

Spektroskopische Untersuchungen an Merocyaninen I. *) UV- und NMR-Spektren von malodinitril-substituierten vinylogenen Säureamiden

Peter Scheibe **, Siegfried Schneider, Friedrich Dörr,

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München

und Ewald Daltrozzo

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz

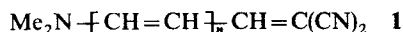
Absorptionsspektren, sichtbar und ultraviolett / Emissionsspektren / Magnetische Kernresonanz / Quantenmechanik

Die UV- und NMR-Spektren von malodinitril-substituierten vinylogenen Säureamiden werden anhand von Modellrechnungen in der PPP-Näherung interpretiert. Durch Einführen von geladenen Pseudozentren läßt sich die Rückwirkung des Lösungsmittelreaktionsfeldes auf die gelösten Moleküle simulieren. Die so berechneten kettenlängenabhängigen Solvatochromie-Effekte stimmen mit den experimentell gefundenen überein.

UV and NMR spectra of open chained merocyanine dyes are investigated and model calculations are performed within the Pariser Parr Pople approximation. The introduction of charged pseudo centers allows to calculate the solvent dependent shifts in the electronic absorption spectra. A good correlation is also found between computed π -charge densities and observed ^1H chemical shifts. Due to the high electronegativity of the malonitrile group, the electronic structure and spectroscopic behaviour of the investigated compounds approach that of the symmetrical polymethine dyes.

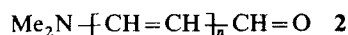
1. Einleitung

Als Merocyanine sind alle konjugierten π -Elektronensysteme aufzufassen, die Endgruppen unterschiedlicher Elektronenaffinität tragen. Bei den von uns untersuchten Verbindungen handelt es sich um die malodinitril-substituierten vinylogenen Säureamide der Formel 1



mit $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

Bezüglich ihrer Eigenschaften nehmen die Merocyanine eine Mittelstellung zwischen den Polyenen und den symmetrischen Polymethinfarbstoffen ein; verglichen mit den vinylogenen Säureamiden 2



sollten die malodinitril-substituierten Merocyanine wegen der größeren Elektronenaffinität der $\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe den Cyaninfarbstoffen (Polymethinen) näherstehen. Charakteristisch für Merocyanine ist ein großes statisches Dipolmoment im Grundzustand S_0 , das bei Anregung in den S_1 -Zustand sogar noch zunimmt. In Zusammenhang damit steht eine starke positive Solvatochromie.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Interpretation der UV- und NMR-spektroskopischen Befunde anhand quantenmechanischer Modellrechnungen.

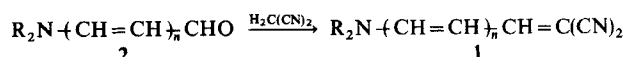
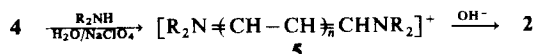
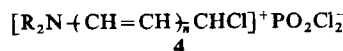
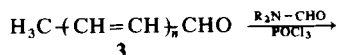
2. Präparatives

Die malodinitril-substituierten vinylogenen Säureamide 1 sind durch Knoevenagel-Kondensation der Aminopolyenale 2 mit Malodinitril zugänglich. Für die Darstellung der Verbindungen 2 stellt

*) Auszüge dieser Arbeit wurden anlässlich der Bunsentagung 1974 in Kassel sowie der Diskussionstagung Herbst 1975 in Königstein vorgetragen [19].

**) Neue Adresse: Fa. Böhringer, Penzberg.

der von Dähne und Mitarbeitern [1] angegebene Weg $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ und nachfolgende Spaltung der symmetrischen Polymethine 5 in schwach basischer wäßriger Lösung [3] ein allgemeines Syntheseprinzip dar:



Da die Stabilität der Vilsmeier-Addukte 4 in wäßriger Lösung mit sinkender Kettenlänge stark abnimmt, so daß selbst bei Eiskühlung Ausbeuteverluste entstehen und außerdem unübersichtliche Formylierungen in der chromophoren Kette nicht ganz umgangen werden können [1], werden die niederen Kettenglieder von 2 ($n = 0, 1, 2$) besser durch andere Synthesen dargestellt, wie z. B. 2 mit $n = 1$ durch Addition von Dimethylamin an Propargylaldehyd [2] oder 2 mit $n = 2$ durch Spaltung quartärer Pyridiniumverbindungen mit Dimethylamin [3].

N,N-Dimethylamino-Methylenmalodinitril (1, $n = 0$)

Für die Darstellung der Verbindung sind mehrere Wege bekannt [4–7]; wir stellten sie wie folgt dar:

25 g Malodinitril, 50 g Orthoameisensäureäthylester sowie 30 ml Essigsäureanhydrid werden 10 Std. am Rückfluß erhitzt. Sodann wird der Ansatz im Wasserstrahlvakuum bei ca. 50°C auf die Hälfte eingeengt. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Brei grober Kristalle. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Isopropylalkohol ergibt farblose grobe Kristalle des Äthoxymethylenmalodinitrils (Fp. 67°C , Ausbeute 60% d. Th.).

Äquimolare Mengen Äthoxymethylenmalodinitril und Dimethylamin (40%ige äthanolische Lösung) werden zusammengegeben. Nach Abklingen der unter erheblicher Wärmetönung ablaufenden Reaktion erhitzt man noch 30 min auf dem Wasserbad. Das Reak-

tionsgemisch erstarrt bei Kühlung im Eisbad zu einem farblosen Kristallbrei, der auf einem Tonteller abgepreßt und mehrmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert wird. Farblose Kristalle v. Fp. 81°C, Ausbeute 75% d. Th.

$C_6H_7N_3$ (121,1) ber. C 59,48 H 5,82 N 34,69
gef. C 59,66 H 5,89 N 34,88

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1 mit $n = 1, 2, 3, 4$

0,002 mol umkristallisiertes Malodinitril werden mit 0,002 mol vinyloges Säureamid 2 in 100 ml Benzol einer Knoevenagel-Kondensation nach Cope unterworfen. Mit 1,15 ml 40%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung sowie 1,3 ml Eisessig werden die Komponenten am Rückfluß unter Zuhilfenahme eines Wasserabschneiders umgesetzt, bis die Reaktion beendet ist (ca. 30–60 min). Nach Abziehen eines Teils des Lösungsmittels und Versetzen mit geringen Mengen Petroläther kristallisiert das malodinitrilsubstituierte vinyloge Säureamid 1 aus. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther werden die Verbindungen im Hochvakuum sublimiert [8]

1 mit $n = 1$ [9]; Fp. 131°C

$C_8H_9N_3$ (142,2) ber. C 65,28 H 6,16 N 28,55
gef. C 65,12 H 6,12 N 28,50

1 mit $n = 2$; Fp. 180°C

$C_{10}H_{11}N_3$ (173,2) ber. C 69,34 H 6,40 N 24,26
gef. C 69,46 H 6,36 N 24,16

1 mit $n = 3$; Zp. 145°C

$C_{12}H_{13}N_3$ (199,3) ber. C 72,33 H 6,57 N 21,09
gef. C 71,34 H 6,21 N 20,70

1 mit $n = 4$; Zp. 150°C

$C_{14}H_{15}N_3$ (225,3) ber. C 74,64 H 6,71 N 18,65
gef. C 74,34 H 6,61 N 18,39

3a) Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit der untersuchten Verbindungen wurde nur DMSO- d_6 als Lösungsmittel verwendet. Bei der Interpretation ist zu berücksichtigen, daß dieses Lösungsmittel sowohl H-Donor- als auch H-Akzeptor-Eigenschaften hat.

