

GÜNTER SCHEIBE und WALTER RIESS

**Zur Konstitution der
roten und farblosen Form der Chinolylmethane**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Mit Hilfe spektroskopischer Methoden wurde die Isomerie des Di-chinolyl-(2)-methans und des Tri-chinolyl-(2)-methans untersucht. Durch Vergleich mit dem Dicchinolylamin, dem Chinolinrot und dem Pseudoisocyanin konnte für die farbigen Formen dieser Basen eine Struktur mit einer Wasserstoffbrücke, die Ladungsresonanz bedingt, wahrscheinlich gemacht werden.

Die über die Pyridinkerne verknüpften Dicchinolylmethane sind die Muttersubstanzen der Monomethincyanine. Zur Aufklärung der Struktur einiger dieser Farbstoffe wurden sie vor längerer Zeit hergestellt¹⁾. Die Synthese gelingt auf einfache Weise durch Umsetzung von 2- bzw. 4-Chlor-chinolin mit dem entsprechenden Methylchinolin, und je nach dem Mol.-Verhältnis der Ausgangsstoffe läßt sich die Reaktion zum Di- oder Trichinolylmethan lenken^{2,3)}.

Beim unsubstituierten Di- und Trichinolylmethan wurden je zwei Formen, eine farblose und eine rote, gefunden, die sich reversibel ineinander überführen lassen und in Lösungen Gleichgewichte bilden. Auf Grund von Mol.-Gewichtsbestimmungen und der Untersuchung der Umwandlungen in Lösungen⁴⁻⁷⁾ wurden die farblose und die farbige Form als Isomere erkannt und der Umwandlungsmechanismus als Tautomerie beschrieben. Es sind nämlich nur solche Chinolylmethane umwandlungsfähig, die am *meso*-Kohlenstoffatom mindestens ein Wasserstoffatom tragen. Die rote Form sollte dadurch gebildet werden, daß unter Ausbildung eines konjugierten Systems von Doppelbindungen jenes Wasserstoffatom an eines der benachbarten Stickstoffatome wandert.

Aber schon bei der erstmaligen Darstellung und Charakterisierung von Di- und Trichinolyl-(2)-methan²⁾ war aufgefallen, daß der Wasserstoff nicht die üblichen Reaktionen eines Aminowasserstoffs zeigt. Die freie Base des Dicchinolylmethans ließ sich zwar *N*-methylieren, aber die entsprechende *N*-Acetyl- und *N*-Nitrosoverbindung konnten nicht erhalten werden. Dagegen wurden die *meso*-Nitroso- und *meso*-Nitroverbindungen isoliert⁴⁾. Auch beim Trichinolylmethan war der Ersatz von H in *meso*-

1) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 786 [1921].

2) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 2064 [1920].

3) Über Komplikationen, die bei der Synthese des Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-methans auftreten können, s. Dissertat. F. DÜRR, Univ. Erlangen 1926.

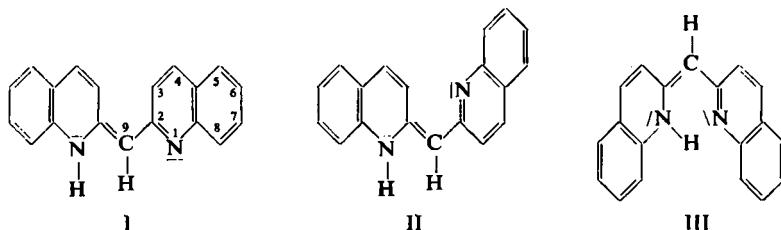
4) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 145 [1923].

5) G. KILIAN, Dissertat. Univ. Erlangen 1929.

6) G. SCHEIBE und G. KILIAN, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband 468 [1931].

7) W. WASMER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1942.

