

Fluoreszenzspektren, Photodissoziation und Phototautomerie einiger 4-Hydroxycumarine

Lumineszierende Heterocyklen, 5. Mitt.¹

Von

Otto S. Wolfbeis und Georg Uray

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 21. März 1977)

Fluorescence Spectra, Photodissociation, and Phototautomerism of Some 4-Hydroxycoumarines

Absorption and emission spectra as well as pK_a -values of the following compounds have been measured: 4-Hydroxycoumarin ($pK_a = 4,14$), 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin (6,5), 4,7-dihydroxycoumarin (4,74 and 9,46) and 1-methyl-4-hydroxycarbostyryl (5,9). The most strongly fluorescent 4-hydroxycoumarines are those having electron donating substituents in position 7. 4-Hydroxycoumarin itself fluorescences in solutions of $pH > 5$ as the anion, at $pH < 4$ as the neutral molecule. Unlike its 7-hydroxy isomer it does not exhibit any phototautomerism, since pK_a -values of ground and excited state are identical. A similar behaviour is found in the case of 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin, which in acidic solution forms a photokation, and of 1-methyl-4-hydroxycarbostyryl. Contrarily 4,7-dihydroxycoumarin shows complex multiple fluorescences. Emission bands from 391 to 445 nm are assigned to di- and monoanionic, neutral and cationic forms and to phototautomers. A marked fluorescence solvatochromism of 7-dimethylamino-4-hydroxycoumarin and of 4,7-dihydroxycoumarin is indicating a highly polar excited state.

1. Einleitung

Starke Fluoreszenz im blauvioletten bis grünen Spektralbereich ist eine seit langem bekannte Eigenschaft mancher Cumarine. Sie wird durch ihre Verwendung als optische Aufheller² in der Textil- und Waschmittelindustrie oder als Sonnenschutzmittel³ praktisch genützt, da auf diese Weise der für das freie Auge nicht sichtbare (und

hautschädigende) UV-Anteil des Tageslichtes in „strahlendes“ (und unschädliches) Blauweiß verwandelt werden kann.

Besonderes Augenmerk vom physikochemischen Standpunkt haben in den letzten Jahren das Umbelliferon⁴⁻⁷ und seine substituierten Derivate⁶⁻⁹ gefunden, welche als Modells-substanzen zum Studium photoinitiiertter prototroper Vorgänge oder als aktive Medien in ab-stimm-baren Lasern Verwendung finden und die durch ihre multiple Fluoreszenz* ausgezeichnet sind. Die Fluoreszenzmechanismen der 7-Hydroxycumarine (Umbelliferone) sind erst in den letzten Jahren geklärt worden, über andere Hydroxycumarine liegen so gut wie keine Untersuchungen in Hinblick auf ein Verständnis der Vorgänge vor.

Aus diesen Gründen und wegen des Interesses an photochemischen Vorgängen, welche unter Prototropie verlaufen, erschien es wünschens-wert, einige hydroxylierte Cumarine zu untersuchen. Im folgenden sollen die Fluoreszenzspektren einiger 4-Hydroxycumarine einander gegenübergestellt und anschließend, soweit erforderlich, die der photo-chemischen Anregung folgenden Prozesse diskutiert werden.

2. Experimenteller Teil

Die verwendeten Chemikalien waren zum Teil käuflich erhältlich, 4,7-Dihydroxycumarin¹¹, 7-Dimethylamino-4-hydroxycumarin¹², 4-Piperi-dino- und 4-Anilinocumarin¹³ wurden nach Literatur dargestellt. Ihre Reinigung erfolgte durch aufeinanderfolgende Kristallisation aus Eisessig, Wasser und Äthanol, bei 7-Dimethylamino-4-hydroxycumarin und bei 4-Anilinocumarin aus *DMF* (an Stelle von Wasser).

Die Elektronenabsorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Hitachi 200 Spektrophotometer, die Emissionsspektren der luftgesätt. Lösungen mit einem Perkin-Elmer MPF 44 Spektrofluorimeter aufge-nommen. Die Anregung erfolgte dabei durchwegs bei der durch ein An-regungsspektrum ermittelten effektivsten Wellenlänge.

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit Hilfe eines Potentio-graphen E 436 der Fa. Metrohm (Herisau, Schweiz) durchgeführt.

Folgende Abkürzungen werden im Text verwendet:

4- <i>HC</i>	4-Hydroxycumarin
7- <i>HC</i>	7-Hydroxycumarin
4,7- <i>DHC</i>	4,7-Dihydroxycumarin
7- <i>DMA-4-HC</i>	7-Dimethylamino-4-hydroxycumarin

* Als multiple Fluoreszenz bezeichnet man die Erscheinung, bei der ein angeregtes Molekül seine Energie aus verschiedenen, oft tautomeren Formen wieder abgibt, was am Auftreten mehrerer Fluoreszenzbanden erkennbar ist. Die spektrale und zeitliche Analyse der Fluoreszenz bietet eine wertvolle Möglichkeit zum Studium photochemischer und photo-physikalischer Primärprozesse, insbesondere des Protonentransfers. Siehe z. B. Lit.¹⁰.