Die Fluoreszenz- und Polarisationsgradspektren wurden mit einem selbstregistrierenden Fluorimeter gemessen. Eine Beschreibung der Apparatur ist in [10] enthalten. Absorptionsspektren bei Normal- und Tieftemperatur wurden mittels eines Zeiss-Spektralphotometers bestimmt. Die Auswahl der Lösungsmittel ist im wesentlichen durch die Löslichkeit der Proben bei tiefen Temperaturen bestimmt.

3b) Quantenmechanische Modellrechnungen

Die Modellrechnungen wurden in der bekannten Näherung nach Pariser, Parr und Pople durchgeführt, wobei auf eine „Optimierung“ des Parametersatzes bewußt verzichtet wurde. Alle zur Berechnung des isolierten Moleküls notwendigen Parameter (vgl. Tabelle 1) wurden einer früheren Arbeit entnommen [11].

Tabelle 1

In den Modellrechnungen verwendete Parameterwerte in eV ($p = \pi$ -Bindungsordnung)

C (in $C \cdots C \cdots C$)	N (in $-C \equiv N$)	N (in $-NMe_2$)
$U_{CC} = 0$	$U_{NN} = -3$	$U_{NN} = -7,5$
$\gamma_{CC} = 8,25$	$\gamma_{NN} = 9,50$	$\gamma_{NN} = 10,30$
$\gamma_{CC'} = 5,20$	$\gamma_{CN} = 5,40$	$\gamma_{CN} = 5,60$
$\gamma_{CC} = 10/r_{CC}$	$\gamma_{CN} = \gamma_{CC}$	$\gamma_{CN} = \gamma_{CC}$
$\beta_{CC} = -2,0 - 0,6p_{CC}$	$\beta_{CN} = 1,3\beta_{CC}$	$\beta_{CN} = \beta_{CC}$

Um die Rückwirkung eines Reaktionsfeldes auf das π -Elektronensystem des gelösten Farbstoffmoleküls zu untersuchen, wird die Schrödinger-Gleichung ein zweites Mal gelöst, und zwar für ein System, das neben dem Chromophor zwei weitere Zentren (Pseudozentren) enthält. Deren Lage im Raum ist so gewählt, daß die Verbindungslinie genau mit dem für das isolierte Molekül im Grundzustand berechneten Dipolmoment übereinstimmt. Da beide Zentren mit dem Farbstoff nicht konjugieren, sondern nur über die Coulomb-Wechselwirkung auf das π -Elektronensystem des Chromophors eine „Störung“ ausüben, läßt sich durch Variation der Ladung L der Pseudozentren ein mehr oder weniger starkes Reaktionsfeld am Ort des Farbstoffes simulieren. Der Abstand der Pseudozentren vom Molekülmittelpunkt war bei allen Rechnungen gleich und betrug einheitlich 20 Å.

4. Ergebnisse und Diskussion

4a) UV-Spektren

Die Abb. 1 bis 5 zeigen die UV-Absorptionsspektren der Verbindungen 1 mit $n = 0$ bis 4 in Äthanol als Lösungsmittel. Erwartungsgemäß verschiebt sich der von den höheren Singulettübergängen deutlich abgesetzte $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang mit zunehmender Kettenlänge stark bathochrom ($\lambda_{max} = 280$ nm für $n = 0$ nach $\lambda_{max} = 620$ nm für $n = 4$). Die Abhängigkeit der Spektren vom Lösungsmittel (Solvatochromie)

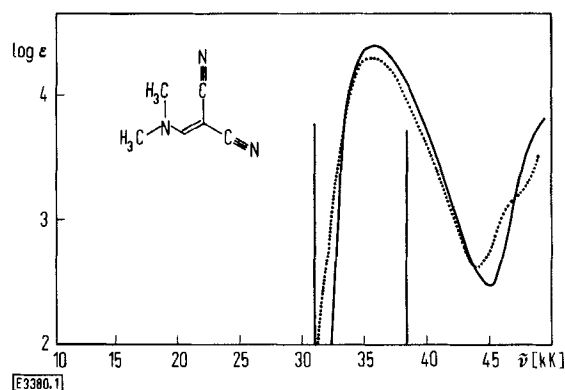


Abb. 1

Absorptionsspektrum von 1, $n = 0$ in Äthanol bei 300 K (---) und 77 K (—). Das Balkenspektrum stellt die berechneten Absorptionsbanden dar (siehe Tabelle 5)

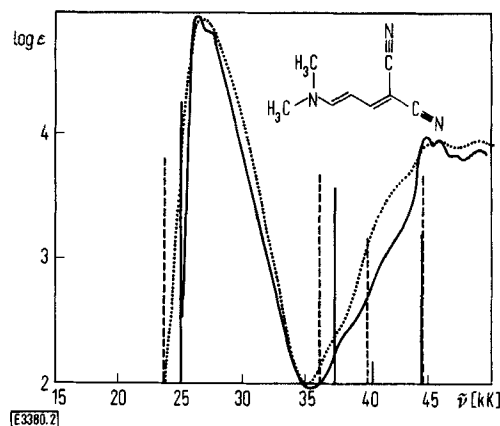


Abb. 2

Absorptionsspektrum von 1, $n = 1$ in Äthanol bei 300 K (---) und 77 K (—). Das Balkenspektrum stellt die berechneten Absorptionsbanden (— = trans, --- = cis) dar (siehe Tabelle 5)

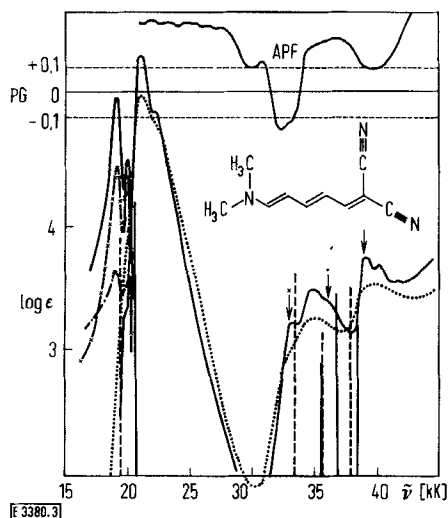


Abb. 3

Absorptions-, Emissions- und Polarisationsgradspektren von 1, $n = 2$ in Äthanol. Absorption bei 300 K (---) und 77 K (—). Fluoreszenz: Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_A = 33,0$ kK (—x—x—) und $\tilde{\nu}_A = 36,0$ kK (---); spektrale Auflösung: 200 cm^{-1} . Polarisationsgrad der Absorption (APF): $\tilde{\nu}_B = 19,0$ kK. Das Balkenspektrum stellt die berechneten Absorptionsbanden (— $\hat{=}$ trans, --- $\hat{=}$ cis) dar (siehe Tabelle 5)