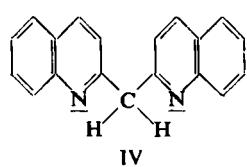
Stellung durch NO_2 , OH und Br sehr leicht möglich^{2,8)}, und Benzylierung mit Benzylchlorid oder -jodid führte ebenfalls zur *meso*-substituierten Verbindung⁹⁾. Die Formel I oder eine um die Bindung 2–9 halb oder ganz gedrehte Formel II bzw. III



beschreiben das Verhalten des roten Dichinolymethans nicht befriedigend. Es sollte daher unter Zuhilfenahme spektroskopischer Methoden eine bessere Formulierung gesucht werden.

Obwohl die Beständigkeit der roten Form gegen Sauerstoff eine radikalische Konstitution unwahrscheinlich macht, wurde zur Sicherheit eine magnetische Wägung des roten Dichinolymethans durchgeführt. Sie ergab den erwarteten Diamagnetismus. Damit ist eine Radikalbildung bei der Diskussion der roten Form auszuschließen.

Die Änderung des Absorptionsspektrums bei der Umwandlung von gelöster farbloser Form in die rote zeigt Abbild. 1, Kurve 1, am Dichinolymethan. In Dimethylformamid geht die Umwandlung langsam vor sich und erlaubt die Messung der UV-Absorption der reinen farblosen Form. Man erhält als Absorptionskurve ein typisches Chinolinspektrum. Sein Maximum bei $31500/\text{cm}$ ($\log \epsilon = 3.98$) liegt nach Umrechnung auf einen Chinolinring um 8.3 % höher als das Maximum des Chinolins bei $32000/\text{cm}$



($\log \epsilon = 3.4$). Kurve 2 in Abbild. 1 zeigt vergleichsweise das UV-Spektrum des reinen Chinolins¹⁰⁾. In der farblosen Form des Dichinolymethans sind also zwei fast unabhängige Chinolinsysteme vorhanden. Der spektroskopische Befund stimmt mit der klassischen Formel IV des Dichinolymethans überein, wonach zwei Chinolylreste durch eine tetraedrische Methylengruppe verknüpft sind, welche aber die für die Lichtabsorption verantwortlichen π -Elektronen der beiden Ringsysteme voneinander trennt.

Nach der Einstellung des Gleichgewichts zwischen roter und farbloser Form erhält man die in Abbild. 1 gestrichelte Kurve. Die Umwandlung verläuft nach den Gesetzen monomolekularer Reaktionen, d. h. $\log E$ ändert sich linear mit der Zeit. Abbild. 2 zeigt die in äthanolischer Lösung bei verschiedenen Temperaturen gemessene Umwandlungsgeschwindigkeit der roten Form in die farblose.

Durch die Umlagerung wird ein völlig neues chromophores System geschaffen, das sich durch seine deutliche Schwingungsstruktur auszeichnet. Es zeigt große Ähnlichkeit mit der Absorption des Chinolinrots, eines typischen Farbstoffs mit Ladungsresonanz⁹⁾ (Abbild. 6). Zur genauen Analyse jener neuen langwelligen Absorption wurde

⁸⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 147 [1922].

⁹⁾ G. SCHEIBE und W. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 502 [1926].

¹⁰⁾ R. MÜLLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959.