3. Fluoreszenzintensitäten

Entgegen früheren Angaben^{4, 14, 15} zeigt Cumarin bei Raumtemperatur in Lösung keine Lumineszenz, wohl aber bei 77 K in einem organischen Glas¹⁶. Erst durch Einführung von Elektronendonorfunktionen, z. B. Hydroxy-, Methoxy- oder (substituierten) Aminogruppen, werden auch bei Normaltemperatur fluoreszenzfähige Anregungszustände erreicht. Der Ort, an welchem sich der Substituent befindet, ist dabei

Tabelle 1. *Elektronenspektroskopische Daten einiger Hydroxycumarine in MeOH*

Verbindung	λ_{\max} (Abs., nm)	ϵ ($1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ_{\max} (Emiss., nm)	λ_{\max} (Anreg., nm)	rel. Int. ^a
4-Hydroxycumarin	302	10 900	357	300 (288)	0,0076
7-Hydroxycumarin	324	14 900	392	333	0,27
4,7-Dihydroxycumarin	309	17 800	352	326 (289, 274)	0,088 ^b
7-Dimethylamino- 4-methylcumarin	369	20 400	449	366—368	1,0
7-Dimethylamino- 4-hydroxycumarin	350	24 200	391	350	2,04
1-Methyl-4-hydroxy- carbostyryl	328 317	4 710 5 940	372 (Sch.) 360	329 (306)	0,0062

^a Zeigerausschlag/Konz. ^b In Wasser wesentlich intensiver.

von ausschlaggebender Bedeutung für die Fluoreszenzintensität: So zeigen die 7-Hydroxycumarine deutlich stärkere Fluoreszenz als die 4-, 5- oder 6-substituierten Isomeren. Von den drei zuletzt genannten ist das Verhalten des 4-*HC* auf Grund des Umstandes, daß die dissoziationsfähige Hydroxylgruppe am heterocyclischen Ring liegt und eine Phototautomerie denkbar erscheint, besonders interessant. 5-Hydroxycumarin ist kürzlich¹⁷ wegen seiner chemischen Verwandtschaft zum Aflatoxin B₁ untersucht worden, 6-Hydroxycumarin fluoresziert nur schwach¹⁵. 4-*HC* wurde bereits einmal fluorimetrisch untersucht, die Ergebnisse sind praktisch jedoch nicht ausreichend*.

* *D. G. Crosby* und *R. V. Berthold*, *Anal. Biochem.* **4**, 349 (1962). Die Autoren verwendeten bei ihren Messungen ein Anregungslicht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm, welches von vielen Cumarinen, u. a. 4-Hydroxycumarin, nicht absorbiert wird. Wellenlängenangaben zu den Bandenlagen fehlen, die Fluoreszenzfarbe wird als „durchwegs blau“ angegeben.

In Tab. 1 sind die relativen Fluoreszenzintensitäten, die Absorptions-, Emissions- und Anregungsmaxima der untersuchten Hydroxycumarine zusammengestellt. Es sind die Meßwerte in methanolischer Lösung angegeben, da in Wasser — auf Grund multipler Fluoreszenzerscheinungen — ein Vergleich nicht sinnvoll ist. Die Intensität für das gut untersuchte 7-Dimethylamino-4-methylcumarin wurde dabei gleich eins gesetzt.

Im Bereich kleiner als 10^{-5} Mol/l besteht keine Konzentrationsabhängigkeit der Intensität. In anderen Lösungsmitteln (außer Wasser) findet man geringfügig andere Verhältnisse als in Methanol.

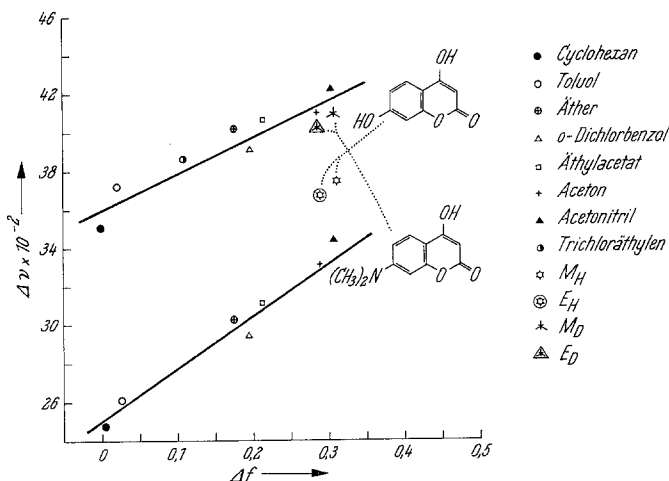
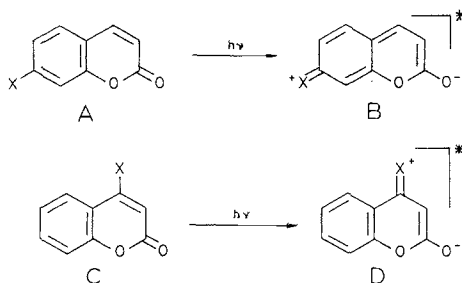