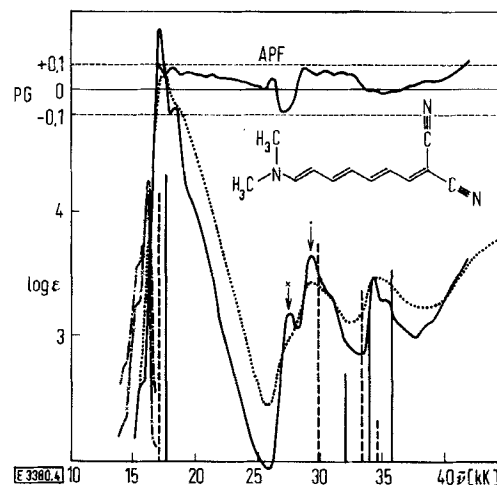


Abb. 4

Absorptions-, Emissions- und Polarisationsgradspektren von 1, $n = 3$ in Äthanol. Absorption bei 300 K (---) und 77 K (—). Fluoreszenz: Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_A = 27,5$ kK (—x—x—) und $\tilde{\nu}_A = 29,5$ kK (---); spektrale Auflösung: 200 cm^{-1} . Polarisationsgrad der Absorption (APF): $\tilde{\nu}_B = 16,2$ kK. Das Balkenspektrum stellt die berechneten Absorptionsbanden (— $\hat{=}$ trans, --- $\hat{=}$ cis) dar (siehe Tabelle 5)

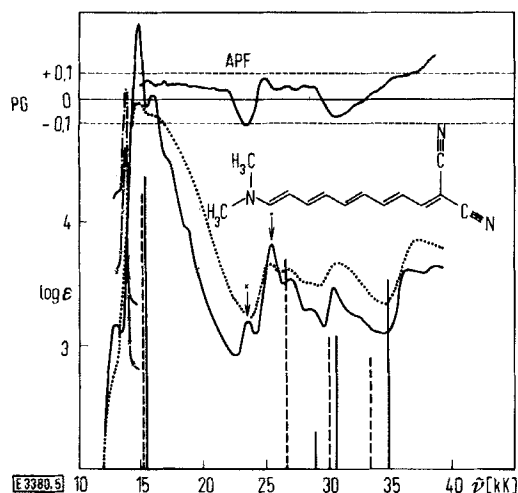


Abb. 5

Absorptions-, Emissions- und Polarisationsgradspektren von 1, $n = 4$ in Äthanol. Absorption bei 300 K (---) und 77 K (—). Fluoreszenz: Anregungswellenzahl $\tilde{\nu}_A = 23,5$ kK (—x—x—) und $\tilde{\nu}_A = 25,2$ kK (---); spektrale Auflösung: 200 cm^{-1} . Polarisationsgrad der Absorption (APF): $\tilde{\nu}_B = 13,7$ kK. Das Balkenspektrum stellt die berechneten Absorptionsbanden (— $\hat{=}$ trans, --- $\hat{=}$ cis) dar (siehe Tabelle 5)

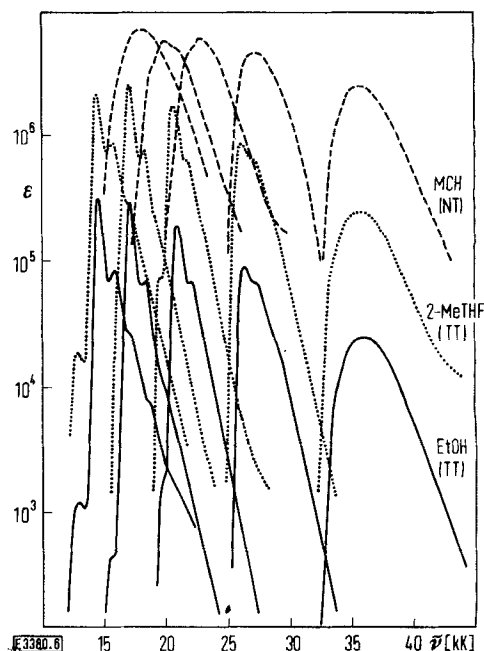


Abb. 6

Solvatochromie der ersten Absorptionsbande der Verbindungen 1, $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Die angegebenen ε -Werte gelten für das Lösungsmittel Äthanol. Die Spektren in 2-Me-THF sind um eine, die in Methylcyclohexan um zwei Dekaden nach oben verschoben

nimmt mit steigender Kettenlänge zu, wie Abb. 6 am Beispiel der ersten Absorptionsbande zeigt.

Die in den Tabellen 2–6 zusammengefaßten Ergebnisse der Modellrechnungen beziehen sich auf die all-trans-Konfiguration („trans“) und die energetisch günstigste mono-cis-Form 1' („cis“) (vgl. auch Teil II dieser Arbeit.)

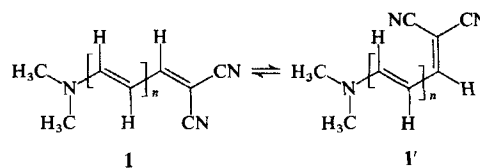


Tabelle 2
Ergebnisse der Modellrechnungen für die Verbindungen 1 mit $n = 0-4$

	$n = 0$	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$	
		trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis
$E(S_1 \leftarrow S_0)$ [kK] (f)	30,8 (0,64)	25,5 (1,17)	24,0 (0,53)	21,8 (1,56)	21,1 (0,74)	19,5 (1,89)	19,6 (1,06)	18,0 (2,18)	18,5 (1,43)
$E(S_2 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, α)	39,7 (0,52, 69°)	39,3 (0,26, 58°)	37,5 (0,30, 45°)	35,6 (0,11, 3°)	34,1 (0,41, 41°)	32,5 (0,19, 7°)	31,3 (0,61, 38°)	30,1 (0,22, 5°)	28,9 (0,61, 37°)
$E(S_3 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, β)	54,6 (0,01, 46°)	40,7 (0,10, 85°)	39,8 (0,12, 25°)	38,3 (0,10, 77°)	38,2 (0,34, 66°)	34,2 (0,10, 68°)	34,1 (0,11, 71°)	31,1 (0,14, 50°)	31,4 (0,03, 32°)
$E(S_4 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, γ)	56,6 (0,21, 81°)	44,1 (0,15, 90°)	43,7 (0,54, 90°)	40,3 (0,31, 68°)	39,3 (0,14, 3°)	40,4 (0,16, 67°)	38,9 (0,05, 24°)	38,1 (0,00, —)	36,9 (0,01, 70°)
$E(T_1 \leftarrow S_0)$ [kK]	14,0	10,6	11,0	8,9	10,6	8,1	9,3	7,7	8,0
$E_\pi(\text{trans}) - E_\pi(\text{cis})$ [eV]	—	-0,394		-0,344		-0,319		-0,298	

Das Stereoisomeriegleichgewicht $1 \rightleftharpoons 1'$ liegt in allen Fällen weit auf der Seite des trans-Isomeren 1. Trotz der kleinen Konzentration macht sich das Isomere 1 aber im Absorptionsspektrum durch eine Inflexion oder eine intensitätsschwache Bande im langwelligen Anstieg der ersten Absorptionsbande der all-trans-Form 1 deutlich bemerkbar.

