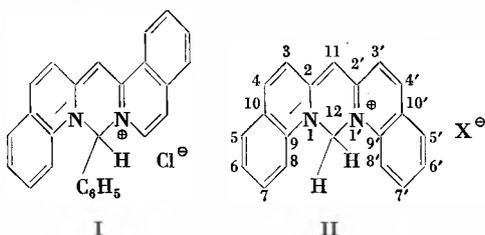


## Die Tautomerie der Chinolinrotfarbstoffe

Von E. DALTROZZO, G. SCHEIBE und J. SMITS

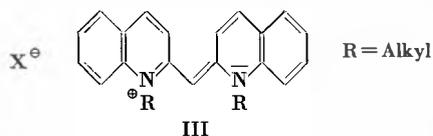
Physikalisch-Chemisches Institut und «Gruppe Strukturchemie» der Technischen Hochschule München

A. W. HOFMANN<sup>1</sup> berichtete 1887 über die Darstellung eines roten Farbstoffes aus «Steinkohlenteer-Chinolin» und Benzotrìchlorid, der nach der Konstitutionsaufklärung<sup>2,3</sup> als «Isochinolinrot» (I) bezeichnet wurde. Entsprechende Chinolinderivate erhielt G. SCHEIBE<sup>4</sup> durch Umsetzung von Di-(2-chinolyl)-methan<sup>5,6,7</sup> mit geeigneten Halogenverbindungen, wie z. B. Methylenjodid, 1,2-Dibromäthan, Benzalchlorid. Für den Grundkörper dieser Chinolinfarbstoffe (II) wurde als Trivialname «Chinolinrot» eingeführt.



Aus II geht die im folgenden verwendete Nomenklatur hervor.

Chinolinrot ist ein in Lösung leuchtend roter, auf Grund des starren Molekülgerüsts bereits bei Normaltemperatur (NT) intensiv orange fluoreszierender Farbstoff, der sich vom sogenannten Pseudoisocyanin (III) durch Verdrehung der beiden Chinolinsysteme aus der all-trans- in die di-cis-Konfiguration ableitet<sup>8,9</sup>.



Für das Elektronenspektrum der Cyaninfarbstoffe ist charakteristisch, daß unter den Schwingungsübergängen der ersten Elektronenanregung der 0 → 0-Übergang die größte Intensität besitzt, d. h. bei dieser Anregung werden die Bindungen kaum gelockert (Franck-Condon-

Prinzip). Abb. 1 illustriert das am Beispiel des Chino-cyanins III.

Beim Absorptionsspektrum des Chinolinrots (Abb. 2) fällt auf, daß obige Gesetzmäßigkeit für die Farbbande nicht erfüllt ist: der Schwingungsbande größter Intensität bei 18950 cm<sup>-1</sup> (in Äthanol, TT [Tiefemperatur]) ist eine Bande kleinerer Extinktion und kleinerer Halbwertsbreite bei 17575 cm<sup>-1</sup> (in Äthanol, TT) vorgelagert. Diese Tatsache legte die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Spektrum der Abb. 2 nicht um das einer einzigen Molekülart handeln könne. Nachdem alle Reinigungsversuche (Umkristallisation, Chromatographie) ebenso wie die Verfolgung des Spektrums über einen pH-Bereich, in dem noch keine Reaktion mit Protonen bzw. Hydroxylionen erfolgt (8 > pH > 0) keine Änderung der Absorption ergaben, wurde das Vorliegen einer Tautomerie nach Gl. (1) als Erklärung erwogen.

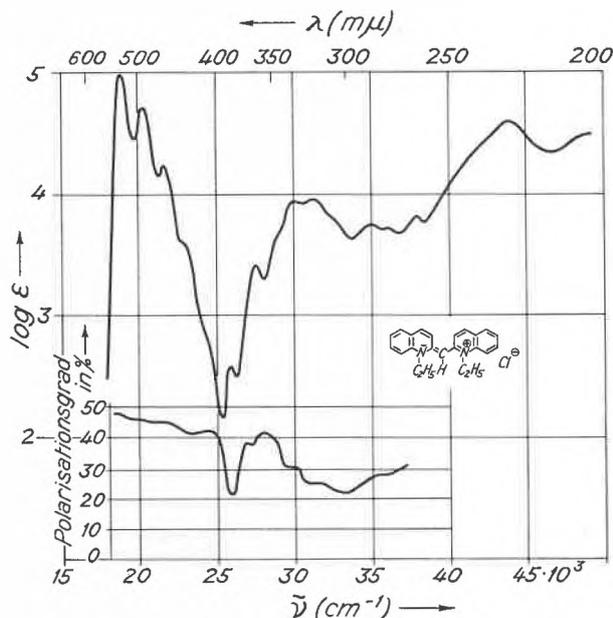
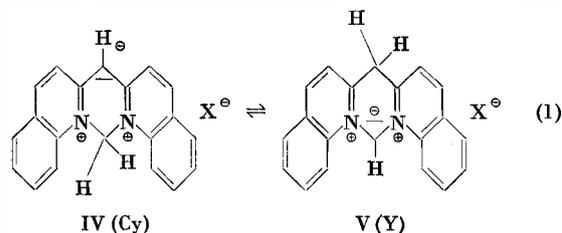


Abb. 1. Absorptions- und Polarisationspektren (AP) von Pseudoisocyanin in Äthanol ( $c = 10^{-4}$  Mol/l),  $T = -180^\circ\text{C}$ . Bei diesen und den folgenden (Abb. 2, 6, 7, 11) Polarisationspektren handelt es sich immer um das Absorptions-Polarisations-Spektrum bezüglich Fluoreszenz

<sup>1</sup> A. W. HOFMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20 (1887) 4.  
<sup>2</sup> E. VONGERICHTEN und L. KRANTZ, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 43 (1910) 128.  
<sup>3</sup> E. VONGERICHTEN und W. HOMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45 (1912) 3446.  
<sup>4</sup> G. SCHEIBE und W. FISCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59 (1926) 502.  
<sup>5</sup> G. SCHEIBE und E. ROSSNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 53 (1920) 2064.  
<sup>6</sup> G. SCHEIBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54 (1921) 786.  
<sup>7</sup> G. SCHEIBE und E. DALTROZZO in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. VI, edit. A. R. KATRITZKY, Academic Press, New York 1965.  
<sup>8</sup> G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* 52 (1939) 631.  
<sup>9</sup> G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 47 (1941) 73.