Abb. 1. Graphische Darstellung der Fluoreszenzsolvatochromie (in der Auftragung $\Delta\nu$ gegen Δf) bei den Verbindungen 4,7-Dihydroxycoumarin und 7-Dimethylamino-4-hydroxycoumarin

Die langwelligste π,π^* -Anregungsbande in 7-substituierten Cumarinen wird als charge transfer Übergang angesehen⁷. Dabei wird ein Elektron vom Donorsubstituenten zum Carbonylsauerstoff des heterocyclischen Ringes unter Bildung eines zwitterionischen Moleküls (**A** → **B**) transferiert. Besonders deutlich spricht für diese Annahme die ausgeprägte Solvatochromie der Emissionsbande im Vergleich zu der der Absorption⁷ (Abb. 1).

Aufschlußreich ist auch ein Vergleich von Hydroxycumarinen mit Dialkylaminocumarinen: In 7-Stellung bewirkt die Einführung einer (subst.) Aminogruppe an Stelle des Hydroxyls eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität. Durch eine Dialkylaminogruppe in 4-Stellung

sinkt sie nahezu auf Null ab (z. B. beim 4-Piperidinocumarin, Abschnitt 6, a). Die Bildung eines Zwitterions **D** aus **C** ist offensichtlich wenig bedeutsam.



4. Solvatochromie

Mit einem zunehmend polaren Charakter des angeregten Zustandes ist oft eine deutliche Solvatochromie der Emissionsbande verbunden¹⁸. Von allen untersuchten Verbindungen (4-*HC*, 4-Hydroxy-1-methylcarbostryl, 4-Piperidino- und 4-Anilinocumarin, 4,7-*DHC* und 7-*DMA*-4-*HC*) ist sie bei den beiden letztgenannten am ausgeprägtesten. Die Absorptionsmaxima liegen dagegen innerhalb eines Bereiches von 7 bzw. 8 nm.

Im Prinzip gibt es mehrere Lösungsmittelparameter, mit denen sich solvatochrome Erscheinungen korrelieren lassen (Dipolmoment, Dielektrizitätskonstante, Ionisationspotential⁷, Akzeptorzahl¹⁹, E_T - oder K_Z -Wert¹⁸, Δf ²⁰). Für das gegebene Problem ergaben sich durch lineare Regressionsrechnungen als optimale Beziehungen (Abb. 1) diejenigen zwischen $\Delta \nu$ und Δf , wobei für $\Delta \nu = \nu_{\text{Abs.}} - \nu_{\text{Emiss.}}$ und für

$$\Delta f = \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1} \right)$$

gilt³⁰.

In den beiden Gleichungen* bedeuten $\nu_{\text{Abs.}}$ bzw. $\nu_{\text{Emiss.}}$ die Wellenzahl des langwelligsten Absorptions- bzw. Emissionsmaximums, D die Dielektrizitätskonstante und n_D den Berechnungsexponenten des Lösungsmittels.

* Aus der Auftragung $\Delta \nu$ gegen Δf resultiert unter gewissen Bedingungen eine Gerade mit der Steigung m , mit deren Hilfe man nach

$$\mu_e = \mu_g \pm 0,010 \sqrt{m a^3}$$

das Dipolmoment des S_1 -Zustandes errechnen kann²⁰. a ist der abgerundete Radius der großen Molekülachse.

Bemerkenswert ist die aus Abb. 1 ersichtliche starke Abweichung der Werte für alkoholische Lösungen, was auf die starke Assoziation der Moleküle mit den Solventien zurückgeführt werden kann.

5. Potentiometrische Titrationsen

Um Dissoziationsprozesse als Folge elektronischer Molekülanregung zu verstehen, ist es von Vorteil, die Gleichgewichtslagen bzw. pK_s -Werte des Grundzustandes zu kennen. Unerwarteterweise hat sich in

Tabelle 2. Zusammenstellung der nach 3 verschiedenen Methoden bestimmten pK_s -Werte

Verbindung	potentiometrisch ^a	pK_s -Wert absorptio- metrisch ^b	fluorimetrisch ^b
4-Hydroxycumarin	$4,14 \pm 0,04$	$\approx 4,2$	4,2
4,7-Dihydroxycumarin	$4,74 \pm 0,09$	—	—
	$9,46 \pm 0,05^c$	9,5 ^c	— ^d
7-Dimethylamino- 4-hydroxycumarin	$6,50 \pm 0,11$	$\approx 6,7$	6,6
1-Methyl-4-hydroxy- carbostyrl	$5,91 \pm 0,10$	$\approx 6,2$	6,0

^a In reinem Äthanol.

^b In Wasser mit 5% Äthanol.

^c Für das phenolische OH.

^d Kann fluorimetrisch nicht bestimmt werden, da $pK_s \neq pK_s^*$.

der Literatur lediglich ein Hinweis auf den pK_s -Wert des 4-*HC* gefunden. Er wurde zu 5,8 (ohne Angabe der Bestimmungsmethode) angegeben²¹. Über andere 4-*HC* liegen keine Werte vor.