Die Modellrechnungen bestätigen die Vermutung, daß sich die Absorptionsspektren der trans- und cis-Form nur geringfügig unterscheiden (Tabelle 2 bzw. 5). Bezüglich des längstwelligen Elektronenübergangs ergibt sich erwartungsgemäß, daß die Oszillatorenstärke der cis-Form 1' etwas geringer ist als die der trans-Form. Bei den kurzkettigen Verbindungen liegt der Übergang etwas längerwellig, bei den langkettigen Verbindungen scheint sich die Reihenfolge in den unpolaren Lösungsmitteln umzudrehen. Daß cis- und trans-Form nebeneinander vorliegen, bestätigt auch die Beobachtung, daß sich das Emissionsspektrum ändert, wenn man die Wellenlänge des Anregungslichtes im Bereich der zweiten Banden variiert (vgl. Abb. 3 und 4). Aus den Modellrechnungen ergibt sich nämlich, daß die zweite Bande der cis-Form intensiver sein und langwelliger liegen sollte als der entsprechende Übergang der trans-Form.

Die berechneten π -Elektronenenergien (die natürlich nicht notwendigerweise ein Maß für die Gesamtenergien sein müssen) weisen die trans-Form als das stabilere Isomere aus, d.h., ein Übergang zu tieferen Temperaturen sollte die Ausbildung dieser Form begünstigen. Als Konsequenz dieser beiden Aussagen müßte also die langwellige Flanke der zweiten Elektronenbande beim Übergang zu tieferen Temperaturen abgeschwächt werden; letzteres steht in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Geht man davon aus, daß die angegebenen Spektren die Überlagerung der Spektren von trans- und cis-Form sind, läßt sich auch der Verlauf der Polarisationsgradspektren ver-

stehen. (Da nur die Verbindungen mit $n = 2, 3, 4$ eine hinreichend starke Emission aufweisen, konnte nur für diese ein Polarisationsgradspektrum APF aufgenommen werden.) Im Bereich der ersten Bande, wo Absorptions- und Emissionsoszillator übereinstimmen, ist der Polarisationsgrad positiv, und zwar größer als 0,3. Im Bereich des postulierten $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs der cis-Form fällt er ab, da hier die Übergangsmomente von Absorption und Emission nach den Rechnungen einen Winkel α von ca. 40° bilden. (Nach den unten gemachten Ausführungen sind für den Vergleich mit den Spektren in polaren Lösungsmitteln die Ergebnisse der Tabelle 5, für die in unpolaren Lösungsmitteln die Ergebnisse aus Tabelle 2 heranzuziehen. Die Argumentation hinsichtlich der Polarisationspektren (APF) verläuft jedoch in beiden Fällen gleich, da diese sich beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln in ihrem qualitativen Verlauf nicht ändern.) Der zweite Übergang der trans-Form hingegen steht zum ersten unter einem Winkel α von 25° oder weniger; daher das Ansteigen des Polarisationsgrads im Bereich dieses trans-Übergangs.

Das Übergangsmoment der dritten Elektronenanregung bildet sowohl in der cis- wie auch in der trans-Form mit dem der ersten Elektronenanregung einen Winkel β von ca. 60°. Dies erklärt den einheitlich niedrigen Wert des Polarisationsgrades im Bereich dieser Banden.

4b) Solvatochromie-Effekte

Wie bereits angedeutet, nimmt die Stärke der bathochromen Verschiebung beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel mit der Kettenlänge zu. Zur Interpretation von Solvatochromieeffekten werden in der Regel zwei Modellvorstellungen herangezogen [12, 13]:

a) Da Grund- und angeregter Zustand unterschiedliche Dipolmomente aufweisen (vgl. Tabelle 3), sollten sie in

Tabelle 3
Dipolmomente und Dipolmomentänderungen der Verbindungen 1, $n = 0-4$

Kettenlänge n	Modellrechnung			Experiment [14]	
	$ \mu(S_0) $	$ \mu(S_1) $	$\frac{ \Delta\mu(S_1 \leftarrow S_0) }{\times [\Delta\mu, \mu(S_0)]}$	$ \mu(S_0) $	$ \Delta\mu(S_1 \leftarrow S_0) $
0	8,6	6,7	1,9/177°	8,5	$0 \leq \Delta\mu \leq 2$
1	11,4	12,4	1,5/55°	10,6	3,3
2	13,5	17,7	4,6/25°	12,7	7,6
3	15,1	22,3	7,5/17°	13,6	11,5
4	16,3	26,0	9,9/14°	13,9	15,8

Tabelle 4
Bathochrome Verschiebung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs (in cm^{-1}) der Verbindungen 1, $n = 0-4$

Verbindung	Experimentell (Me-Cyclohexan $\rightarrow$ Äthanol)	Max. Verschiebung (theor.) für		Produkt (theor.) $\mu(S_0) \cdot \Delta\mu(S_1 \leftarrow S_0)$
		trans	cis	
$n = 0$	-200	-100		-16,3
$n = 1$	900	500	0	7,5
$n = 2$	2000	1100	1600	56
$n = 3$	2600	1900	2500	108
$n = 4$	4000	2600	3300	156

einem Lösungsmittel hinreichend hoher Dielektrizitätskonstante unterschiedlich stark stabilisiert werden.

- b) Durch die starken Dipolmomente wird das umgebende Lösungsmittel polarisiert. Das induzierte Lösungsmittelfeld wirkt auf das gelöste Molekül zurück und bewirkt eine Änderung der Elektronenstruktur.

In beiden Betrachtungsweisen werden spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken oder Donator- und Akzeptor-Beziehungen sowie Dispersionskräfte nicht explizit berücksichtigt. Obwohl Auswirkungen dieser Effekte bei den

untersuchten Verbindungen nicht ganz auszuschließen sind, erweist sich doch, daß unsere Modellrechnungen, die die Effekte a) und b) berücksichtigen, in der Lage sind, die experimentellen Beobachtungen gut zu interpretieren. In Tabelle 3 sind die berechneten Dipolmomente im S_0 - und S_1 -Zustand sowie deren Änderungen den experimentell bestimmten Werten [14] gegenübergestellt. Beide Untersuchungen stimmen darin überein, daß die Dipolmomente im Grundzustand zwischen 8 und 16 Debye betrugen, wobei die Zunahme pro $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe nach oben hin kleiner wird. Bei Anregung in den ersten Singulettzustand vergrößert sich das Dipolmoment noch beträchtlich ($n \geq 1$), die Zunahme der Änderung pro $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe ist etwa konstant.

Das in erster Näherung für die Größe der bathochromen Verschiebung maßgebliche Skalarprodukt $\mu(S_0) \cdot \Delta\mu$ nimmt mit steigender Kettenlänge aus zwei Gründen zu: mit wachsendem n werden das Dipolmoment $\mu(S_0)$ und die Änderung $|\Delta\mu|$ immer größer, der Winkel zwischen beiden wird gleichzeitig kleiner. Ein Vergleich der in Tabelle 4 angegebenen Werte der beobachteten Verschiebungen mit dem Wert der betreffenden Skalarprodukte zeigt aber, daß man bei den länger-kettigen Verbindungen viel größere Verschiebungen beobachten müßte, wenn die dieser Näherung zugrunde

Tabelle 5
Ergebnisse der Modellrechnungen für die Verbindungen 1 mit $n = 0-4$ (Rechnung unter Berücksichtigung des im Text beschriebenen Reaktionsfeldes)

	$n = 0$	$n = 1$		$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$	
		trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis
$E(S_1 \leftarrow S_0)$ [kK] (f)	31,0 (0,62)	25,0 (1,15)	23,7 (0,65)	20,7 (1,57)	19,5 (0,81)	17,6 (1,95)	17,1 (1,15)	15,4 (2,29)	15,2 (1,57)
$E(S_2 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, α)	38,5 (0,54, 70°)	37,4 (0,38, 64°)	36,2 (0,45, 44°)	35,5 (0,08, 25°)	33,4 (0,40, 42°)	32,0 (0,05, 8°)	29,8 (0,51, 40°)	28,9 (0,02, 27°)	26,6 (0,51, 40°)
$E(S_3 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, β)	54,0 (0,01, 14°)	40,5 (0,01, 46°)	40,0 (0,10, 38°)	36,8 (0,28, 70°)	35,5 (0,13, 6°)	33,9 (0,11, 81°)	33,3 (0,23, 44°)	30,6 (0,12, 64°)	30,0 (0,12, 7°)
$E(S_4 \leftarrow S_0)$ [kK] (f, α)	57,0 (0,31, 75°)	44,6 (0,16, 80°)	44,6 (0,48, 71°)	38,4 (0,16, 81°)	37,9 (0,31, 67°)	35,8 (0,34, 65°)	34,6 (0,02, 20°)	34,8 (0,33, 62°)	33,4 (0,08, 8°)
$E(T_1 \leftarrow S_0)$ [kK]	14,5	11,2	11,2	8,7	9,6	7,3	8,1		6,7
$E_A(\text{trans}) - E_A(\text{cis})$ [eV]		+0,0500		-0,470		-0,623		-0,715	

liegende Annahme – keine Rückkopplung des Lösungsmittels auf das π -Elektronensystem – richtig wäre.

Um aus den Modellrechnungen die Rückwirkung des polarisierten Lösungsmittelkäfigs auf das gelöste Molekül abschätzen zu können, wurde dieses einem Reaktionsfeld ausgesetzt (vgl. Abschnitt 3b). Eine solche Studie erscheint auch im Zusammenhang mit den kinetischen Messungen (siehe Teil II dieser Arbeit) interessant, denn eine durch das Reaktionsfeld induzierte Änderung der π -Elektronenverteilung sollte auch das Isomerisierungsverhalten dieser Verbindungen beeinflussen.

Die Abb. 7 zeigt die Verschiebung des längstwelligen Übergangs als Funktion des angelegten Feldes, hier ausgedrückt durch die Ladung L der beiden Pseudozentren, die sich im Abstand von 20 Å vom Molekülmittelpunkt befinden. Bemerkenswert in dieser Darstellung ist, daß die bei kleinen Feldstärken proportional zum Feld zunehmende bathochrome Verschiebung (positive Solvatochromie) unter dem Einfluß sehr starker Felder in eine negative Solvatochromie umschlägt. (Ein solches Verhalten ist bereits aufgrund des Försterschen Modells [12] zu erwarten.) Interessant ist weiter, daß dieser Umschlag bei allen Verbindungen bei ungefähr der gleichen Feldstärke von ca. $3 \cdot 10^9$ V/m entlang der Kette ($L = 4$) stattfindet. Die auf diese Weise erhaltenen, maximalen bathochromen Verschiebungen spiegeln die experimentell beobachtete Abstufung zufriedenstellend wider (vgl. Tabelle 4). Wir wollen daher bei der im nächsten Abschnitt folgenden Diskussion davon ausgehen, daß die unter dem Einfluß dieses Feldes ($L = 4$) modifizierte π -Elektronenverteilung derjenigen in polaren Lösungsmitteln hinreichend nahe kommt. Dabei bleibt natürlich die Frage offen, inwieweit der die Ladungsverschiebung bewirkende Effekt ausschließlich das Reaktionsfeld des (isotrop angenommenen) Lösungsmittels ist oder inwieweit spezifische

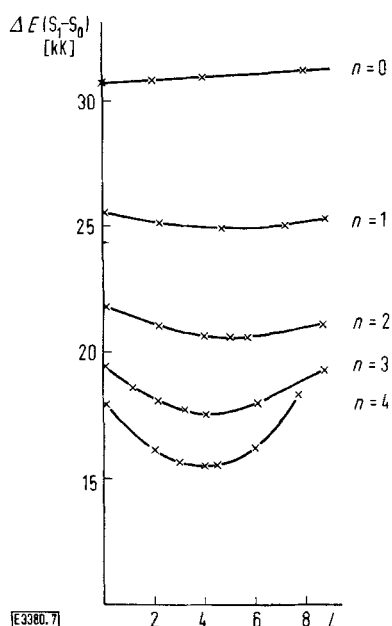


Abb. 7

Lage der längstwelligen Absorptionsbande der Verbindungen 1 mit $n = 0-4$ in Abhängigkeit von der Stärke des simulierten Reaktionsfeldes (Ladung L der Pseudozentren)

Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken den Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor ebenfalls begünstigen. Weil sich bei elektronischer Anregung die π -Elektronendichten an den Malodinitrilgruppen jedoch nur geringfügig ändern, sollte der durch H-Brücken verursachte Anteil an der bathochromen Verschiebung der längstwelligen Bande 400 cm^{-1} keinesfalls überschreiten.

4c) Emissionsspektren

Wie bereits ausgeführt wurde, weisen nur die Verbindungen 1 mit $n = 2, 3, 4$ eine meßbare Fluoreszenzemission $S_1 \rightarrow S_0$ auf, Phosphoreszenz $T_1 \rightarrow S_0$ konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Letzteres ist nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß die berechneten Triplettenergien zwischen 7,7 und 14 kK liegen. Das Fluoreszenzverhalten der genannten Verbindungen ist jedoch in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Da noch weitere Untersuchungen notwendig sind, um die Kinetik der angeregten Zustände voll erfassen zu können, soll hier nur eine Aufzählung der beobachteten Erscheinungen erfolgen:

- Die Intensität der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz ist stark temperaturabhängig; lediglich die Verbindung mit $n = 3$ emittiert bei Zimmertemperatur, wenn als Lösungsmittel Glycerin verwendet wird.
- Die Quantenausbeute der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz ist abhängig von der Anregungswellenlänge, und zwar in einem Ausmaß, daß die für cis- und trans-Form zu erwartenden Unterschiede allein die Variation nicht erklären können.
- Im Bereich zwischen erster und zweiter Elektronenbande wird eine schwache, kurzlebige Emission beobachtet, wenn man in den S_2 -Zustand anregt (für die Verbindung mit $n = 3$ ergab sich in Äthanol bei $T = 77 \text{ K}$ eine Abklingdauer von 0,7 ns).
- Die Abklingdauer der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz der Verbindung mit $n = 3$ bei $T = 300 \text{ K}$ in Glycerin wurde zu 0,5 ns bestimmt [15].
- Bei Anregung in den S_2 -Zustand tritt bei den Verbindungen mit $n = 2, 3, 4$ in Lösung unterhalb 100 K neben der prompten auch eine verzögerte Emission ($\tau \sim 10^{-3} - 10^0 \text{ s}$) auf. Die spektrale Verteilung der verzögerten Emission stimmt mit der der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz überein.

Die Fluoreszenzspektren der Verbindung mit $n = 2$ (vgl. Abb. 3) zeigen deutlich, daß die spektrale Verteilung der Emission abhängig ist von der Anregungswellenlänge, d. h. vom Verhältnis der optischen Dichten der cis- und trans-Form bei der betreffenden Wellenlänge. Bestrahlt man die Probe vor dem Einfrieren und verschiebt so das Gleichgewicht zugunsten der cis-Form, ändert sich die Spektralverteilung ebenfalls. Von den beiden Emissionsmaxima in Abb. 3 muß daher das langwellige der cis-, das kürzerwellige der trans-Konfiguration zugeordnet werden (Aufspaltung: ca. 700 cm^{-1}). Bei längeren Ketten ist die zu erwartende Aufspaltung kleiner, der Effekt weniger ausgeprägt.

Von der unter c) erwähnten kurzlebigen Emission glauben wir, daß es sich wie bei der Azulenderivaten [16] um eine $S_2 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz handelt. Hier wie dort ist die Energielücke zwischen S_2 - und S_1 -Zustand größer als 10 kK, d. h.,

aufgrund des Energielückengesetzes wird die Rate für den strahlungslosen IC-Prozeß so langsam, daß die Fluoreszenz-emission mit ihm konkurrieren kann.

4d) NMR-Spektren

Von Radezia, Dähne und Mitarbeiter [17] wurde gezeigt, daß bei den vinylogenen Säureamiden **2** wie bei den entsprechenden symmetrischen Polymethinen zwischen der chemischen Verschiebung δ_H der Protonen und den in PPP-Näherung berechneten π -Elektronendichten der benachbarten C-Zentren ein linearer Zusammenhang besteht. In den Tabellen 6/1–5 sind daher die berechneten Nettoladungen und die

Tabelle 6/1
Netto-Ladungen q und π -Bindungsordnungen p der Verbindung **1**, $n = 0$

Me ₂ N — C _α — C(CN) ₂				
ohne Feld	$q(S_1)$	+0,62	–0,40	+0,09
	$q(S_0)$	+0,54	–0,01	–0,28
	$p(S_1)$	0,57	0,40	
	$p(S_0)$	0,72	0,64	
mit Feld	$q(S_1)$	+0,62	–0,39	–0,10
	$q(S_0)$	+0,60	0,00	–0,30
	$p(S_1)$	0,48	0,41	
	$p(S_0)$	0,76	0,60	

Tabelle 6/2
Nettoladungen q und π -Bindungsordnungen p der Verbindung **1**, $n = 1$

Me ₂ N — C _α — C _β —  — C _γ — C(CN) ₂							
trans	ohne Feld	q(S ₁)	+0,60	−0,19	+0,05	−0,17	+0,01
		q(S ₀)	+0,52	−0,02	−0,27	+0,09	−0,14
		p(S ₁)	0,57	0,53	0,63	0,52	
		p(S ₀)	0,70	0,66	0,52	0,76	
	mit Feld	q(S ₁)	+0,62	−0,18	+0,04	−0,18	+0,02
		q(S ₀)	+0,60	0,00	−0,27	+0,12	−0,19
		p(S ₁)	0,59	0,54	0,62	0,52	
		p(S ₀)	0,76	0,60	0,58	0,70	
		chem. Verschieb. [Hz]		468	334	458	
		Kopplungskonst. [Hz]			11,75	12,75	
cis	ohne Feld	q(S ₁)	+0,64	−0,12	+0,09	−0,21	−0,04
		q(S ₀)	+0,49	−0,01	−0,30	+0,11	−0,12
		p(S ₁)	0,63	0,60	0,50	0,57	
		p(S ₀)	0,69	0,68	0,45	0,79	
	mit Feld	q(S ₁)	+0,58	−0,18	0,04	−0,15	+0,04
		q(S ₀)	+0,60	0,01	−0,26	+0,12	−0,20
		p(S ₁)	0,60	0,55	0,62	0,51	
		p(S ₀)	0,77	0,58	0,61	0,68	

Tabelle 6/3
Nettoladungen q und π -Bindungsordnungen p der Verbindung **1**, $n = 2$

Me ₂ N — C _α — C _β — C _γ — C _δ — C _ε — C(CN) ₂									
trans	ohne Feld	q(S ₁)	+0,59	−0,12	−0,03	−0,07	+0,09	−0,12	−0,07
		q(S ₀)	+0,50	−0,03	−0,26	+0,08	−0,12	+0,09	−0,11
		p(S ₁)	0,64	0,59	0,60	0,60	0,60	0,59	
		p(S ₀)	0,69	0,67	0,51	0,77	0,49	0,77	
	mit Feld	q(S ₁)	+0,64	−0,10	−0,06	−0,07	−0,11	−0,13	−0,07
		q(S ₀)	+0,62	0,00	−0,27	+0,12	−0,15	0,11	−0,18
		p(S ₁)	0,67	0,57	0,61	0,60	0,60	0,58	
		p(S ₀)	0,77	0,59	0,60	0,69	0,57	0,70	
chem. Verschieb. [Hz]			459	346	443	370	455		
Kopplungskonst. [Hz]				11,75	12,50	12,50	13,00		
cis	ohne Feld	q(S ₁)	+0,59	−0,06	−0,05	−0,02	0,13	−0,17	−0,09
		q(S ₀)	+0,49	−0,02	−0,27	+0,08	−0,14	+0,10	−0,09
		p(S ₁)	0,67	0,59	0,57	0,67	0,50	0,53	
		p(S ₀)	0,68	0,68	0,49	0,80	0,42	0,81	
	mit Feld	q(S ₁)	+0,65	−0,06	−0,06	−0,02	0,14	−0,20	−0,10
		q(S ₀)	+0,58	−0,01	−0,28	+0,11	−0,13	0,11	−0,14
		p(S ₁)	0,72	0,57	0,57	0,69	0,49	0,61	
		p(S ₀)	0,75	0,62	0,55	0,74	0,48	0,76	

Tabelle 6/4
Netto-Ladungen q und π -Bindungsordnungen p der Verbindungen 1, $n = 3$

		Me ₂ N — C _α — C _β — C _γ — C _δ — C _γ — C _β —  — C _α — C(CN) ₂									
trans	ohne Feld	q(S ₁)	+ 0,59	- 0,08	- 0,10	- 0,02	+ 0,07	- 0,08	0,02	- 0,07	- 0,09
		q(S ₀)	+ 0,50	- 0,03	- 0,26	+ 0,07	- 0,00	+ 0,08	- 0,09	+ 0,08	- 0,09
		p(S ₁)	0,68	0,59	0,58	0,65	0,57	0,64	0,57	0,65	
		p(S ₀)	0,68	0,67	0,50	0,78	0,48	0,79	0,47	0,79	
	mit Feld	q(S ₁)	+ 0,66	- 0,06	- 0,13	- 0,02	0,07	- 0,08	+ 0,05	- 0,08	- 0,00
		q(S ₀)	+ 0,65	0,00	- 0,26	+ 0,12	- 0,14	+ 0,11	- 0,14	+ 0,10	- 0,18
		p(S ₁)	0,72	0,56	0,61	0,60	0,60	0,61	0,61	0,61	
		p(S ₀)	0,79	0,56	0,62	0,66	0,66	0,67	0,59	0,69	
chem. Verschieb. [Hz]			455	343	435	371	440	371	454		
Kopplungskonst. [Hz]				12,2	12,3	12,5	12,5	12,5	12,5		
cis	ohne Feld	q(S ₁)	+ 0,57	- 0,07	- 0,12	+ 0,02	+ 0,07	- 0,05	+ 0,06	- 0,11	- 0,10
		q(S ₀)	0,48	- 0,03	- 0,26	+ 0,07	- 0,11	+ 0,07	- 0,11	+ 0,09	- 0,08
		p(S ₁)	0,70	0,59	0,57	0,65	0,53	0,71	0,49	0,66	
		p(S ₀)	0,68	0,68	0,48	0,79	0,45	0,82	0,40	0,81	
	mit Feld	q(S ₁)	+ 0,66	- 0,05	- 0,13	+ 0,03	0,07	- 0,05	0,07	- 0,15	- 0,12
		q(S ₀)	+ 0,61	- 0,01	- 0,27	+ 0,11	- 0,14	0,10	- 0,16	+ 0,10	- 0,13
		p(S ₁)	0,75	0,56	0,61	0,64	0,54	0,72	0,47	0,64	
		p(S ₀)	0,76	0,60	0,58	0,70	0,54	0,75	0,48	0,77	

Tabelle 6/5
Netto-Ladungen q und π -Bindungsordnungen p der Verbindung 1, $n = 4$

		Me ₂ N — C _α — C _β — C _γ — C _δ — C _ε — C _δ — C _γ — C _β — C _α — C(CN) ₂											
trans	ohne Feld	$q(S_1)$	+0,57	-0,07	-0,13	+0,01	+0,05	-0,05	+0,04	-0,06	-0,02	-0,04	-0,10
		$q(S_0)$	+0,41	-0,03	-0,26	+0,06	-0,11	+0,06	-0,08	+0,07	-0,07	+0,08	-0,08
		$p(S_1)$	0,70	0,62	0,56	0,67	0,55	0,67	0,55	0,66	0,54	0,68	
		$p(S_0)$	0,68	0,68	0,49	0,78	0,47	0,79	0,46	0,79	0,46	0,80	
	mit Feld	$q(S_1)$	0,69	-0,04	-0,16	+0,02	-0,02	-0,05	+0,05	-0,06	+0,09	-0,04	-0,12
		$q(S_0)$	0,71	+0,01	-0,25	+0,01	-0,13	+0,10	-0,13	0,10	-0,14	+0,09	0,20
		$p(S_1)$	0,80	0,50	0,64	0,60	0,63	0,62	0,62	0,61	0,67	0,85	
		$p(S_0)$	0,82	0,52	0,67	0,61	0,65	0,63	0,63	0,64	0,61	0,90	
cis	ohne Feld	$q(S_1)$	+0,56	-0,06	-0,14	+0,02	+0,03	-0,02	+0,04	-0,04	+0,00	-0,06	-0,10
		$q(S_0)$	+0,48	-0,03	-0,26	+0,06	-0,11	+0,07	-0,09	+0,07	-0,09	+0,09	-0,07
		$p(S_1)$	0,70	0,61	0,57	0,67	0,54	0,69	0,51	0,72	0,49	0,70	
		$p(S_0)$	0,67	0,68	0,48	0,79	0,45	0,80	0,43	0,83	0,39	0,83	
	mit Feld	$q(S_1)$	+0,69	-0,05	-0,16	+0,04	+0,02	-0,02	+0,05	-0,04	+0,02	-0,10	-0,13
		$q(S_0)$	0,60	-0,01	-0,26	+0,11	-0,14	+0,10	-0,14	+0,09	-0,16	+0,09	-0,14
		$p(S_1)$	0,78	0,54	0,63	0,63	0,58	0,69	0,55	0,71	0,48	0,65	
		$p(S_0)$	0,79	0,56	0,62	0,67	0,59	0,69	0,56	0,73	0,49	0,75	

π -Bindungsordnungen für den Fall eines polaren Lösungsmittels (Reaktionsfeld wie in Tabelle 4) zusammengestellt.

Bei der Interpretation der NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen muß man den Anisotropieeffekt der Malonitrilgruppierung berücksichtigen. Diese Anisotropie läßt das dieser Gruppe benachbarte Proton bei zu tiefem Feld erscheinen. Eine Unterscheidung der beiden Kettenendprotonen, deren Kopplungskonstanten ähnliche Größe aufweisen, war durch starkes Spreizen der Resonanzlinien möglich. Die Linien des Dubletts (bei $n = 0$: Singulett) des der Dimethylaminogruppe benachbarten Protons α' zeigen eine durch Fernkopplung mit den Methylgruppen verursachte Heptettaufspaltung ($J_{H-CH_3} \approx 0,5$ Hz). Dadurch vergrößert sich die Halbwertsbreite auf Kosten der Signalthöhe, während das Dublett des anderen Endprotons α relativ schmal und

hoch ist. Die aufgrund dieser Zuordnung gefundenen Werte für die Kopplungskonstanten und die chemische Verschiebung sind ebenfalls in Tabelle 6 aufgenommen.

Im Fall des wechselwirkungsfreien Moleküls errechnen sich für trans- und cis-Form im Grundzustand relativ stark alternierende Bindungsordnungen (Molekül polyenartig). Im ersten elektronisch angeregten Zustand gleichen sich die Bindungsordnungen weitgehend aus. Unterwirft man das Molekül der Wirkung eines Reaktionsfeldes, so führt dieses zu einem Ausgleich der Bindungsordnungen (Molekül polymethinartig), der bei der cis-Form jedoch weniger stark ist. Insgesamt bestätigt sich daher die Regel, wonach Merocyanine sich in unpolaren Lösungsmitteln mehr polyenartig, in polaren Lösungsmitteln mehr polymethinartig verhalten. Hinsichtlich der Ladungsverteilung kann man die genannte

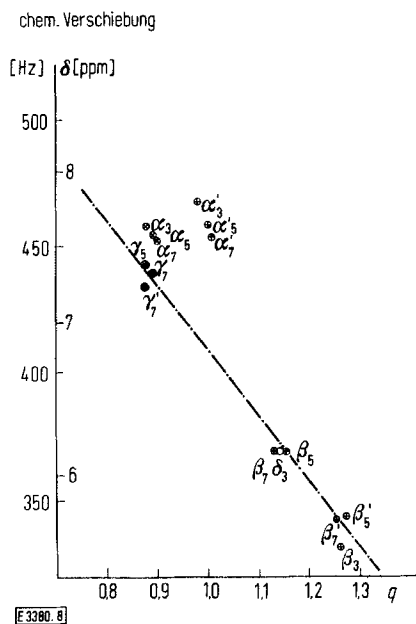


Abb. 8

Korrelation zwischen π -Ladungsdichte und chemischer Verschiebung δ_H der Protonen der chromophoren Kette

Regel auch insofern als bestätigt ansehen, als das Anlegen des Reaktionsfeldes die Alternanz der Nettoladungen verstärkt.

Aufgrund der Tatsache, daß die experimentell beobachteten Kopplungskonstanten alle zwischen 11,75 und 13,00 Hz liegen, folgt, daß unter den NMR-Aufnahme-Bedingungen die Ketten bevorzugt in der trans-Konfiguration vorliegen, d. h. diese das thermodynamisch stabilste Stereoisomere ist.

Abb. 8 zeigt die Korrelation zwischen beobachteter chemischer Verschiebung und berechneter π -Elektronendichte. Entsprechend der stark ausgeprägten Alternanz der Nettoladungen im polaren Lösungsmittel DMSO bilden die eingezeichneten Punkte zwei Gruppen. In jeder Gruppe bilden die äquivalenten Protonen eng gestreute Untergruppen, was darauf hinweist, daß die Nettoladung äquivalenter Kohlenstoffatome positionsabhängig, aber unabhängig von der Kettenlänge ist. Sieht man von den beiden jeweils endständigen Protonen α und α' ab, ergibt sich eine gute lineare Abhängigkeit des δ_H -Wertes von der berechneten π -Elektronendichte, sofern man die für das Molekül im Reaktionsfeld berechneten q -Werte zur Korrelation heranzieht. Die Benützung der für das wechselwirkungsfreie Molekül berechneten Ladungsdichten führt zu einer etwas steileren Korrelationsgeraden mit deutlich größerer Streuung der Punkte. In keinem der beiden Fälle erreichen wir jedoch die Steigung, die von Radeglia et al. [18] für die Korrelationsgerade von symmetrischen und unsymmetrischen Polymethinen gefunden wurde.

Auffällig in Abb. 8 ist die starke Abweichung der α' -Protonen. Diese kann — wie Messungen an ähnlichen Merocyaninen in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen — auf eine

spezifische Wechselwirkung des DMSO-Sauerstoffs mit diesen Protonen zurückgeführt werden. Erwähnenswert ist ferner die Tatsache, daß die chemischen Verschiebungen der endständigen Protonen kettenlängenunabhängig sind, d. h., daß die Nettoladungen an den jeweils endständigen C-Atomen ungefähr gleich groß sind. Bei den vinylogenen Säureamiden dagegen variieren die Werte der chemischen Verschiebung von 527 Hz ($n = 1$) über 539 bis 552 Hz ($n = 3$) für die α -Protonen und von 428 Hz ($n = 1$) über 416 bis 410 Hz ($n = 3$) für die Protonen [8]. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß die bei den vinylogenen Säureamiden 2 stark unterschiedliche Ladungsdichten an den Kettenendatomen bei den malodinitrilsubstituierten Derivaten 1 aufgrund der größeren Elektronegativität der Malodinitrilgruppe weitgehend ausgeglichen wird.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen sowie dem Leibniz-Rechenzentrum für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Literatur

- [1] H. E. Nikolajewski, S. Dähne und B. Hirsch, Chem. Ber. 100, 2616 (1967).
- [2] F. Wille et al., Liebigs Ann. Chem. 568, 34 (1950); Chem. Ber. 85, 841 (1952).
- [3] S. S. Malhotra und M. C. Whiting, J. chem. Soc. 1960, 3812.
- [4] F. Eiden, Angew. Chem. 72, 77 (1960); Arch. Pharm. 295, 516 (1962).
- [5] B. A. Porai-Koshits und I. Ya Kvitho, Zh. Obshch. Khim. 32, 4050 (1962); C. A. 58, 13934f. (1963).
- [6] T. Fujita und K. Hagio, Japan. 6925, 570 (Cl. 16B684), 28. Okt. 1969; C. A. 72, 12165g (1970).
- [7] W. Leimgruber und M. Weigle, U. S. 3542848; C. A. 74, 41945h (1971); U. S. 3742015; C. A. 79, 78150z (1973).
- [8] P. Scheibe, Diss. TU München 1970.
- [9] Die Verbindung wurde auf analogem Weg (Kondensation von β -N,N-Dimethylaminoacrolein mit Malonitril in Piperidin bei Raumtemperatur) von R. Fuica und F. Bartulin, Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Fis. Natur. Madrid 62, 249 (1968); C. A. 69, 86279g (1968), sowie über das β -N,N-Dimethylaminoacroleindimethylacetal von H. Bredereck, F. Effenberger und D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1976), dargestellt.
- [10] F. Dörr, Angew. Chem. 78, 467 (1966).
- [11] G. Hohlneicher, F. Dörr und S. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 803 (1966).
- [12] Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 548 (1938).
- [13] Vgl. W. Liptay, in: Optische Anregung organischer Systeme, S. 263, Berichtsheft: 2. Internationales Farbensymposium, Verlag Chemie 1966.
- [14] W. Baumann, Mainz, Privatmitteilung.
- [15] A. Heiss, F. Dörr und I. Kühn, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 294 (1975).
- [16] G. Eber, F. Grüneis, S. Schneider und F. Dörr, Chem. Physics Letters 29, 397 (1974).
- [17] R. Radeglia und S. Dähne, J. molec. struct. 5, 399 (1970).
- [18] R. Radeglia, E. Gey, K. D. Nolte und S. Dähne, J. prakt. Chem. 312, 877 (1970).
- [19] S. Schneider, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 218 (1976).

(Eingegangen am 20. April 1976) E 3380