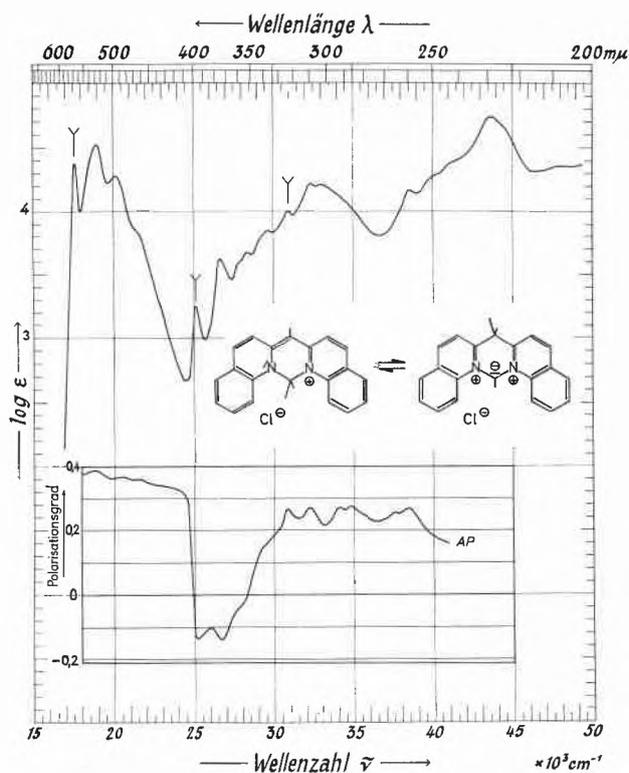


Abb. 2. Absorptions- und Polarisationspektren von Chinolinrot in Äthanol,  $T = -180^\circ\text{C}$

Zur besseren Unterscheidbarkeit werden Form IV mit Cy (Cyanin) und Form V mit Y (Ylid) bezeichnet.

Im folgenden werden die an Chinolinrot und verschiedenen seiner Derivate mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen gefundenen Belege für die Richtigkeit der oben formulierten Prototropie beschrieben.

#### Lösungsmittelabhängigkeit

Abb. 3 und Tabelle 1 geben Beispiele für die Lösungsmittelabhängigkeit des Prototropiegleichgewichtes (1). Tabelle 1 enthält neben spektraler Lage und relativen

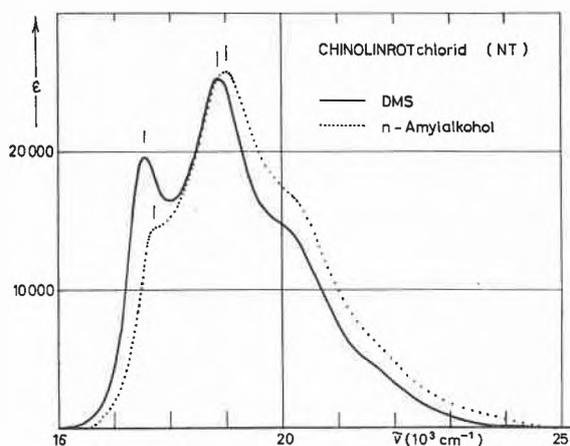


Abb. 3. Absorptionsspektren (erste Elektronenanregung) von Chinolinrot in *n*-Amylalkohol (.....) und Dimethylsulfoxid (—),  $T = 20^\circ\text{C}$

Extinktionshöhen das Verhältnis  $K_p$  der integralen Absorption der  $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande des ersten Elektronenübergangs von Cy und Y in verschiedenen Lösungsmitteln. Aus dem Absorptionsverhältnis  $K_p$  läßt sich nach  $\Delta G = -RT \ln K_p$  der Energieunterschied  $\Delta G$  der beiden Formen ermitteln (Tabelle 1). Diese Abschätzung ist zulässig, wenn für Cyanin- und Ylidform die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden ähnlich ist und das Übergangsmoment der ersten Elektronenanregung in der gleichen Größenordnung liegt.

Während in allen untersuchten Lösungsmitteln – mit sinkender Polarität des Lösungsmittels zunehmend – das Gleichgewicht auf der Seite von Cy (IV) liegt, verschiebt es sich bei der Adsorption des Farbstoffes auf Polyvinylalkohol-Folien auf die Seite des stärker polaren Y (Abb. 4).<sup>10</sup>

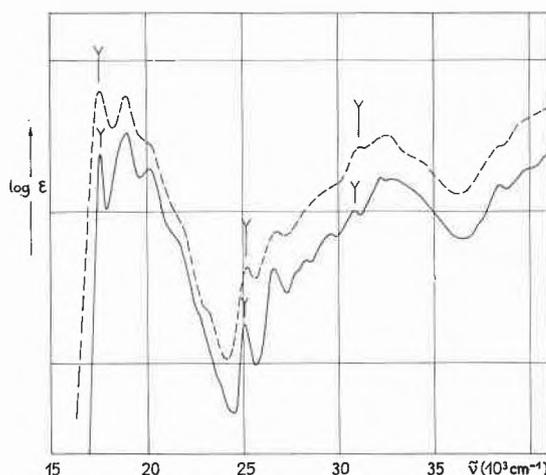


Abb. 4. Absorptionsspektren von Chinolinrot, (—) Spektrum in äthanolischer Lösung bei  $-180^\circ\text{C}$ , (---) Spektrum des auf PVA-Folie adsorbierten Farbstoffes bei  $20^\circ\text{C}$

#### Temperaturabhängigkeit

Mit sinkender Temperatur verschiebt sich Gleichgewicht (1) auf die Seite der stabileren Form IV (Cy). Aus der Temperaturabhängigkeit läßt sich mit Hilfe der oben angegebenen Näherung  $\Delta H^0$  zu  $+500 \text{ cal/Mol}$  (in Äthanol) bestimmen ( $T = 293^\circ\text{K} : K_p = 2,6$ ;  $T = 160^\circ\text{K} : K_p = 5,0$ ).

#### Protonierung

Die Protonierung von Cy und Y führt zu derselben Verbindung; da Cy und Y verschiedene Energien ( $\Delta G^0 \neq 0$ ) besitzen, ist ein Unterschied der  $pK$ -Werte der beiden Protonierungsreaktionen zu erwarten. Das Experiment bestätigt das: Bei Protonierung in Wasser sinkt die längstwellige Schwingungsbande von Cy ( $19200 \text{ cm}^{-1}$ , NT) stärker als die von Y ( $17900 \text{ cm}^{-1}$ , NT) ab. Gleichsinnig wie die Y-Bande bei  $17900 \text{ cm}^{-1}$

<sup>10</sup> J. KERN, Physikalisch-Chemisches Institut der TH München, unveröffentlicht.