Da auf Grund der fluorimetrischen pK_s -Bestimmung Zweifel an der obigen Literaturangabe bestanden, wurden die in Tab. 2 angeführten Verbindungen potentiometrisch titriert. Die Messungen erfolgten in wäßr. Lösungen mit 9% Äthanol. Die in der Tabelle angegebenen Daten aus der Titration sind auf reines Wasser umgerechnet, die spektroskopisch ermittelten Werte gelten für Wasser mit 5% Äthanol.

6. Fluoreszenzspektren und -mechanismen

a) 4-Hydroxycumarin (4-*HC*).

Im Gegensatz zu den am aromatischen Kern hydroxylsubstituierten Cumarinen besteht bei 4-*HC* im Grundzustand die Möglichkeit einer

Tautomerie zum 2-Hydroxy-4-chromenon (**E**). 4-*HC* liegt nach der Röntgenstrukturanalyse²² im festen Zustand als solches, in Lösungen hingegen im Gleichgewicht mit **E** vor^{23, 24}, was die Analyse der UV-Spektren^{24, 25} erschwert. Die Fluoreszenzspektren sind einfacher zu interpretieren und erlauben durch ihre pH-Abhängigkeit (Abb. 2) eine genauere Bestimmung des pK_s -Wertes (Tab. 2).

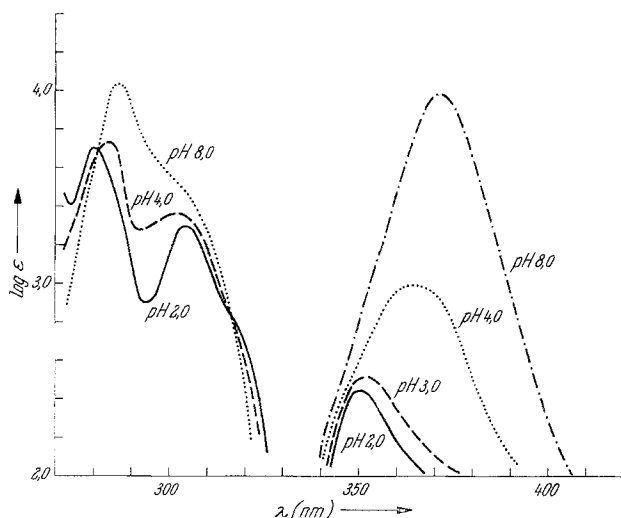
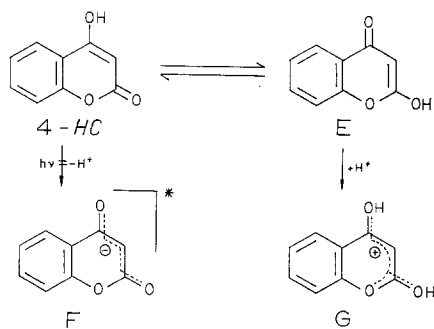


Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 4-Hydroxycumarin (Meß-Konz. $4,5 \times 10^{-5}$ Mol/l). Auf Grund der besseren Übersichtlichkeit wurden in dieser und in den folgenden Abbildungen die Meßkurven bei weniger charakteristischen pH-Werten weggelassen

In nichtwäßr. Lösungsmitteln, wie Aceton oder Methanol, findet man die zur Absorptionsbande um etwa 60 nm rotverschobene Fluoreszenzbande bei etwa 360 nm. In solchen Medien sind keine prototropen Umlagerungen zu erwarten, und man kann diese Emissionsbanden dem angeregten Neutalmolekül zuordnen. In wäßr. Lösung sind jedoch photoinitierte prototrope Vorgänge denkbar. Abb. 2 zeigt die pH-Abhängigkeit von Lage und Intensität der Elektronenspektren des 4-*HC*.

Im Absorptions- und Emissionsspektrum sind zwischen pH 3 und 5 Veränderungen in Kurvenform und Bandenlage zu finden, welche dem Übergang vom 4-*HC*-Anion **F** in die undissoziierte Form entsprechen. Da sich Absorptions- und Emissionsspektrum im selben pH-Bereich ändern, tritt offensichtlich keine Photodissoziation auf (4-*HC* → **F**). Damit ergibt sich ein prinzipieller Unterschied zum 7-*HC*, bei dem dieser Vorgang in wäßr. Lösung eine bedeutende Rolle spielt,

und bei dem sich pK_s und pK_s^* um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Es erhebt sich nun die Frage, welche der beiden Formen (4-*HC* oder **E**) die fluoreszierende ist. Zur Klärung wurden einige Cumarinderivate dargestellt, welche sich entweder nicht, oder nur unter starker Veränderung des Chromophors tautomerisieren können: 4-Äthoxy-, 4-Acetoxy-, 4-Piperidino- und 4-Anilincumarin¹³. Die beiden erstgenannten fluoreszieren in Wasser (pH-Bereich 0—11) überhaupt nicht, 4-Piperidincumarin zeigt sehr schwache Lumineszenz bei $\lambda = 420\text{--}440\text{ nm}^*$ 4-Anilincumarin kann sich zum 2-Hydroxy-4-



