta Crystallogr., Sect. B. **36**, 504 (1980).
- 20) G. C. Pimentel und A. I. McCellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman & Co., San Francisco 1960.
- 21) H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **93**, 1085 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1053 (1981).
- 22) H. D. Scharf und H. Leismann, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 662 (1973).
- 23) G. Porter und P. Suppan, Pure Appl. Chem. **9**, 499 (1964).
- 24) N. S. Allen und J. F. McKellar, J. Photochem. **7**, 107 (1977); N. S. Allen, B. Harwood und J. F. McKellar, J. Photochem. **9**, 559 (1978).
- 25) J.-E. A. Otterstedt, J. Chem. Phys. **58**, 5716 (1973).
- 26) W. Klöpffer, Adv. Photochem. **10**, 311 (1977), und dort zitierte Literatur.
- 27) E. A. Chandross in The Exciplex, S. 187, M. Gordon und W. R. Ware, ed., Academic Press Inc., New York 1975.
- 28) W. R. Ware, S. K. Lee, C. J. Brant und P. P. Chow, J. Chem. Phys. **54**, 4729 (1971).
- 29) W. F. Smith jr., W. G. Herkstroeter und K. L. Eddy, Photogr. Sci. Eng. **20**, 140 (1976).

- 30) ^{30a)} T. Werner, H. E. A. Kramer, B. Kuster und H. Herlinger, *Angew. Makromol. Chem.* **54**, 15 (1976). – ^{30b)} D. M. Wiles, *Pure Appl. Chem.* **50**, 291 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 31) G. Porter und B. Suppan, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1664 (1965).
- 32) A. Weller, *Z. Elektrochem.* **60**, 1144 (1956).
- 33) N. S. Allen, P. Bentley und J. F. McKellar, *J. Photochem.* **5**, 225 (1976).
- 34) N. S. Allen und J. F. McKellar, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 56; N. S. Allen, J. F. McKellar und B. M. Moghaddam, ebenda **1979**, 214; N. S. Allen, B. Harwood und J. F. McKellar, *J. Photochem.* **9**, 559 (1978).
- 35) Untersuchungen zu 4 bezüglich Fluoreszenzenergie und -quantenausbeute: E. N. Viktorova, *Opt. Spectrosc.* **10**, 141 (1960); russ.: *Optica i Spektroskopiya* **10**, 279 (1960).
- 36) C. J. Seliskar und S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **56**, 1417 (1972).
- 37) C. Balny, M. Mussé, Ch. Andic und A. Hinnen, *C. R. Acad. Sci.* **270**, 1959 (1970).
- 38) A. A. Lamola und L. J. Sharp, *J. Phys. Chem.* **70**, 2634 (1966).
- 39) P. F. Barbara, P. M. Rentzepis und L. F. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2786 (1980).
- 40) E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **61**, 962 (1957).
- 41) J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976.
- 42) K. D. Polte und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **318**, 643 (1976).
- 43) M. Jaquet und P. Laszlo, *Influence of Solvents in Spectroscopy*, in *Technics of Chemistry*, Vol. 8, Part 1, ed. A. Weissberger und M. R. J. Dack, Wiley Interscience, London 1975.
- 44) L. A. Hallidy und M. R. Topp, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 40 (1977).
- 45) R. P. De Toma, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5001 (1976).
- 46) D. M. Hercules, *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, S. 136, Interscience Publishers, New York 1966.
- 47) A. Kawaki, *Chimia* **28**, 715 (1974).
- 48) E. Lippert, W. Lüder, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge und I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem.* **73**, 695 (1961).
- 49) Th. Förster, *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.* **45**, 548 (1939).
- 50) W. Wähnert und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **318**, 321 (1976).
- 51) H. G. Benson und G. N. Murrell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1972**, 137.
- 52) M. Klessinger, *Theoret. Chim. Acta* **5**, 251 (1966).
- 53) H. A. Staab, *Einführung in die theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- 54) Chr. Reichardt, *Solvent Effect in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim-New York 1979.
- 55) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprayve, R. H. van Dyke und E. Van Lare, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5332 (1951).
- 56) Siehe Kap. 2 und Tab. 1.
- 57) Der positiv solvatochrome Bereich von 1 und 13–15 erstreckt sich über höchstens 500 cm^{-1} , der negativ solvatochrome Bereich über ca. 1000 cm^{-1} , während die Literaturwerte für positiv bzw. negativ solvatochrome Farbstoffe das 2- bis 10-fache betragen (Lit.⁵⁴), S. 193/94).
- 58) N. Mataga und T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, Inc., New York 1970.
- 59) I. Tatischeff und R. Klein, *Photochem. Photobiol.* **22**, 221 (1975).
- 60) W. S. Struve, P. M. Rentzepis und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **59**, 5014 (1973).
- 61) L. A. Hallidy und M. R. Topp, *Chem. Phys. Lett.* **48**, 40 (1977).
- 62) E. Lippert und F. Moll, *Z. Elektrochem.* **58**, 718 (1954).
- 63) E. A. Chandross und H. T. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 397 (1971).
- 64) M. F. Nicol, *Appl. Spectrosc. Rev.* **8**, 183 (1974).
- 65) W. Liptay, *Z. Naturforsch.*, Teil A **20**, 1441 (1965).
- 66) M. S. Walker, Th. W. Bednar und R. Lumry, *J. Chem. Phys.* **47**, 1020 (1967).
- 67) G. Scheibe, E. Dalozzo, O. Wörz und J. Heiss, *Z. Phys. Chem. NF* **64**, 97 (1969).
- 68) S. Dähne, F. Schob und K.-D. Nolte, *Z. Chem.* **13**, 471 (1973).
- 69) W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein und G. Konopka, *Z. Naturforsch.*, Teil A **23**, 377 (1968).
- 70) V. K. A. Klein und F. W. Hafner, *Chem. Phys. Lett.* **43**, 141 (1976).
- 71) E. Lippert, *Z. Naturforsch.*, Teil A **10**, 541 (1955).
- 72) H. Takeuchi, T. Nishiyama, M. Mitani, T. Tsuchida und K. Koyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 839.
- 73) H. Labhart, *Experientia* **22**, 65 (1966).
- 74) H. G. O. Becker, *Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen*, Verlag Harri Deutsch, Zürich 1975.

- ⁷⁵⁾ G. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977).
⁷⁶⁾ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
⁷⁷⁾ J. B. Birks und D. J. Dyson, *Proc. R. Soc., Ser. A* **275**, 135 (1963).
⁷⁸⁾ C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier Publishing Comp., London 1968.
⁷⁹⁾ C. G. Hatchard und C. A. Parker, *Proc. R. Soc., Ser. A* **235**, 518 (1956).
⁸⁰⁾ H.-D. Scharf, H. Leismann und H.-W. Gaidetzka, *Bimolekulare Photoreaktionen in Lösung*, I. Aufklärung von Reaktionsmechanismen mit Hilfe konzentrations- und wellenlängenabhängiger Produktquantenausbeuten, Forschungsbericht des Landes NRW, Nr. 2747, Westdeutscher Verlag, Opladen 1978.
⁸¹⁾ J. Eggers, R. Posse und G. Scheibe, *Z. Elektrochem.* **58**, 731 (1954).
⁸²⁾ H. Mauser, *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.

[308/82]