Tabelle 1. Lage ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ ), relative Extinktionshöhe ( $E_Y, E_{Cy}$ ), Verhältnis der integralen Absorption der  $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsübergänge der ersten Elektronenanregung und daraus bestimmter Energieunterschied der beiden prototropen Formen des Chinolinrots in Abhängigkeit vom Lösungsmittel,  $T = 20^\circ\text{C}$

| Lösungsmittel                | Y<br>( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]) | Cy<br>( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]<br>( $\log \epsilon_{0 \rightarrow 0}$ ) | $E_Y$       | $E_{Cy}$ | $K_p = \frac{\int \epsilon_{Cy} d\tilde{\nu}}{\int \epsilon_Y d\tilde{\nu}}$ | $\Delta G^0$ *<br>[cal/Mol] |
|------------------------------|--|---|-------------|----------|--|-----------------------------|
| Chloroform<br>(+ 1% Äthanol) | 17600<br>(Sch)   | 18850<br>(4,41)   | 43<br>(Sch) | 100      | 3,8  | + 800                       |
| Wasser                       | 17900<br>(Sch)   | 19200<br>(4,43)   | 59<br>(Sch) | 100      | 3,5  | + 750                       |
| <i>t</i> -Butanol            | 17800<br>(Sch)   | 19050<br>(4,41)   | 55<br>(Sch) | 100      | 3,4  |                             |
| <i>n</i> -Amylalkohol        | 17800<br>(Sch)   | 19000<br>(4,41)   | 56<br>(Sch) | 100      | 3,4  |                             |
| Äthanol 96prozentig          | 17800  | 19100<br>(4,43)   | 65          | 100      | 2,6  | + 550                       |
| Nitromethan                  | 17900  | 19150<br>(4,43)   | 66          | 100      | 2,6  |                             |
| Benzonitril                  | 17650  | 18900<br>(4,39)   | 70          | 100      | 2,2  | + 450                       |
| N,N-Dimethylformamid (DMF)   | 17675  | 18950<br>(4,41)   | 72          | 100      | 2,1  |                             |
| Dimethylsulfoxid (DMS)       | 17550  | 18850<br>(4,39)   | 76          | 100      | 1,8  | + 350                       |

\* Das Vorzeichen ist bezogen auf den Übergang Cyanin  $\rightarrow$  Ylid.

verändert sich hier wie bei der Lösungsmittelabhängigkeit die Schwingungsbande bei  $25600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , NT). Protonierung in Äthanol ergibt analoge Verhältnisse.

Der  $pK$ -Unterschied der beiden Tautomeren läßt sich daraus zu 0,1 bis 0,2  $pK$ -Einheiten ( $\Delta G^0$  in  $\text{H}_2\text{O} \sim 0,2$  kcal/Mol) bestimmen. Danach sind die aus der Lösungsmittelabhängigkeit erhaltenen  $\Delta G^0$ -Werte zu groß, d. h. die angewandte Näherung liefert einen zu geringen Anteil der Ylidform am Gleichgewicht. Dieses Ergebnis ist nach Abb. 5 zu erwarten, aus der hervorgeht, daß bei der Ylidform die Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden im Vergleich zur Cyaninform zuungunsten des  $0 \rightarrow 0$ -Übergangs verschoben ist. Die Reihenfolge der Lösungsmittel in Tabelle 1 wird dadurch aber nicht beeinflusst.

Die Bestimmung des Absolutwertes der beiden  $pK$ -Werte ist wegen der zur Protonierung erforderlichen hohen  $\text{H}^+$ -Konzentration ( $pH < -1,0$ ) mit einem relativ großen Fehler behaftet; für wässrige Lösung erhält man  $pK(\text{Cy}) = -1,3$ ,  $pK(\text{Y}) = -1,4 (\pm 0,3)$ . Der  $pK$ -Unterschied zwischen Cy und Y ist so gering, daß bei NT das acidere Y schon vor der vollständigen Protonierung von Cy ebenfalls mit Protonen beladen wird. Bei tiefer Temperatur erfolgt wegen der positiven Wärmetönung ( $-\Delta H^0$ ) die Protonierung bereits bei größeren  $pH$ -Werten, außerdem liegen bei tiefer Temperatur die beiden Protonierungsgleichgewichte so weit auseinander, daß bei geeigneten  $\text{H}^+$ -Konzentrationen im langwelligen Spektralbereich das Spektrum von Y übrigbleibt (Abb. 5).

Da saure Chinolinrotlösungen in 12-Stellung Photooxydation erleiden, muß die Protonierung im Dunkeln oder in sauerstofffreiem Lösungsmittel durchgeführt und verfolgt werden.

#### Chinolinrotderivate ohne Tautomerie

Der Vergleich spektroskopischer Daten des Chinolinrots mit denen von Chinolinrotderivaten, die nur in der Cyaninform auftreten, liefert weitere Beweise für die Tautomerie  $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ . Bei dem durch Quaternierung des Di-(2-chinoly)-methans mit 1,2-Dibromäthan entstehenden 7-Ring-Farbstoff (VI) ist die Ausbildung der Ylidform nicht möglich: deshalb ist auch der längstwellige Schwingungsübergang der intensivste. Er liegt bei  $19200 \text{ cm}^{-1}$  (TT, Äthanol), also kaum verschoben gegenüber der Cyaninform des Chinolinrots ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18950 \text{ cm}^{-1}$  in Äthanol, TT).

Das Polarisationspektrum (AP)<sup>11</sup> zeigt, daß im Abstand von  $12200$  bzw.  $13300 \text{ cm}^{-1}$  vom  $0 \rightarrow 0$ -Übergang der ersten Elektronenbande ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 19200 \text{ cm}^{-1}$ ) zwei parallel polarisierte Banden ( $31400$  und  $32500 \text{ cm}^{-1}$ ) mit ähnlich großem Polarisationsgrad, wie er für die Farbbande gefunden wird, folgen. Dazwischen liegt eine senkrecht polarisierte Bande ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 27000 \text{ cm}^{-1}$ ); eine dem Ylidübergang bei  $25100 \text{ cm}^{-1}$  (Äthanol, TT) entsprechende Absorption fehlt (Abb. 6).

<sup>11</sup> Meßmethodik, s. F. DÖRR und M. HELD, *Angew. Chem.* 72 (1960) 287.