chromenonanil mit durchgehend konjugiertem π -Elektronensystem tautomerisieren; die Verbindung ist, aus Äthanol umkristallisiert, schwefelgelb¹³. Sie fluoresziert in Lösung schwächer als im festen Zustand mit einem Maximum bei 453 nm. Die extrem rotverschobene Emissionsbande (Absorptions- $\lambda_{\max} = 303$ und Schulter bei 340 nm) weist darauf hin, daß die Fluoreszenz aus der Anilform mit ihrem durchkonjugiertem System erfolgt. Diese Resultate machen es sehr wahrscheinlich, daß nicht das 4-*HC*, sondern sein Tautomeres **E** die eigentliche fluoreszierende Form ist. 4-Äthoxy- und 4-Acetoxy-, nicht jedoch 4-Piperidincumarin beginnen in stark saurer Lösung (4*N*-HCl) zu emittieren, was mit der Bildung fluoreszenzfähiger Kationen mit 4-Chromenonstruktur entsprechend **G** (mit 4-OR an Stelle von 4-OH) erklärt werden kann.

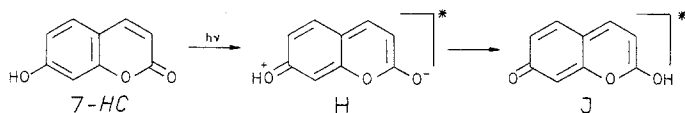
b) 7-Hydroxycumarin (7-*HC*).

Es ist das in den letzten Jahren fluoreszenzspektroskopisch wohl am häufigsten untersuchte Hydroxycumarin⁴⁻⁸. Eingehende Messungen liegen über den Einfluß von pH-Wert und Viskosität der Lösung,

* Es kann nicht ausgesagt werden, ob dies eine Phosphoreszenzbande ist, oder von einer Verunreinigung stammt.

sowie über die Kinetik des Protonentransfers⁶ vor. Dieser führt in saurer Lösung über das Zwitterion **H** zum chinoiden Photoautomeren **J**, während in neutralen Lösungen Photodissoziation zum Anion eintritt. **J** ist die in saurer Lösung fluoreszierende Spezies ($\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$), sie existiert jedoch nur im S_1 -Zustand. Sobald die Anregungsenergie wieder abgegeben worden ist, gelten wieder die thermodynamischen Größen (z. B. pK_s -Werte) des Grundzustandes, und 7-*HC* wird wieder rückgebildet. Ohne besondere Hilfsmittel ist **J** absorptionspektroskopisch nicht nachweisbar.

Damit besteht wieder ein grundsätzlicher Unterschied zum Verhalten des 4-*HC*, bei dem die wenig polare und in geringerem Maße fluoreszenzfähige tautomere Form **E** auch im Grundzustand zeitlich stabil ist.



c) 4,7-Dihydroxycumarin (4,7-*DHC*).

Diese Verbindung wurde zum Studium der gegenseitigen Einflüsse der unterschiedlichen Hydroxylgruppen ausgewählt. Ihre Absorptions- und Emissionsspektren in wäbr. Lösungen unterschiedlichen pH-Wertes finden sich in Abb. 3 (S. 132).

Augenfällig ist die Veränderung der Bandenlagen beim Übergang von alkalischer zu saurer Lösung: Während die Absorptionsmaxima zunehmend kurzwelliger liegen, ist in den Emissionsbanden ein entgegengesetzter Trend zu beobachten: Das Fluoreszenzmaximum verschiebt sich mit anwachsender Acidität von 391 nm (pH 10) bis 445 nm (1*N*-HCl). Da Cumarine in stark alkalischen Lösungen Ringöffnungen erleiden²⁶, sei auf die pH-Abhängigkeit der Spektren erst ab pH < 10 eingegangen. Die Zuordnung der Absorptionsbanden kann in Kenntnis der pK_s -Werte (Tab. 2) erfolgen. Auffällig ist die im Vergleich zum 7-*HC* relativ kurzwellige Absorption des Dianions **M**, welche wohl auf das in 4-Stellung befindliche Hydroxylanion zurückzuführen ist. Mit abnehmender Basizität bildet sich primär das resonanzstabilisierte Monoanion **L**, und darauffolgend das Neutralmolekül 4,7-*DHC* bzw. sein Tautomeres **K**. Das veränderte Spektrum in 1*N*-HCl kann man mit der Bildung des Kations **N** erklären, wobei eine Protonierung des gegenüber α -Pyronen basischeren γ -Pyrons²³ angenommen werden darf. 4-*HC* bzw. **E** sind vergleichsweise weniger basisch; eine entsprechende Protonierung macht sich im UV-Spektrum erst in 4*N*-HCl bemerkbar.