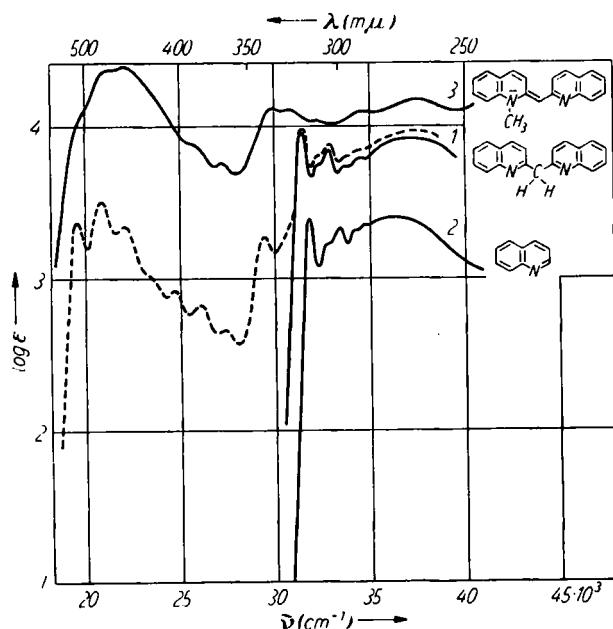


Abbildung 1. Absorptionsspektren bei 20° von (1) Di-chinolyl-(2)-methan — unmittelbar nach der Auflösung (100% farblose Form), - - - nach Einstellung des Gleichgewichts (~25% rote Form) in Dimethylformamid; (2) Chinolin in Äthanol und (3) 1-Methyl-chinolon-(2)-[chinolyl-(2)-methid] (V) in Äthanol

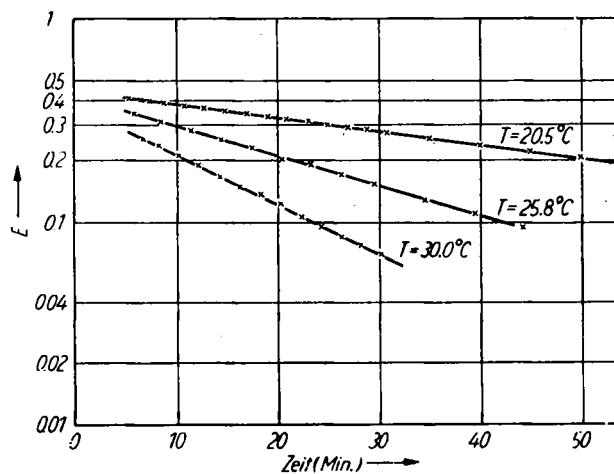


Abbildung 2. $\log E$ /Zeit-Diagramm der Umwandlung des roten Di-chinolyl-(2)-methans in die farblose Form bei verschiedenen Temperaturen in Äthanol

Di-chinolyl-(2)-methan in einem Gemisch von Methylcyclohexan und Isopentan bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen (Abbildung 3). Um viel rote Form in der Lösung zu erhalten, wurde das Dichinolylmethan im Hochvakuum destilliert und vom Destillat, das einheitlich rote Kristalle bildete, eine passende Einwaage rasch aufgelöst und möglichst schnell eingefroren.

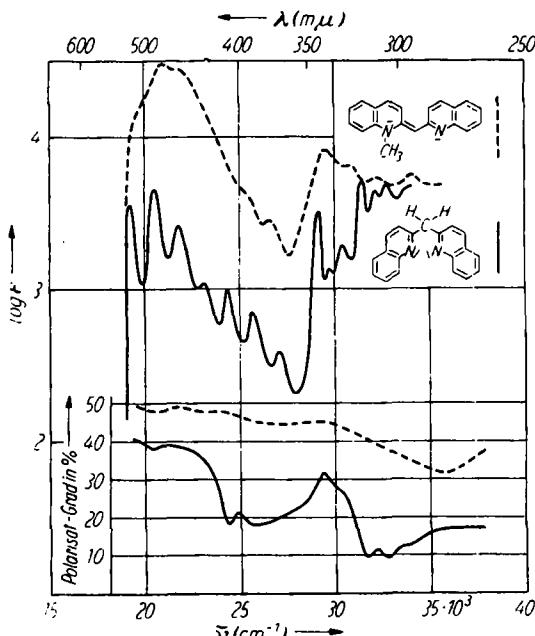
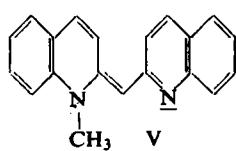


Abbildung 3. Absorptionsspektren und Fluoreszenz-Polarisationsspektren bei -180° von Di-chinolyl-(2)-methan in Methylcyclohexan/Isopentan (2:1) (—) und von 1-Methyl-chinolon-(2)-[chinolyl-(2)-methid] (V) in Äthanol (- - -).

Bei tiefer Temperatur zeigt die Bande bei $340 \text{ m}\mu$ ausgeprägte Schwingungsstruktur. Soweit sie zu sehen ist, gleicht sie völlig der kürzerwelligen Chinolinabsorption der farblosen Form. Sie muß der roten Form des Dichinolylmethans zugeordnet werden, weil sie nur zusammen mit der sichtbaren Absorption auftritt und bei der Umwandlung der beiden Formen ineinander genauso zu- oder abnimmt wie die langwelligen Banden⁷⁾.

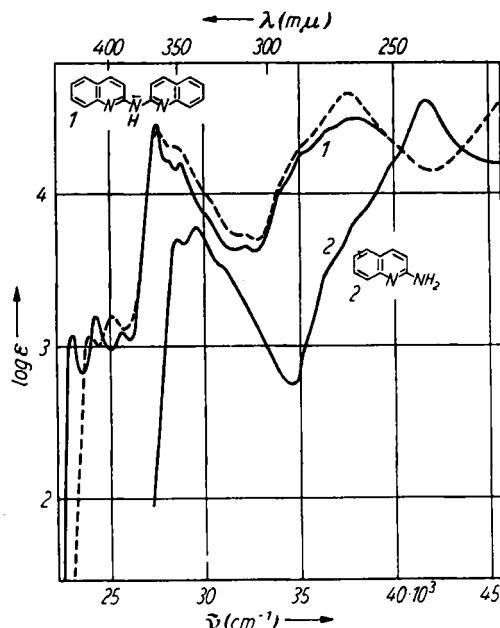


Nach der klassischen Tautomerielehre müßte das rote Dichinolylmethan eine Konfiguration besitzen, wie sie im *N*-Methylderivat vorliegt (Formel V).

Deshalb wurde das 1-Methyl-chinolon-(2)-[chinolyl-(2)-methid] (V) synthetisiert¹¹⁾. Durch quantitative N-CH_3 -Bestimmung und Gesamtanalyse wurde seine Konstitution geprüft und das Spektrum gemessen¹¹⁾ (Abbildung 1, Kurve 3 u. Abbild. 3). Man sieht, daß seine Absorption Ähnlichkeit mit der des roten Dichinolylmethans besitzt.

¹¹⁾ H. J. FRIEDRICH, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1959.

Das Tieftemperaturspektrum erlaubt ferner durch Messung der Fluoreszenzanzisotropie die Zuordnung der ersten vier Schwingungsbanden einerseits und der nachfolgenden drei Maxima andererseits zu zwei senkrecht zueinander polarisierten Elektronenübergängen. Dazu wurde eine im hiesigen Institut entwickelte Apparatur verwendet, die nach folgendem Prinzip arbeitet^{12,13)}: Strahlt man punktweise monochromatisch und polarisiert in die verschiedenen Absorptionsbanden eines Farbstoffes ein und mißt im Maximum der Fluoreszenz den Polarisationsgrad des zu jeder Wellenlänge gehörigen ausgestrahlten Fluoreszenzlichts, so erhält man eine charakteristische Kurve, die über die relative Lage der Elektronenoszillatoren Auskunft gibt.



Abbild. 4. Absorptionsspektren bei 20° von (1) Di-chinolyl-(2)-amin — in Methylcyclohexan/Isopentan (2:1), - - - in Äthanol und (2) 2-Amino-chinolin in Äthanol

Schwingungsbanden, die dem gleichen Elektronenübergang zugehören, sind gleichsinnig polarisiert. Aus der Polarisationskurve in Abbild. 3 ersieht man also, daß die ersten vier langwelligen Schwingungsbanden zu einem anderen Elektronenübergang gehören als die darauffolgenden drei. Bei der *N*-Methylierverbindung ist diese Anisotropie kaum noch angedeutet¹¹⁾. Beim Chinolinrot (Abbild. 6) ist sie wesentlich stärker. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die *N*-Methylibase V der Formel I oder II, das rote Dichinolylmethan wahrscheinlich der Formel III entspricht.

12) G. SCHEIBE, Z. Naturforsch. 9b, 85 [1954].

13) M. HELD, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959; G. SCHEIBE, J. KERN und F. DÖRR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 117 [1959].

Nachdem bei der roten Form des Dichinolylmethans die Chinolinabsorption weitgehend erhalten bleibt, muß man außerdem schließen, daß die entscheidende Veränderung bei der Umwandlung der farblosen Form in die rote am *meso*-Kohlenstoffatom stattfindet. Deshalb wurden Vergleichsmessungen am Di-chinolyl-(2)-amin durchgeführt. Von einem anderen Autor¹⁴⁾ wird berichtet, daß auch das Dichinolylamin in zwei Formen, einer gelben und einer orangefarbigen, existieren soll, die in Anlehnung an unsere Deutung beim Dichinolylmethan als Tautomere ausgelegt wurden. Wir haben zwar die dort beschriebenen gelben bzw. orangefarbigen Kristalle erhalten, aber wir konnten durch spektroskopische Untersuchung der verschiedenen Lösungen eindeutig zeigen, daß gelbe und orangefarbige Form nicht reversibel ineinander überführbar sind. Durch Sublimation im Hochvakuum gelang es, rein gelbes Dichinolylamin zu gewinnen, dessen alkoholische Lösung sich nicht verändert. Abbild. 4 zeigt die Absorptionskurve des Dichinolylamins in Methylcyclohexan/Isopentan-Gemisch und in Äthanol. Man sieht hier, wie beim Dichinolylmethan, einen der UV-Absorption vorgelagerten Elektronenübergang mit den gleichen Schwingungsbanden wie beim roten Dichinolylmethan, der aber hier wesentlich kürzerwellig liegt und geringere Extinktion hat. Die kurzwellige Verschiebung entspricht der H. KUHN'schen Regel, wonach die Einführung eines N-Atoms an Stelle eines C-Atoms in einer Methinkette mit $2(2n + 1)\pi$ -Elektronen eine kurzwellige Verschiebung der sichtbaren Absorption hervorruft¹⁵⁾. Als sichtbarer Chromophor ist hier die Kette

zu verstehen. Die UV-Absorption ist der des 2-Amino-chinolins sehr ähnlich (Abbildung. 4, Kurve 2)¹⁶⁾ und entspricht damit der Erscheinung beim roten Dichinolylmethan, wo die Chinolinabsorption unabhängig vom sichtbaren Chromophor und nicht wesentlich verändert auftritt.

Um zu entscheiden, wie beim Dichinolylamin der sichtbare Chromophor zustande kommt, wurde die Base infrarotspektroskopisch untersucht und in CCl_4 -Lösung bei $3395/\text{cm}$ eine normale NH-Valenzschwingung gefunden. Aus der molaren Extinktionshöhe des Dichinolylamins und der des 2-Amino-chinolins (Kurve 1 und 2, Abbild. 4) ist zu sehen, daß ersteres zwei intakte Chinolinringe enthalten muß. Das H-Atom sitzt also am *meso*-Stickstoff ohne dessen Bindungszustand zu ändern. Es bleibt damit nur eine Möglichkeit, das Zustandekommen der sichtbaren Absorption sinnvoll zu erklären: Das freie Elektronenpaar am *meso*-Stickstoffatom wird in die Resonanz der beiden benachbarten Chinolinringe einbezogen. Die hypsochrome Verschiebung der sichtbaren Absorption in äthanolischer Lösung ist evident. Das freie Elektronenpaar am *meso*-N wird offensichtlich vom Alkohol beansprucht. Es sei hier an die gleichsinnigen Befunde bei sog. n- π -Übergängen erinnert.

Man kann vom Dichinolylamin wieder zurück auf die Erscheinungen beim Dichinolylmethan schließen. Auch die Absorptionen von Di- und Trichinolylmethan wurden auf ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht.

¹⁴⁾ F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] **125**, 1353 [1924].

¹⁵⁾ H. KUHN, Chimia [Zürich] **9**, 237 [1955].

¹⁶⁾ H. HAUNSCHILD, Dissertat. Techn. Hochschule München 1955.

Abbildung 5 zeigt die Absorptionskurven von Trichinolylmethan in Äthanol und in Benzol. Auch hier ist die hypsochrome Verschiebung in äthanolischer Lösung zu sehen. Im Gegensatz zum Dichinolylamin ist in diesem Fall aber auch die Chinolinbande der roten Form verschieblich. Da sich die sichtbare Absorption des Methans wie die des Amins verhält, ist die Annahme erlaubt, daß beide auch durch den

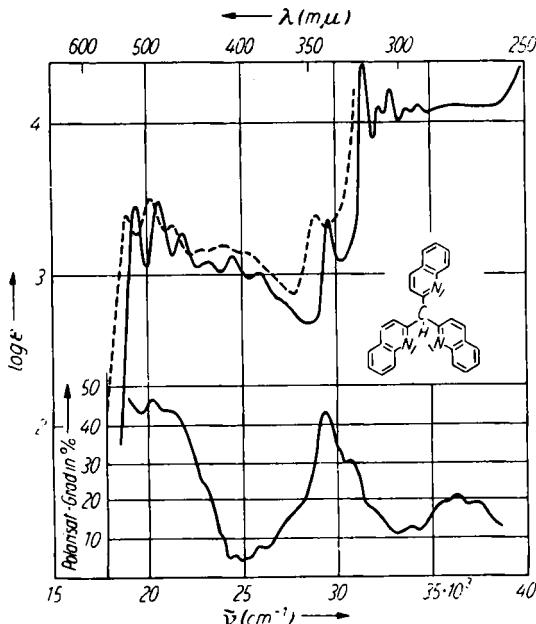
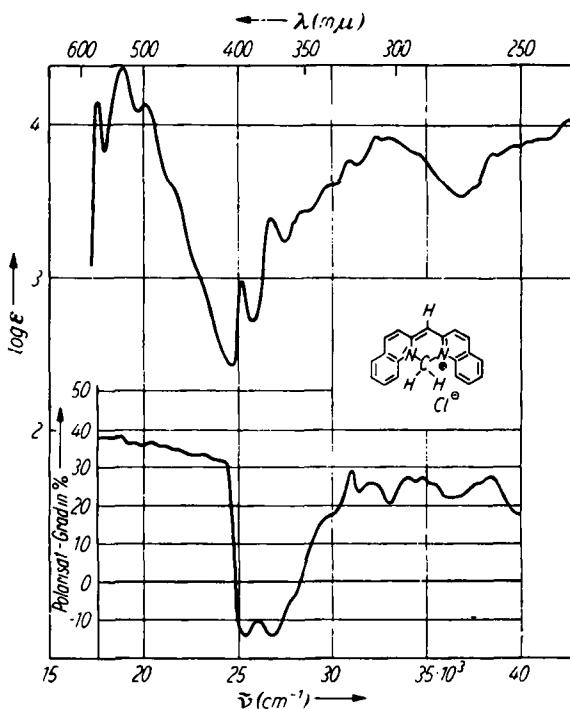


Abbildung 5. Absorptionsspektren und Fluoreszenz-Polarisationsspektren der angereicherten roten Form des Tri-chinolyl-(2)-methans in Äthanol bei -180° (—) und in Benzol bei 20° (----)

gleichen Mechanismus zustande kommen. Das freie Elektronenpaar, das beim Amin von Natur aus schon vorgegeben ist, muß beim Methan durch Wanderung eines Protons erst gebildet werden, und dies entspricht dem Übergang von der farblosen zur roten Form des Di- und Trichinolylmethans. Die Bildung der roten Form wird also verursacht durch die Verschiebung eines Protons vom *meso*-Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Umordnung von dessen tetraedrischem sp^3 -Bindungszustand in einen trigonalen sp^2 -Zustand. Das nun frei verfügbare π -Elektronenpaar tritt in Resonanz mit den benachbarten π -Elektronen der Chinolinringe.

Di- und Trichinolylmethan verhalten sich wie CH-Säuren. Das bedeutet, daß der Wasserstoff z. B. durch Alkalimetalle ersetztbar sein müßte. Tatsächlich lassen sich sowohl Di- wie Trichinolylmethan in Benzol mit Natriumamid unter NH_3 -Entwicklung und in ätherischer Lösung mit Natrium- oder Lithiummetall unter H_2 -Entwicklung umsetzen. Es entstehen tiefrote Verbindungen, aus denen durch Hydrolyse die ursprüngliche Base wieder gewonnen werden kann. Über diese Verbindungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Über die räumliche Struktur des roten Dichinolylmethans lassen sich aus den Absorptionsspektren einige Aussagen machen. Die ausgeprägte Schwingungsstruktur der Elektronensprungspektren ist eine Folge des ebenen und relativ starren Baues der Molekel, in der keine Torsionsschwingungen stattfinden¹⁷⁾. Bei allen kondensierten Ringsystemen, z. B. Anthracen, Tetracen, Pentacen, Acridin usf. ist diese Erscheinung hinreichend bekannt. In Abbild. 3 und 6 sind die Spektren des Dichinolylmethans und des Chinolinrots einander gegenübergestellt. Chinolinrot entsteht aus Di-chinolyl-(2)-methan durch Umsetzung mit Methylenjodid⁹⁾. Beide Spektren haben zweifellos gleiche charakteristische Merkmale im sichtbaren Bereich. Sie unterscheiden sich nur durch den wesentlich negativer polarisierten zweiten Elektronenübergang des Chinolinrots und durch die Lage der beiden Bandensysteme (Dichinolylmethan 1. Elektronenübergang: 19200, 20500, 21900, 23100/cm; 2. Elektronenübergang: 24300, 25700, 27000/cm. Chinolinrot 1. Elektronenübergang: 17500, 18800, 20100, 21500/cm;



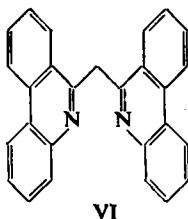
Abbild. 6. Absorptionsspektrum und Fluoreszenz-Polarisationsspektrum von Chinolinrot in Äthanol bei -180°

2. Elektronenübergang: 25200, 26700/cm). Offensichtlich besitzt letzteres größere Übergangsmomente. Ein Unterschied wird auch in der Fluoreszenzfähigkeit beider Substanzen deutlich. Während eine Lösung von Chinolinrot schon bei Raumtem-

¹⁷⁾ G. KORTÜM und G. DREESSEN, Chem. Ber. 84, 182 [1951]; s. a. E. MERKEL, Naturwissenschaften 34, 122 [1947]; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 373 [1959].

peratur kräftig fluoresziert, erscheint die Fluoreszenz beim Dicinolylmethan erst bei tieferen Temperaturen.

Für das rote Dicinolylmethan können drei verschiedene ebene Strukturen diskutiert werden (Formelbild I, II und III). Mit Hilfe des Diphenantridylmethans, dessen Absorption von W. WASMER⁷⁾ gemessen wurde, können wir zwei der drei möglichen Formen ausschließen. Sein sichtbares Spektrum zeigt gleiche Schwingungsstruktur und Lage der Banden wie das des Dicinolylmethans, und man muß für beide



Verbindungen den gleichen ebenen Bau annehmen. Beim Diphenantridylmethan ist aber eine ebene Struktur nur in der völlig gedrehten Form (VI) möglich. Die Formen entspr. I und II scheiden wegen sterischer Hinderung aus.

Einen weiteren Hinweis für die ringförmige Struktur des roten Dicinolylmethans mit benachbarten N-Atomen erhält man durch Vergleich der Fluoreszenzanisotropie des Chinolinrots und des Pseudoisocyanins einerseits (Abbildung 6 und 7) und des roten Dicinolylmethans und seines *N*-Methylderivats andererseits (Abbildung 3). Das Chinolinrot hat ringförmige Struktur und zeigt eine wesentlich negativere Polarisation

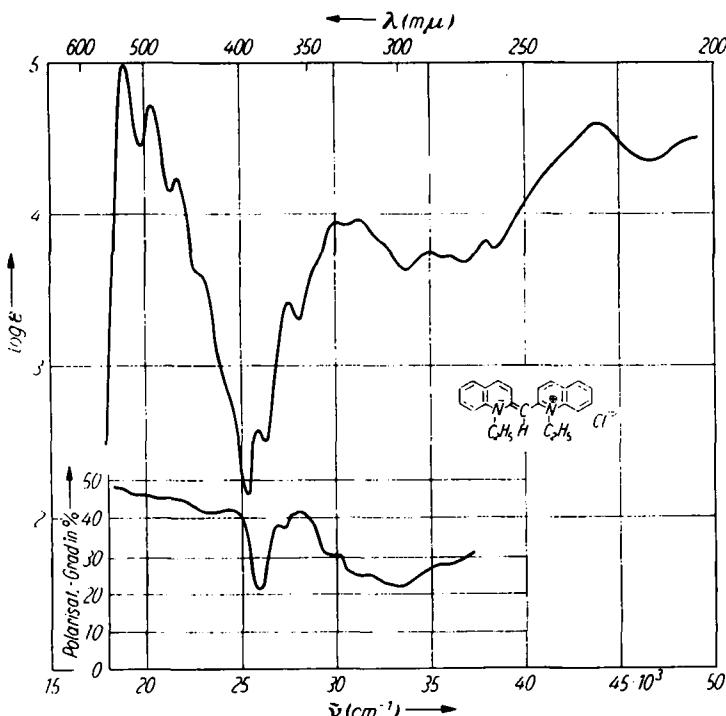


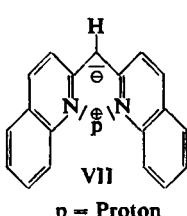
Abbildung 7. Absorptionsspektrum und Fluoreszenz-Polarisationsspektrum von Pseudoisocyanin in Äthanol ($c = 10^{-4}$ Mol/l) bei -180°

des zweiten Elektronenübergangs als das gestreckt gebaute Pseudoisocyanin. Entsprechend kann man von der vergleichsweise großen negativen Polarisation beim

roten Dichinolylmethan auf eine ringartige Struktur schließen. Bei seinem *N*-Methyl-derivat, das aus sterischen Gründen nicht ringförmig sein kann, fehlt, wie oben gezeigt, ein solches Minimum in der Polarisationskurve. Man kann also das rote Chinolylmethan wie III schreiben.

Als letztes bleibt nur noch das Schicksal des beweglichen Wasserstoffs zu klären. Nach der klassischen Tautomerie wäre im roten Di- und Trichinolylmethan eine NH-Bindung zu erwarten. Deshalb wurden die roten Formen von Di- und Trichinolylmethan im KBr-Preßling und ebenso in Lösungen von CCl₄, in denen die rote Form begünstigt ist, infrarotspektroskopisch untersucht. In keinem Fall konnten wir eine normale NH-Valenzschwingung beobachten. Die kürzestwelligen Absorptionen liegen bei 3040 und 2915/cm und müssen den aromatischen und den aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden.

Unter Berücksichtigung aller oben festgestellten Eigenschaften der roten Formen möchten wir schließen, daß der bewegliche Wasserstoff als Proton im Wirkungsfeld



der freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome festgehalten wird. Wir kommen also zu einem Zustand, den man näherungsweise durch nebenstehende Grenzstruktur beschreiben kann.

Wir hätten damit eine symmetrische N—H···N-Wasserstoffbrücke vor uns, wie sie bei O—H···O-Wasserstoffbrücken bisher nur im einfach ionisierten Maleinsäureanion mit einiger Wahrscheinlichkeit festgestellt wurde¹⁸⁾. Um eine endgültige Entscheidung zu treffen, ist die Untersuchung des Chinolyl-(2)-chinolyl-(4)-methans in Angriff genommen.

Der FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT DER DEUTSCHEN WISSENSCHAFT danken wir für wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

¹⁸⁾ H. M. E. CARDWELL, J. D. DUNITS und L. E. ORGEL, J. chem. Soc. [London] 1953, 3740.