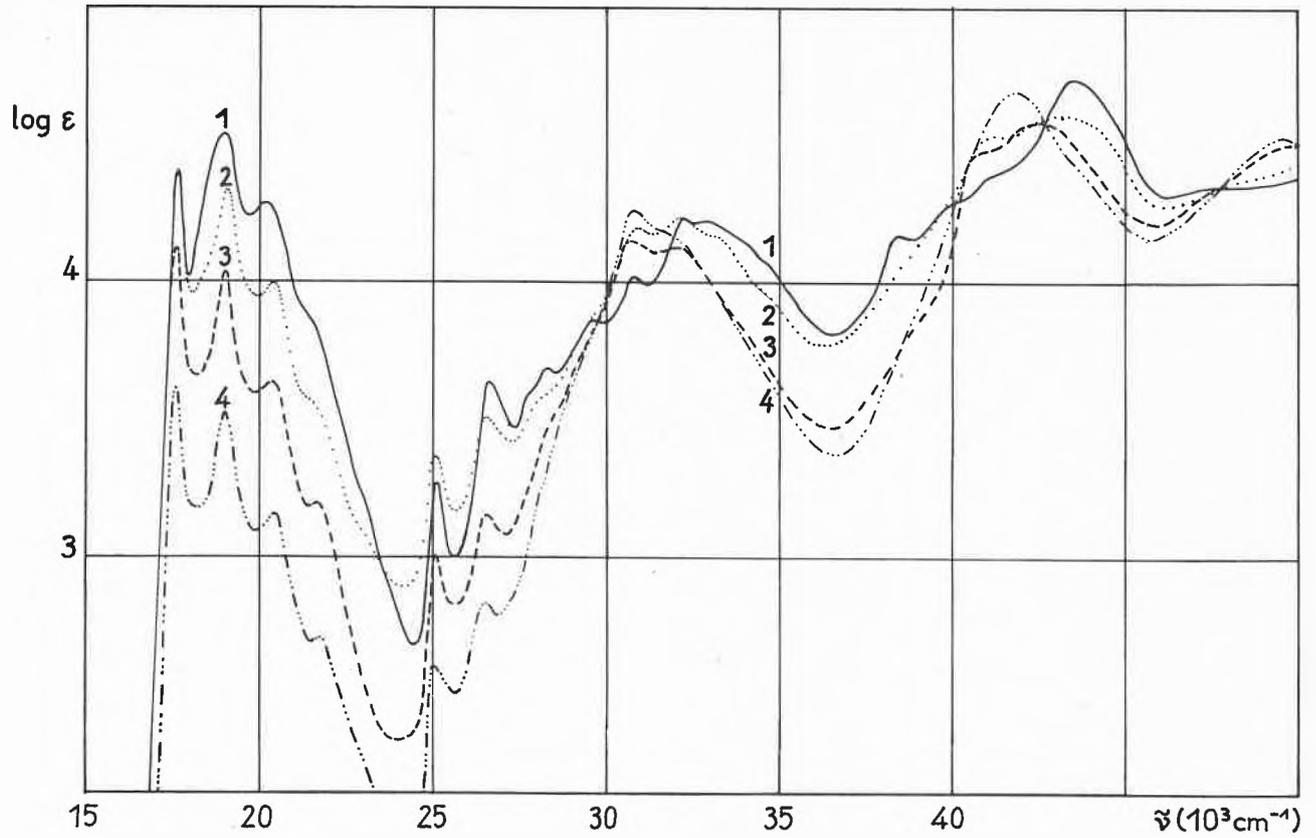


Abb. 5. Protonierung von Chinolinrot, Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der  $H^+$ -Konzentration;  $C_F = 10^{-4} m$ ,  $T = -130^\circ C$ , (1) ohne Säure, (2) 4,12 m  $H_2SO_4$  ( $\cong 22$  Vol.-%), (3) 4,40 m  $H_2SO_4$  ( $\cong 23,5$  Vol.-%), (4) 4,69 m  $H_2SO_4$  ( $\cong 25$  Vol.-%)

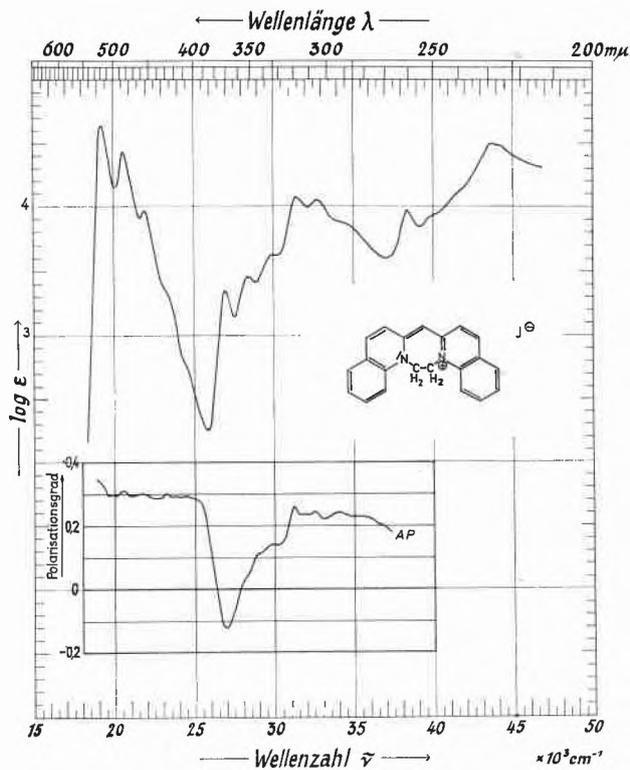


Abb. 6. Absorptions- und Polarisationspektren des 7-Ring-Chinolinrots VI in Äthanol bei  $-180^\circ C$

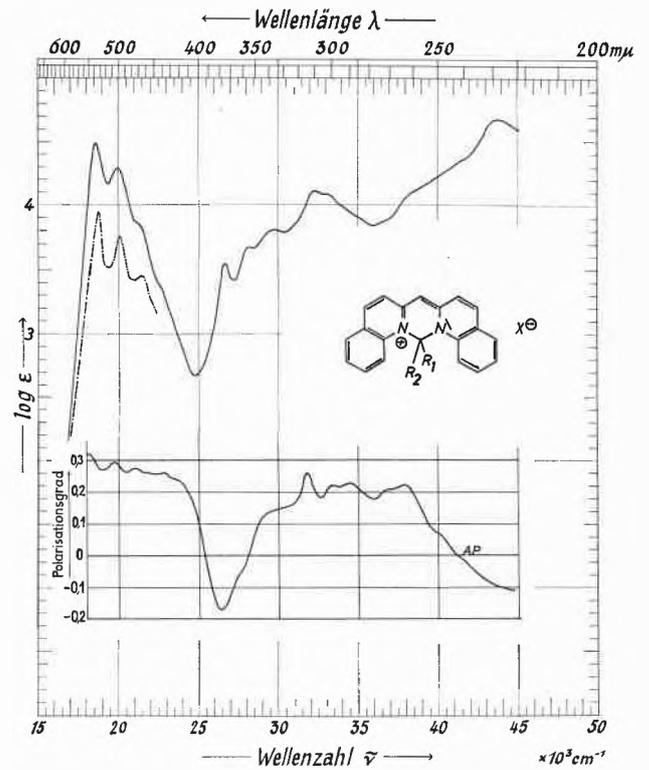
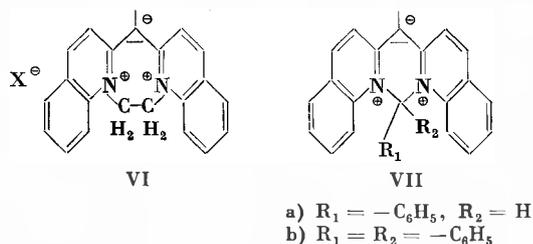


Abb. 7. Absorptions- und Polarisationspektren des 12-Phenylchinolinrots in Äthanol (—  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = H$ ) bei  $-180^\circ C$ ,  $X = J$ , und Absorptionsspektrum des 12,12-Diphenylchinolinrots in Diphenyldichlormethan (---  $R_1 = R_2 = C_6H_5$ ) bei  $20^\circ C$ ,  $X = Cl$

Abb. 7 zeigt Absorptions- und Polarisationspektrum des 12-Phenylchinolinrots (VII a), das durch Umsetzung von Di-(2-chinolyl)-methan mit Benzalchlorid gewonnen wird.



Dieser Farbstoff tritt wie VI nur in der Cy-analogen Form auf ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18600 \text{ cm}^{-1}$  in Äthanol, TT). Ursache dafür dürften weniger elektronische als sterische Gründe sein: bei  $sp^2$ -bastardisiertem C12 (trigonal eben), wie er für die Ylidform angenommen werden muß, ist die sterische Hinderung zwischen den H-Atomen in 8,8'-Stellung der Chinolinringe und dem Benzolring (auch bei dessen senkrechter Stellung zur Molekülebene; Dicke des Benzolrings:  $\sim 3,6 \text{ \AA}$ ) zu groß.

Um diese Interpretation zu sichern, wurde auch die Verbindung, in der beide H-Atome des C12 durch Phenylreste ersetzt sind, vermessen. Die Darstellung dieser äußerst solvolyseempfindlichen Substanz (VIIb) gelingt durch Umsetzung von Diphenyldichlormethan mit Di-(2-chinolyl)-methan. Die Farbbande stimmt mit der von VIIa überein ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 20100 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 21400 \text{ cm}^{-1}$  in  $(C_6H_5)_2CCl_2$ , NT). Die ausgeprägtere Schwingungsstruktur ist eine Folge der gegenüber Äthanol verringerten Solvatisierungsfähigkeit des Diphenyldichlormethans (Abb. 7).

Das Polarisationspektrum von VIIa weist wie bei IV im Abstand von  $13500 \text{ cm}^{-1}$  vom  $0 \rightarrow 0$ -Übergang der ersten Elektronenbande ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18600 \text{ cm}^{-1}$ ) bei  $32100 \text{ cm}^{-1}$  den  $0 \rightarrow 0$ -Übergang einer zur ersten Bande parallelen Absorption mit praktisch gleichem Wert des Polarisationsgrades aus; der dazwischen liegende Elektronenübergang ist wieder senkrecht polarisiert ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 26600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Analoges ergibt sich aus den Polarisations- und Absorptionsspektren von Halogenderivaten des Chinolinrots; z. B. findet man beim 12-Bromchinolinrot wieder wie bei VI und VII im Abstand von  $13350 \text{ cm}^{-1}$  von der  $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande der Farbbande ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 17950 \text{ cm}^{-1}$  in Äthanol, TT) den  $0 \rightarrow 0$ -Übergang ( $31300 \text{ cm}^{-1}$ , Äthanol, TT) eines parallel polarisierten Elektronensprungs gleich großen Polarisationsgrades.

Bei diesem immer im Abstand von  $13400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  zur ersten Bande folgenden, parallel polarisierten Elektronenübergang dürfte es sich um den zweiten Rydberg-Übergang<sup>12</sup> handeln. Bei exakter Erfüllung der Wasserstoffregel<sup>12</sup> müßte der Abstand  $15200 \text{ cm}^{-1}$  betragen.

Der Vergleich der Polarisationspektren der nur in der Cyaninform vorkommenden Chinolinrotderivate mit dem des Chinolinrots gestattet neben der schon aus Lösungsmittelabhängigkeit und Protonierung getroffenen Zuordnung der Schwingungsbande bei  $25200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$  der zweiten Elektronenanregung) zur Ylidform auch die der – im Abstand von  $13325 \text{ cm}^{-1}$  zur  $0 \rightarrow 0$ -Schwingungsbande bei  $17575 \text{ cm}^{-1}$  folgenden – Bande bei  $30900 \text{ cm}^{-1}$  (zweiter Rydberg-Übergang von Y).

Für die Richtigkeit dieser Zuordnung spricht auch das gemeinsame Anwachsen dieser drei Banden im Spektrum des auf PVA-Folien adsorbierten Farbstoffs (Abb. 4). In Abb. 2 und 4 sind diese zur Ylidform des Chinolinrots gehörigen Banden mit Y gekennzeichnet.

Dem zweiten Rydberg-Übergang der Cyaninform des Chinolinrots entspricht die Bande bei  $32300 \text{ cm}^{-1}$  ( $32300 - 18950 = 13350$ ) (vgl. dazu Abb. 2).

### Das deprotonierte Chinolinrot

Jede der beiden tautomeren Formen besitzt eine  $CH_2$ -Brücke, die auf Grund der mit ihr verbundenen Reste noch eine gewisse Acidität zeigen sollte. Tatsächlich gelingt es mit Basen, wie z. B. LiH in THF/DMF oder alkoholischer NaOH, ein Proton abzuspalten und das nach außen neutrale VIII zu isolieren. Solvatochromie und die Verwaschung der Feinstruktur der ersten Elektronenbande deuten auf einen Ladungstransferprozeß

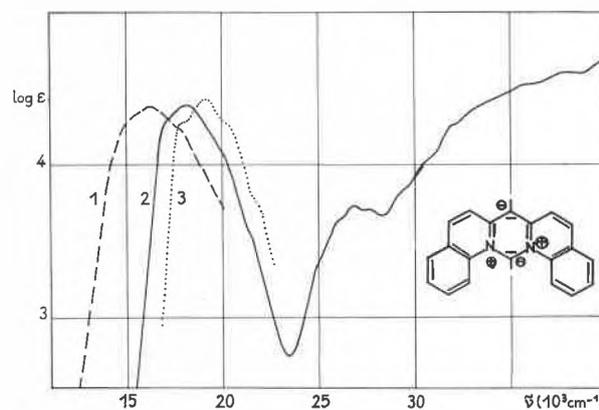
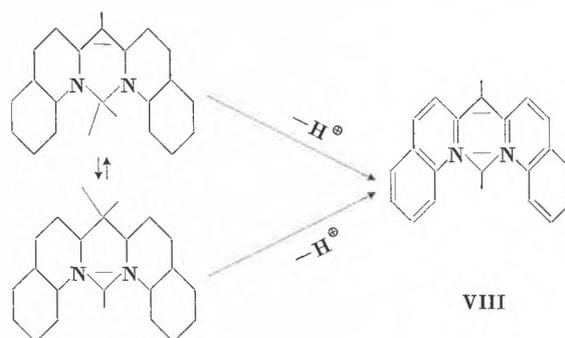


Abb. 8. Absorptionsspektren des deprotonierten Chinolinrots VIII, (1) in N,N-Dimethylformamid (DMF), (2) in Methanol/Methanolat, (3) Spektrum des Chinolinrots in Methanol, erhalten durch Protonierung von VIII,  $T = 20^\circ \text{C}$

<sup>12</sup> G. SCHEIBE und D. BRÜCK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 54 (1950) 403; G. SCHEIBE, D. BRÜCK und F. DÖRR, *Chem. Ber.* 85 (1952) 867; G. SCHEIBE, *Chimia* 15 (1961) 10.

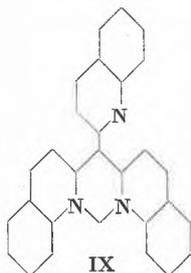
hin (Abb. 8). Über die Oxidation dieses Systems zum Radikalkation und zum Dikation wird an anderer Stelle berichtet.

### Der Einfluß induktiver und konjugativer Effekte auf die Gleichgewichtslage

#### a) Induktive Effekte

Substitution der H-Atome in 3,3'-Stellung durch Methylgruppen verschiebt das Prototropiegewicht (1) auf die Seite der Cyaninform, die Absorption beider Formen kurzweilig ( $\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das chromophore System des «Trichinolinrots» IX ist identisch mit dem des Chinolinrots, da der dritte Chinolinring – wie beim Tri-(2-chinoly)-methan – aus sterischen Gründen (Hinderung mit den H-Atomen in 3,3'-Stellung) senkrecht zur Ebene des mesomeren Systems steht. Substitution des H-Atoms in 11-Stellung durch den Chinolinrest kann sich also lediglich einer induktiven Beeinflussung des Chinolinrotsystems auswirken.



Das Prototropiegewicht verschiebt sich auf die Cyaninseite, die erste Elektronenbande von Ylid- ( $17600 \text{ cm}^{-1}$  in Äthanol, NT) und Cyanin-Form ( $18800 \text{ cm}^{-1}$ , Äthanol, NT) rücken nach längeren Wellen. Im kurzwelligen Teil wird das Absorptionsspektrum des Chinolinrotchromophors von der geringfügig ( $200 \text{ cm}^{-1}$ ) bathochrom verschobenen Absorption ( $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ :  $31275 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1 L_b$ ) des am konjugativen System nicht beteiligten dritten Chinolinringes überlagert.

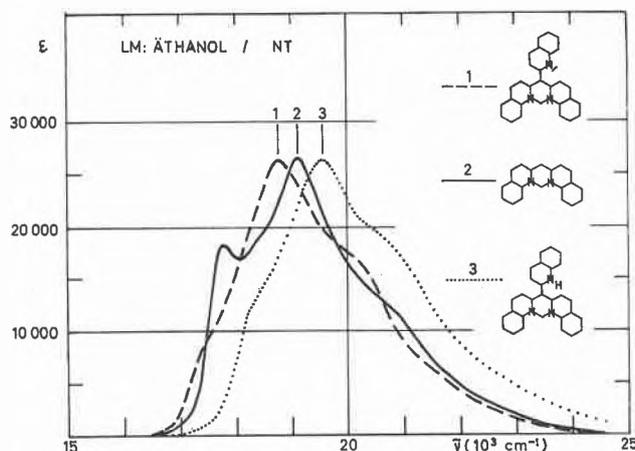
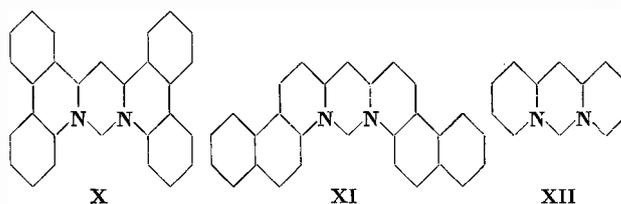


Abb. 9. Absorptionsspektren (erste Elektronenanregung) von: (1) 11-Chinolinylchinolinrot (= Trichinolinrot), (2) Chinolinrot und (3) 11-Chinoliniumchinolinrot; in Äthanol,  $T = 20^\circ \text{C}$

Durch Protonierung dieses Chinolinringes kehrt sich das Vorzeichen des induktiven Effektes um (Chinolin + I, Chinolinium – I): die Farbbanden beider Tautomeren werden gegenüber der unsubstituierten Verbindung hypsochrom verschoben ( $Y$ :  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 18500 \text{ cm}^{-1}$  [Sch],  $Cy$ :  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0} = 19600 \text{ cm}^{-1}$ , in Äthanol). Das Prototropiegewicht wird durch die Protonierung etwas auf die Ylidseite verschoben, bleibt aber immer noch weiter als beim unsubstituierten Chinolinrot auf der Cyaninseite (Abb. 9).

#### b) Konjugative Effekte (benzologe Chinolinrotfarbstoffe)

Die beim Chinolinrot aufgezeigte Tautomerie tritt auch bei den entsprechenden Verbindungen des Phenanthridins [«Phenanthridinrot» X]<sup>13</sup> und 5,6-Benzochinolin [«5,6-Benzochinolinrot» XI]<sup>13</sup> auf.



Beim Phenanthridinrot ist das Gleichgewicht bereits soweit auf die Seite der Cyaninform verschoben, daß es sich bei tiefer Temperatur infolge der negativen Wärmetönung der Umwandlung Cyanin  $\rightarrow$  Ylid ( $+\Delta H$ ) völlig auf die Cy-Seite verlagert. Abb. 10 zeigt das Verschwinden der langwelligen Inflexion bei Tieftemperatur. Daß es sich bei dieser langwelligen Inflexion im NT-Spektrum um den 0-0-Übergang der Ylidstruktur handelt, zeigt auch der Vergleich mit der Absorptionskurve des 12-Phenylphenanthridinrots, das aus den für das entsprechende 12-Phenylchinolinrot diskutierten sterischen Gründen nur in der Cyaninform vorliegen kann.

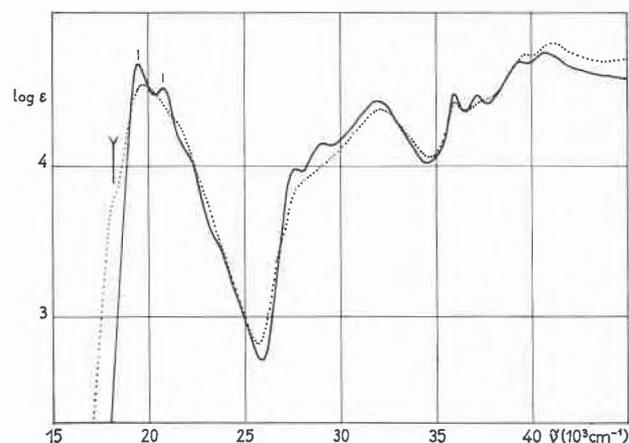


Abb. 10. Absorptionsspektren von Phenanthridinrot in Äthanol, (—) bei  $-180^\circ \text{C}$ , (····) bei  $20^\circ \text{C}$

<sup>13</sup> F. K. v. AMMON, Diss. TH München, 1944.

<sup>14</sup> H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und G. SCHEIBE, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1378.

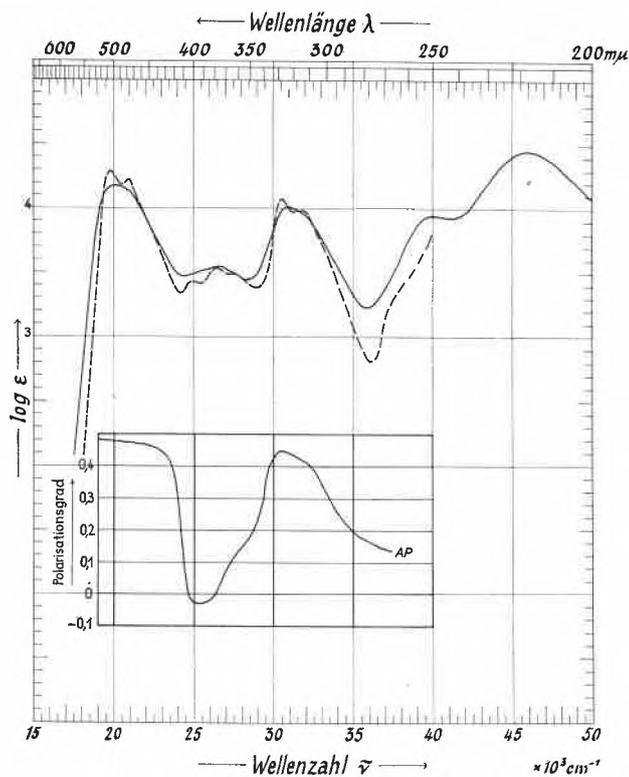


Abb. 11. Absorptions- und Polarisationspektren von Pyridinrot in Äthanol, (—)  $T = 20^\circ\text{C}$ , (---)  $T = -180^\circ\text{C}$

Anellierung eines Benzolrings in 5,6-Stellung des Chinolinrots (XI) verschiebt das Tautomeriegleichgewicht ebenfalls – aber weniger als bei X – auf die Cy-Seite. Das Pyridinderivat [«Pyridinrot» XII]<sup>14</sup> tritt in Lösung nur in der Cyaninform auf, wie Lösungsmittelunabhängigkeit des Absorptionsspektrums, der einfache Verlauf des Polarisationspektrums und die ähnliche Struktur des Absorptionsspektrums der entsprechenden 7-Ring-Verbindung<sup>15</sup> zeigen (vgl. Abb. 11).

Den beim Chinolinrot aufgezeigten zweiten Rydberg-Übergängen entspricht im Phenanthridinrot derjenige bei  $32200\text{ cm}^{-1}$  (Abstand zum 0-0-Übergang der ersten Elektronenanregung  $12600\text{ cm}^{-1}$ ), im Pyridinrot die Bande bei  $30400\text{ cm}^{-1}$  (Abstand:  $10600\text{ cm}^{-1}$ ).

### Ergebnisse der HMO-Rechnungen\*

LCAO/MO-Rechnungen in der Hückelschen Näherung (HMO) geben die erste Anregungsenergie für die Cyaninform der verschiedenen Chinolinfarbstoffe gut wieder (Tabelle 2). Für die Ylidform gibt die HMO-Rechnung lediglich den im Vergleich zur Cyaninform höheren Energieinhalt (kleinere Delokalisierungsenergie) und die leichtere Elektronenanregung richtig wieder.

\* Die Werte wurden mit  $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta$  und  $\beta_{NC} = \beta_{CC} = \beta$  berechnet; eine Parameter-Justierung an spektroskopischen Daten wurde nicht vorgenommen.

<sup>15</sup> I. LEUBNER, Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut der TH München, 1963.

Tabelle 2. Vergleich der spektroskopisch ermittelten und der HMO-berechneten  $\pi-\pi^*$ -Anregungsenergien für die Cyaninform verschiedener Chinolinrotfarbstoffe.  $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta$ ,  $\beta_{NC} = \beta_{CC} = \beta$

|  | $\pi \rightarrow \pi^*$ , exp.<br>$\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] <sup>+</sup> | $\pi \rightarrow \pi^*$ , ber.<br>$E_\pi$ | $E_{\pi^*}$           | $\Delta E$ [ $\beta$ ] | $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 0}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|--|---|---|-----------------------|------------------------|--|
|  | 19100 (NT)<br>18950 (TT)  | $\alpha + 0,359\beta$                     | $\alpha - 0,373\beta$ | 0,732                  | 19100 <sup>++</sup>                                  |
|  | 20000 (NT)<br>19800 (TT)  | $\alpha + 0,246\beta$                     | $\alpha - 0,594\beta$ | 0,840                  | 21900  |
|  | 19700 (NT)<br>19500 (TT)  | $\alpha + 0,428\beta$                     | $\alpha - 0,367\beta$ | 0,795                  | 20700  |
|  | 17800 (NT)  | $\alpha + 0,289\beta$                     | $\alpha - 0,389\beta$ | 0,678                  | 17700  |

<sup>+</sup> In Äthanol; NT = Normaltemperatur-, TT = Tieftemperatur-Spektrum ( $100^\circ\text{K}$ ).

<sup>++</sup> Die Werte dieser Spalte sind mit  $0,732\beta = 19100\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta = 74,5\text{ kcal/Mol}$ ) berechnet.

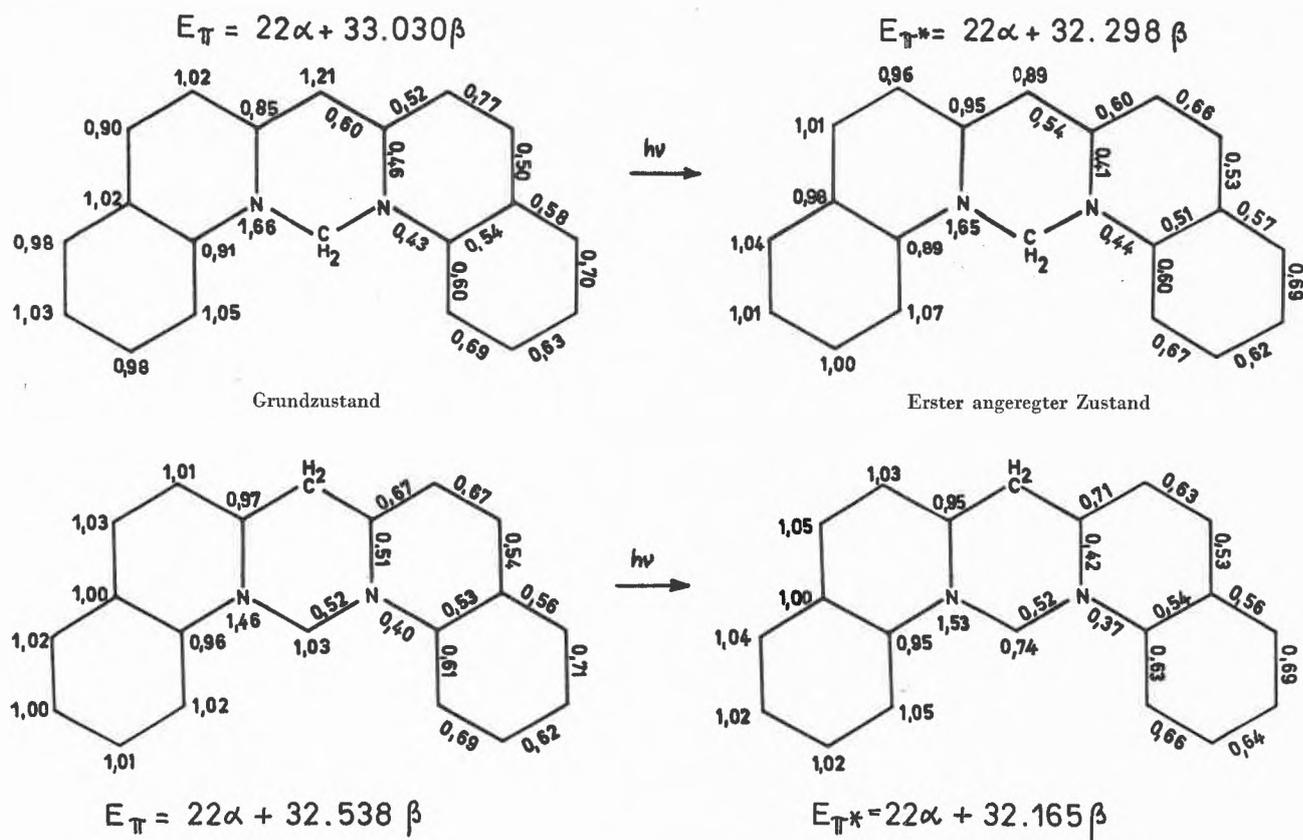


Abb. 12. HMO-Diagramme der beiden Tautomeren des Chinolinrots für Grund- und ersten angeregten Zustand ( $\pi$ -Elektronendichten und  $\pi$ -Bindungsordnungen)

Abb. 12 zeigt die HMO-Diagramme für Grund- und angeregten Zustand, Abb. 13 die  $\pi$ -Elektronendichte und Knotenverteilung im obersten besetzten und untersten unbesetzten Energieniveau beider Formen des Chinolinrots.

Die danach zu erwartende Elektronendichteabnahme am Brücken-C-Atom bei der ersten Elektronenanregung läßt sich für die Cyaninform experimentell aus der Abhängigkeit der Fluoreszenz vom pH-Wert<sup>16</sup> nachweisen: Die Protonierung im ersten angeregten Zustand erfordert höhere  $H^+$ -Konzentration als im Grundzustand:  $pK(Cy^*) < pK(Cy)$ <sup>17</sup>.

Herrn Dr. G. HOHLNEICHER danken wir für die Durchführung der HMO-Rechnungen am Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Stiftung sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

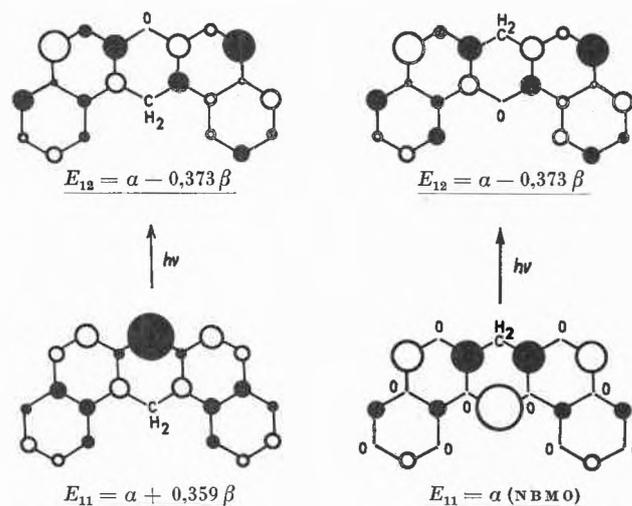


Abb. 13. Schematische Darstellung der  $\pi$ -Elektronenverteilung im obersten besetzten ( $\psi_{11}$ ) und untersten unbesetzten ( $\psi_{12}$ ) MO für die beiden Tautomeren des Chinolinrots. Dunkle und helle Kreise symbolisieren das Vorzeichen der Eigenfunktion ( $\psi_{11}$  bzw.  $\psi_{12}$ )

<sup>16</sup> Methode von TH. FÖRSTER und A. WELLER; Literaturzusammenstellung: R. M. NOYES und A. WELLER in A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Band VIIIb, John Wiley, New York 1963.

<sup>17</sup> E. DALTROZZO, Diss. TH München 1965.