Die Fluoreszenz des Dianions **M** erfolgt bei 391 nm, also mit einer

Rotverschiebung von 67 nm gegenüber dem Absorptionsmaximum. Chinoide Grenzstrukturen, welche üblicherweise zu starken bathochromen Verschiebungen führen, scheinen am S_1 -Zustand von N teilweise beteiligt zu sein, denn im wesentlich schlechteren Dielektrikum Methanol beträgt die Rotverschiebung lediglich 44 nm. Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum bleibt das Fluoreszenzspektrum beim Übergang von pH 10 zu pH 9 unverändert. Man kann daraus auf eine Photodissoziation ($L \rightarrow M + H^+$) schließen. Da mit der photochemischen

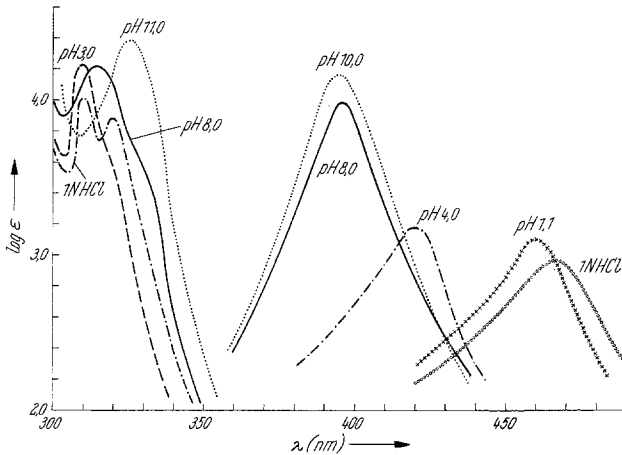


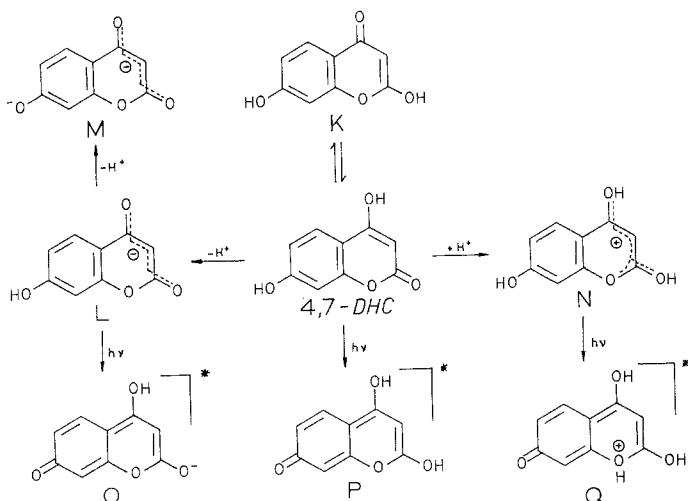
Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 4,7-Dihydroxycoumarin (Meß-Konz. $1,2 \times 10^{-5}$ Mol/l)

Anregung in 7-Hydroxycoumarinen auch eine Erhöhung der Carbonylbasisizität verbunden ist, kommt es in schwächerer alkalischer Lösung ($\text{pH} < \text{p}K_s^*$) durch Dissoziation auf der einen und Protonierung auf der anderen Seite zu einer Tautomerisierung zu O, welchem das bei 417 nm liegende Maximum zuzuordnen ist. Dieses, nur im angeregten Zustand stabile, phototautomere Anion O wird auch dann noch durch Photodissoziation ($4,7\text{-DHC} \rightarrow \text{O} + \text{H}^+$) gebildet werden, wenn im Grundzustand auf Grund des eingestellten pH-Wertes schon teilweise die Neutralform (bzw. K) vorliegt.

Erst wenn der pH-Wert der Lösung kleiner als der $\text{p}K_s^*$ -Wert des S_1 -Zustandes von 4,7-DHC (etwa 3—3,5) ist, findet keine Photodissoziation mehr statt, sondern es wird das bei 436 nm fluoreszierende Photoautomere P gebildet. Dem in stark saurer Lösung (1N-HCl) gebildeten Kation N, das auch im Absorptionsspektrum zu beobachten ist, wird das Emissionsmaximum bei 445 nm zugeordnet. Auf Grund

der langwelligen Lage der Bande ist das eigentlich fluoreszierende Molekül wohl als **Q** zu formulieren.

Damit erweist sich *4,7-DHC* als deutlich basischer als das *4-HC* (bzw. **E**), dessen Spektren erst in relativ starker (*4N*-) *HCl* die Anwesenheit eines protonierten Moleküls (Abs.- λ_{\max} = 285 nm, Emiss.- λ_{\max} = 366 nm) anzeigen.



Die Fluoreszenzintensität des *4,7-DHC* ist in alkalischer Lösung am stärksten, da in diesem Fall keine für fluoreszenzspektroskopische Begriffe zeitraubenden prototropen Vorgänge ablaufen. In aciderem Milieu können diese jedoch eintreten, was auf Kosten der Quantenausbeute geht, da in zunehmendem Maß Schwingungsrelaxations- und Spinwechselprozesse eine Rolle spielen.

Beim *4,7-DHC* muß nicht, so wie beim *4-HC*, eine tautomere Form (**K**) die fluoreszierende sein, da auch durch *CT*-Anregung des *7-HC*-Systems ein fluoreszenzfähiges Molekül erzeugt werden kann. Der hohe ϵ -Wert und die Fluoreszenzsolvatochromie sprechen dafür, daß dem *CT*-Anregungsprozeß die überwiegende Bedeutung zukommt.

d) 7-Dimethylamino-4-hydroxycumarin (*7-DMA-4-HC*).

Die in Abb. 4 wiedergegebenen Absorptions- und Emissionsspektren können in folgender Weise interpretiert werden: Das in alkalischer Lösung ($\text{pH} > 7$) vorliegende Anion **R** absorbiert bei 335 nm und fluoresziert stark rotverschoben bei 402 nm. Wieder ist die bathochrome Verschiebung ein Hinweis auf das Vorliegen einer stark polaren

Struktur im S_1 -Zustand, welche am ehesten als **S** formuliert werden kann. In Lösungen mit einem $\text{pH} < 5$ liegt das Neutramolekül vor ($\text{Abs.}-\lambda_{\text{max}} = 352 \text{ nm}$), welches im angeregten Zustand wiederum

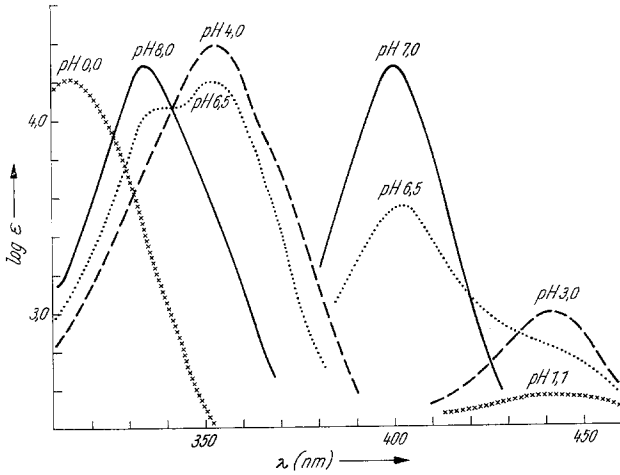
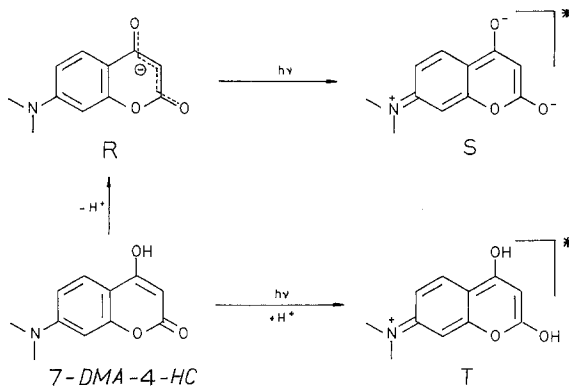


Abb. 4. pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 7-Dimethylamino-4-hydroxycoumarin (Meß-Konz. $0,95 \times 10^{-6} \text{ Mol/l}$)

stark polaren Charakter trägt, wie es schon von der starken Solvatochromie her erwartet worden war (Abb. 1).

Das Maximum der Fluoreszenzbande der Neutralform in Wasser kann etwa dort erwartet werden, wo es auch in Methanol (391 nm,



Tab. 1) auftritt, also bei 380—390 nm. Man findet jedoch überraschend das Fluoreszenzmaximum in saurer Lösung bei 435 nm. Nicht das Neutramolekül kann somit die fluoreszierende Form sein, sondern,

wie vermutet wird, das tautomere Photokation **T**. Ähnliche unerwartete Rotverschiebungen auf Zugabe von verdünnten Säuren wurden auch beobachtet an 7-Amino-4-methylcumarinen²⁷ und am 7-Amino-4-methyl-2-chinolon²⁸. Neben unserem Vorschlag eines Photokations wurden zu ihrer Deutung auch protonierte Excimere postuliert²⁷. Eine eindeutige Klärung ist wohl nur durch die Analyse zeitaufgelöster Spektren möglich. In stärker saurer Lösung wird 7-DMA-4-HC am Stickstoffatom protoniert. Dadurch wird das zur CT-Anregung (A → B) benötigte freie Elektronenpaar blockiert und die Fluoreszenzquantenausbeute reduziert.

e) 1-Methyl-4-hydroxy-1,2-dihydro-2-chinolon.

Diese Verbindung wurde ausgewählt, um den Einfluß des Ringstickstoffatoms kennenzulernen. Sie fluoresziert nur schwach, sowohl in Methanol (Tab. 1) als auch in Wasser. Das Anion absorbiert bei 297 nm mit einer Schulter bei 330 nm und emittiert bei 377 nm; die Neutralform bei 314, 281 und 273 bzw. 349 nm. Wieder läßt die geringe Rotverschiebung zwischen Absorption und Fluoreszenz auf eine unwesentliche Beteiligung zwitterionischer Grenzstrukturen am angeregten Zustand schließen. Fluorimetrisch wie absorptiométrisch wird derselbe pK_s -Wert (5,91, Tab. 2) gefunden; somit ist keine Photodissoziation anzunehmen. Im Gegensatz zum 7-DMA-4-HC wird das Carbostyryl nach Ausweis des UV-Spektrums auch bei pH 1 noch nicht protoniert.

Literatur

- ¹ 4. Mitt.: O. S. Wolfbeis, Z. Naturforsch. A **32**, 1065 (1977).
- ² A. Dorlars, C. W. Schellhammer und J. Schroeder, Angew. Chem. **87**, 693 (1975).
- ³ Römpp, Chemie-Lexikon, 7. Aufl., S. 3261. Stuttgart: Franckh. 1975.
- ⁴ D. W. Fink und W. R. Koehler, Anal. Chem. **42**, 990 (1970).
- ⁵ M. Nakashima, J. A. Sousa und R. D. Clapp, Nature **235**, 16 (1972).
- ⁶ P. E. Zinsli, Z. Angew. Math. Phys. **23**, 1003 (1972) und J. Photochem. **1974**, 55.
- ⁷ T. Hinohara, K. Amano und K. Matsui, Nippon Kagaku Kaishi **1976**, 247.
- ⁸ C. V. Shank, A. Dienes, A. M. Trozzolo und J. A. Myer, Appl. Phys. Lett. **16**, 405 (1970); A. Dienes, C. V. Shank und A. M. Trozzolo, Appl. Phys. Lett. **17**, 189 (1970); G. J. Yakatan, R. J. Juneau und S. G. Schulman, Anal. Chem. **44**, 1044 (1972); T. Kindt, E. Lippert und W. Rapp, Z. Naturforsch. **27 a**, 1371 (1972); A. M. Trozzolo, A. Dienes und C. V. Shank, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4700 (1974); S. C. Haydon, Spectrosc. Lett. **1975**, 815; Y. Tsuru, T. Sawada und H. Kamada, Bunseki Kagaku **24**, 594 (1975); Chem. Abstr. **84**, 42683q (1976).
- ⁹ O. S. Wolfbeis, Mh. Chem. **107**, 783 (1976).

- ¹⁰ *E. Lippert*, in: Mol. Photophysics, Vol. II, S. 13ff. (*J. B. Birks*, Hrsg.). Wiley, 1975, und in: Hydrogen Bond **1976**, 1 (*P. Schuster, G. Zundel* und *C. Sandorfy*, Hrsg.). Amsterdam: North Holland Publ.; *M. A. El Bayoumi*, J. Phys. Chem. **80**, 2259 (1976).
- ¹¹ *A. Sonn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1292 (1917).
- ¹² *O. S. Wolfbeis*, Mh. Chem. **108**, 499 (1977).
- ¹³ *R. Anschütz*, Ann. Chem. **367**, 199 (1909).
- ¹⁴ *P. I. Petrovich* und *N. A. Borisevich*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **27**, 703 (1963).
- ¹⁵ *C. E. Wheelock*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1348 (1959).
- ¹⁶ *B. S. Kirkiacharian, M. Ptak* und *C. Helene*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci., **C 266**, 1548 (1968); *P. S. Song* und *W. H. Gordon*, J. Phys. Chem. **74**, 4234 (1970).
- ¹⁷ *E. A. Bababunmi, M. R. French, R. J. Rutman, O. Bassir* und *L. G. Dring*, Biochem. Soc. Trans. **1975**, 940.
- ¹⁸ *Ch. Reichardt*, Lösungsmittelleffekte in der Chemie. Weinheim: Verlag Chemie, 1969.
- ¹⁹ *U. Mayer, V. Gutmann* und *W. Gerger*, Mh. Chem. **106**, 1235 (1975).
- ²⁰ *E. Lippert*, Z. Naturforsch. **10 a**, 541 (1955).
- ²¹ *J. A. R. Mead, J. N. Smith* und *R. T. Williams*, Biochem. J. **61**, 569 (1955).
- ²² *J. Gaultier* und *C. Haww*, Acta crystal. **20**, 703 (1966).
- ²³ *F. Arndt, L. Löwe, R. Ün* und *E. Ayca*, Chem. Ber. **84**, 319 (1951).
- ²⁴ *E. Knobloch, B. Kakac* und *F. Macha*, Chem. Listy **46**, 416 (1952).
- ²⁵ *D. N. Robertson* und *K. P. Link*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1883 (1953); *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 31 (1955); *H. Böhme* und *T. Severin*, Arch. Pharm. **290**, 285 (1957); *M. Dezelic, M. Trkovnik* und *M. Zovko*, Glasnik Hem. Tehnol. Bosne Herceg. **12**, 17 (1963); Chem. Abstr. **63**, 17846h (1965) *G. J. Yakatan, R. J. Juneau* und *S. G. Schulman*, J. Pharm. Sci. **61**, 749 (1972).
- ²⁶ *F. Frosch*, Z. Naturforsch. **28 b**, 459 (1973).
- ²⁷ *R. Srinivasan, R. J. v. Gutfeld, C. S. Angadiyavar* und *R. W. Dreyfus*, Chem. Phys. Lett. **25**, 537 (1974); siehe aber: *G. A. Reynolds* und *K. H. Drexhage*, Opt. Comm. **13**, 222 (1975), Fußnote S. 225.
- ²⁸ Unveröffentlichte eigene Untersuchungen.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. O. S. Wolfbeis
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich