

# HANS H. CREDNER, HANS J. FRIEDRICH und GÜNTER SCHEIBE

Zur Konstitution der roten und farblosen Form der Chinolylmethane, IV<sup>1)</sup>

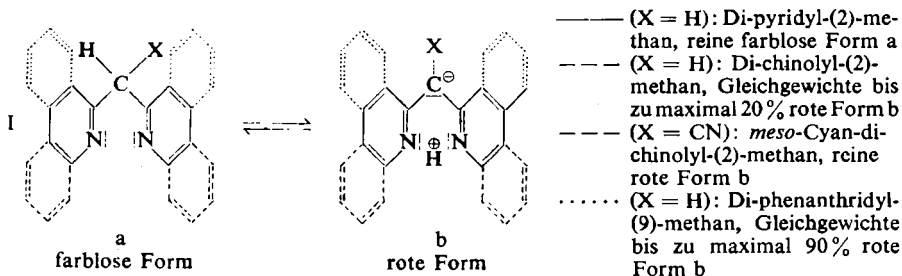
## Tautomerie und optisches Verhalten der Chinolylamine<sup>2)</sup>

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 1. Februar 1962)

Die Chinolylamine treten wie die entsprechenden Methane in tautomeren Formen auf und bilden mit geeigneten Metallsalzen Chelatkomplexe, die in basischen Lösungsmitteln dissoziieren. Aus den Absorptionsspektren ist das besondere Verhalten des Protons abzulesen.

Vor kurzem haben wir über die Tautomerie der Pyridyl-, Chinolyl- und Phenanthridylmethane berichtet<sup>1,3-6)</sup>. Bei diesen Verbindungen treten in verschiedenen Lösungsmitteln reversible Gleichgewichte zwischen einer farblosen Form a und einer tautomeren roten Wasserstoffbrückenchelatform b<sup>7)</sup> auf, deren Lage von sterischen Bedingungen, Substituenteneinflüssen und Resonanzeffekten abhängt (I).



Ersetzt man nun die Methylenebrücke in Ia durch die NH-Gruppe, so erhebt sich die Frage, ob auch die Amine in tautomeren Formen auftreten können. Bereits F. M. HAMER<sup>8)</sup> hatte beim Di-chinolyl-(2)-amin zwei verschiedene Formen beobachtet und in Analogie zum Di-chinolyl-(2)-methan als tautomere Formen aufgefaßt. SCHEIBE und RIESS<sup>3)</sup> hatten jedoch die Hamerschen Tautomeren nicht in der beschriebenen Form bestätigen können und die Farbigekeit des Di-chinolyl-(2)-amins daher auf die Form VIa mit freiem Elektronenpaar am *meso*-N-Atom zurückgeführt.

1) III. Mittel.: H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 851 [1961].

2) Aus der Dissertation H. H. CREDNER, Techn. Hochschule München 1962.

3) G. SCHEIBE und W. RIESS, Chem. Ber. **92**, 2189 [1959].

4) G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, Chem. Ber. **94**, 1336 [1961].

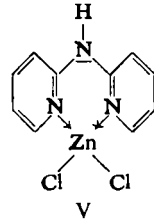
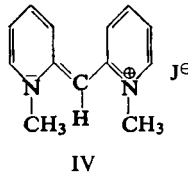
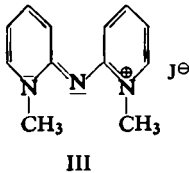
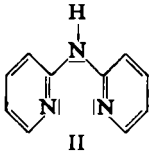
5) H. J. FRIEDRICH und G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 767 [1961].

6) H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und G. SCHEIBE, Chem. Ber. **95**, 1378 [1962].

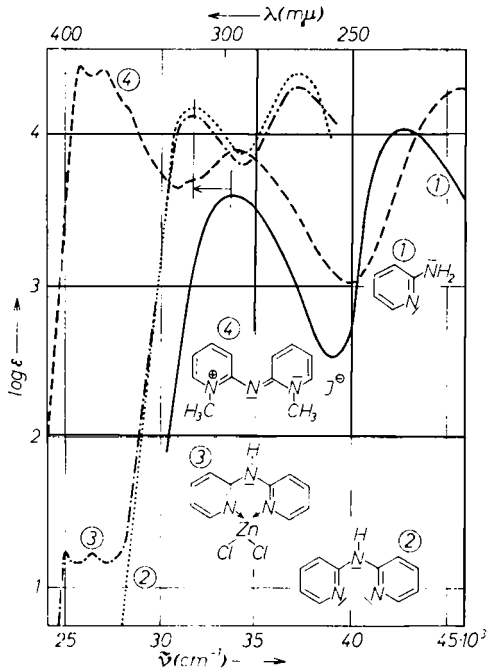
7) Diese Wasserstoffbrücke ist nicht Bedingung für das Auftreten der roten Form<sup>4)</sup>.

8) J. chem. Soc. [London] **125**, 1353 [1924].

Wir haben daher zunächst das einfachere Di-pyridyl-(2)-amin untersucht. Durch spektroskopische Untersuchungen konnten wir zeigen, daß diese Base als reine Aminform II vorliegt. Abbild. 1 zeigt das Absorptionsspektrum der Base II neben dem des 2-Amino-pyridins. Man sieht, daß beim Di-pyridyl-(2)-amin die Absorption der aromatischen Ringe grundsätzlich erhalten bleibt. Die erste Absorptionsbande ist lediglich gegenüber der des 2-Amino-pyridins um  $1700/\text{cm}$  bathochrom verschoben. Die Verschiebung ist hier größer als bei den Chinolylmethanen ( $\Delta\tilde{\nu} = 200 - 700/\text{cm}$ )<sup>5</sup> und muß, wie gezeigt werden wird, durch die Wechselwirkung der aromatischen Ringe über das freie Elektronenpaar des pyramidalen meso-N-Atoms erklärt werden.



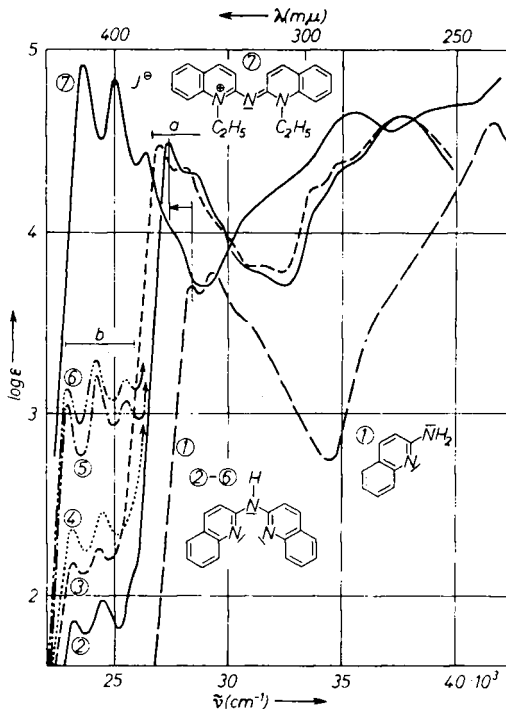
Eine längerwellige Bande (Farbbande) tritt nun bei dem aus Di-pyridyl-(2)-amin und Methyljodid synthetisierten Pyrido-azacyanin III auf (vgl. Abbild. 1), welches



Abbild. 1. Absorptionsspektren bei 20° von (1) 2-Amino-pyridin in Äthanol, (2) Di-pyridyl-(2)-amin, (3) Di-pyridyl-(2)-amin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex in Dimethylformamid und von (4) *N,N'*-Dimethyl-pyrido-azacyaninjodid (III) in Äthanol

kein Proton mehr am *meso*-N-Atom trägt. Die Lage der Farbbande bei 25750/cm (0→0-Übergang) entspricht im Vergleich mit dem roten Pyridocyanin IV ( $\bar{\nu}_{\max} = 20900/\text{cm}$ )<sup>6)</sup> der H. Kuhnschen Regel über die Einführung eines N-Atoms in die Mitte einer Polymethinkette mit  $2(2n + 1) \pi$ -Elektronen<sup>9)</sup>.

Abbild. 1 zeigt ferner das Absorptionsspektrum des Chelatkomplexes V in Dimethylformamid (DMF). Bei diesem Komplex erfolgt in DMF, im Gegensatz zur freien Base, Abdissoziation des Amin-Protons zu einem gelben Farbanion, jedoch nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand<sup>10,11)</sup>. Die Absorptionsbanden des Farbanions von V in DMF sind gegenüber den Banden des reinen Farbkations III sehr niedrig, d. h., das Gleichgewicht in DMF liegt weitgehend auf der Seite der undissoziierten Form V.



Abbild. 2. Absorptionsspektren bei 20° von (1) 2-Amino-chinolin in Äthanol, von Di-chinoly-(2)-amin im Gleichgewichtszustand in (2) Diäthyläther, (3) Piperidin, (4) Dioxan, (5) n-Heptan, (6) Tetrachlorkohlenstoff und von (7) *N,N'*-Diäthyl-chino-azacyaniniodid in Äthanol

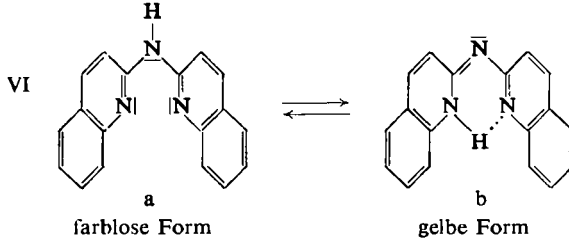
Analoge Farbbanden wie bei III und V treten auch bei der oben genannten Di-chinoly-(2)-amin-Base und deren Chelatkomplexen auf<sup>3,10)</sup>. Abbild. 2 zeigt u. a. die Absorptionsspektren des Di-chinoly-(2)-amins in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl.

<sup>9)</sup> H. KUHN, *Chimia* [Zürich] **9**, 237 [1955].

<sup>10)</sup> G. SCHEIBE und H. J. FRIEDRICH, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 720 [1960].

<sup>11)</sup> G. SCHEIBE, H. J. FRIEDRICH, W. GÜCKEL und H. H. CREDNER, *Angew. Chem.* **73**, 273 [1961].

Tab. 1). Man erkennt wiederum an den starken UV-Banden, die gegenüber dem 2-Amino-chinolin bathochrom verschoben und erhöht sind, die wechselwirkenden

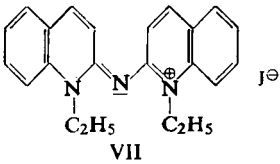


Chinolinteilchromophore der Aminform VIa. Langwellig treten Farbbanden auf wie beim tautomeren roten Di-chinolyl-(2)-methan<sup>5)</sup>, aber wiederum nach der H. Kuhnschen Regel gegenüber diesem kürzerwellig, so daß sie von den Aromatenbanden der Form a schon teilweise überdeckt werden. Die sehr unterschiedlichen Extinktionshöhen dieser Farbbanden in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Abbild. 2 und Tab. 1) sind bedingt durch verschiedene Gleichgewichte, die sich im Gegensatz zum Di-chinolyl-(2)-methan<sup>1)</sup> hier mit nicht mehr meßbarer Geschwindigkeit einstellen. SCHEIBE und RIESS<sup>3)</sup> hatten das Di-chinolyl-(2)-amin leider nur in Methylcyclohexan und Äthanol vermessen und trotz sehr unterschiedlicher Lage der langwelligen Banden gleiche Extinktion beobachtet und deshalb ein Gleichgewicht *nicht* in Erwägung gezogen.

Tab. 1. Absorptionsmaxima in cm<sup>-1</sup> und logε-Werte (in Klammern) von Di-chinolyl-(2)-amin (VI) und seinen Me(Hal)<sub>2</sub>-Komplexen im Gleichgewichtszustand bei 20°

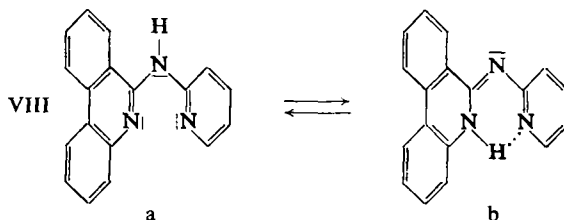
Elektronenübergang	0→0	0→1	Lösungsmittel
Di-chinolyl-(2)-amin (gelbe Form)	23 900 (3.08)	25 000 (3.17)	Äthanol
	23 200 (2.32)	24 350 (2.40)	Dimethylformamid
	23 150 (1.92)	24 450 (2.10)	Diäthyläther
	23 150 (2.18)	24 350 (2.26)	Piperidin
	23 200 (2.36)	24 500 (2.46)	Dioxan
	22 950 (3.05)	24 250 (3.21)	n-Heptan
	22 950 (3.14)	24 250 (3.30)	CCl <sub>4</sub>
ZnCl <sub>2</sub> -Komplex <sup>10)</sup>	22 750 (3.25)	24 150 (3.10)	Dimethylformamid
CoCl <sub>2</sub> -Komplex <sup>10)</sup>	23 300 (3.49)	24 700 (3.36)	
<i>N,N'</i> -Diäthyl-azacyaninjodid	23 650 (4.91)	25 000 (4.84)	Äthanol

Das Chino-azacyanin VII (kein Proton am *meso-N*-Atom mehr) zeigt die Banden der reinen gelben Form, wie das beschriebene Pyrido-azacyanin III. Die Verbindungen der Chinolinreihe verhalten sich also analog denen der Pyridinreihe, und der Vergleich legt den Schluß nahe, daß die gelbe Form des Di-chinolyl-(2)-amins eine tautomere Form VI b ist. Um die Tautomerie und eine eventuelle Wasserstoffbrücke zu beweisen, benötigten wir möglichst viel „gelbe Form“. Diese suchten und fanden wir bei den Phenanthridyl-aminen, denn wir wußten bereits von den entsprechenden Methanen, daß die Vergrößerung der Resonanzsysteme der aromatischen Ringe die tautomere rote Form begünstigt<sup>5)</sup>.

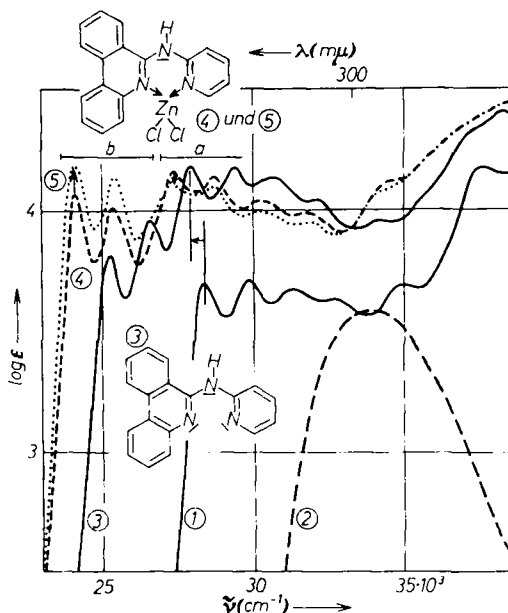


denn wir wußten bereits von den entsprechenden Methanen, daß die Vergrößerung der Resonanzsysteme der aromatischen Ringe die tautomere rote Form begünstigt<sup>5)</sup>.

Abbild. 3 zeigt das Absorptionsspektrum des Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amins (VIII) und dessen Komplexes mit Zinkchlorid (IX) in DMF (vgl. Tab. 2). Man er-



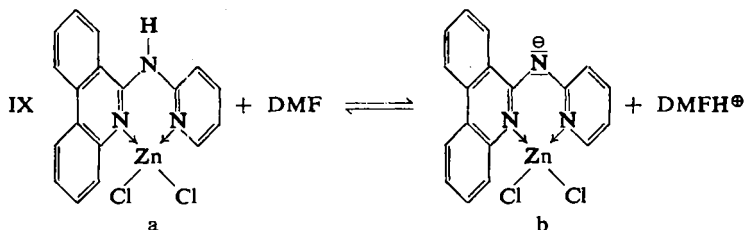
kennt bei der Base neben den Banden der farblosen Form VIIIa bei 27950, 29400 und 30600/cm die Banden der gelben Form b bei 25250 und 26600/cm. Aus der Höhe der b-Banden erkennt man bereits den höheren Anteil der gelben Form b am Gleichgewicht gegenüber dem Di-chinolyl-(2)-amin (VI).



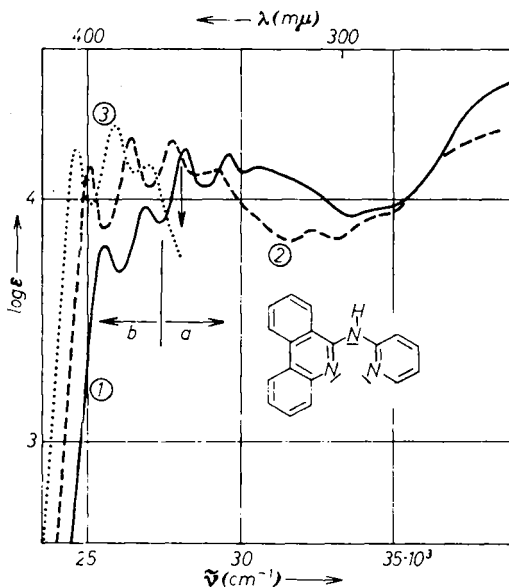
Abbild. 3. Absorptionsspektren bei 20° von (1) 9-Amino-phenanthridin und (2) 2-Aminopyridin in Äthanol, von Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (3) im Gleichgewichtszustand, (4) Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex sofort nach Zugabe von Zinkchlorid und (5) 2 Wochen später in Dimethylformamid

Die Banden des Zinkkomplexes IX sind gegenüber denen der Base bathochrom verschoben, wie beim Di-chinolyl-(2)-methan<sup>10</sup>. Bei diesem Komplex konnte nun durch sofortiges Messen (nach der Komplexbildung aus Base und Zinkchlorid in DMF) und wiederholtes späteres Messen der gleichen Lösung noch ein Teil der Gleichgewichtseinstellung IX beobachtet werden. Man sieht sehr schön, daß dabei die Konzentration an IX b noch zunimmt, die Konzentration an IX a dafür abnimmt, bis

der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Base selbst in verschiedenen Lösungsmitteln erfolgt auch hier wieder sehr schnell. Man kann



jedoch die verschiedenen Gleichgewichte der Base in den verschiedenen Lösungsmitteln direkt spektroskopisch vergleichen (Abbild. 4), und es zeigt sich, daß mit zunehmender Höhe der b-Banden (zunehmender Konzentration an gelber Farbe) die a-Banden absinken (Abnahme der Konzentration an farbloser Form). Wie beim



Abbild. 4. Absorptionsspektren bei 20° von Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin im Gleichgewichtszustand in (1) Äthanol, (2) Tetrachlorkohlenstoff, (3) Schwefelkohlenstoff

Di-chinoly(2)-methan<sup>1)</sup> liegt auch hier beim Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin und beim Chinoly(2)-phenanthridyl-(9)-amin (Abbild. 5) in Schwefelkohlenstoff das Gleichgewicht am weitesten auf der Seite der tautomeren farbigen Form. In Tetrachlorkohlenstoff (Abbild. 4) ist gegenüber Äthanol trotz höherer Konzentration an gelber Form b nur scheinbar auch die Absorption der Form a verstärkt, da sich hier wegen der ungünstigen Lage der Absorptionsbereiche die Banden beider Formen stark überlagern.

Tab. 2. Absorptionsmaxima in  $\text{cm}^{-1}$  und  $\log \epsilon$ -Werte (in Klammern) in Dimethylformamid im Gleichgewichtszustand bei  $20^\circ$ 

Elektronenübergang	Base („gelbe Form“)		ZnCl <sub>2</sub> -Komplex (Anion)	
	0→0	0→1	0→0	0→1
Di-pyridyl-(2)-amin (II)	—	—	24 900 (1.20)	26 350 (1.19)
Di-chinoly-(2)-amin (VI)	23 250 (2.32)	24 400 (2.34)	22 800 (3.23)	29 150 (3.09)
Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (VIII)	25 250 (3.81)	26 600 (3.96)	24 100 (4.07)	25 350 (4.02)
Chinoly-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (X)	24 150 (4.37)	25 500 (4.33)	22 850 (4.65)	24 200 (4.55)
Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI)	23 700 (4.49)	25 050 (4.54)	22 900 (4.55)	24 300 (4.48)

0→2

0→1

0→0

0→2

0→1

0→0

0→2

0→1

0→0

—

26 350 (1.19)

24 900 (1.20)

—

—

—

Di-pyridyl-(2)-amin (II)

—

29 150 (3.09)

22 800 (3.23)

—

24 400 (2.34)

23 250 (2.32)

Di-chinoly-(2)-amin (VI)

—

25 350 (4.02)

24 100 (4.07)

—

26 600 (3.96)

25 250 (3.81)

Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (VIII)

25 500 (4.20)

24 200 (4.55)

22 850 (4.65)

—

25 500 (4.33)

24 150 (4.37)

Chinoly-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (X)

25 550 (4.19)

24 300 (4.48)

22 900 (4.55)

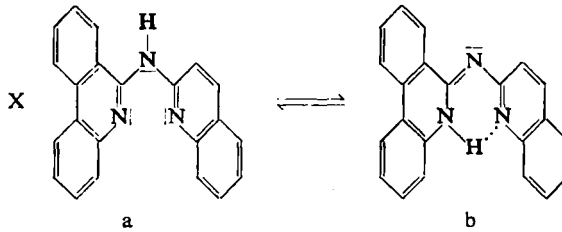
26 300 (4.33)

25 050 (4.54)

23 700 (4.49)

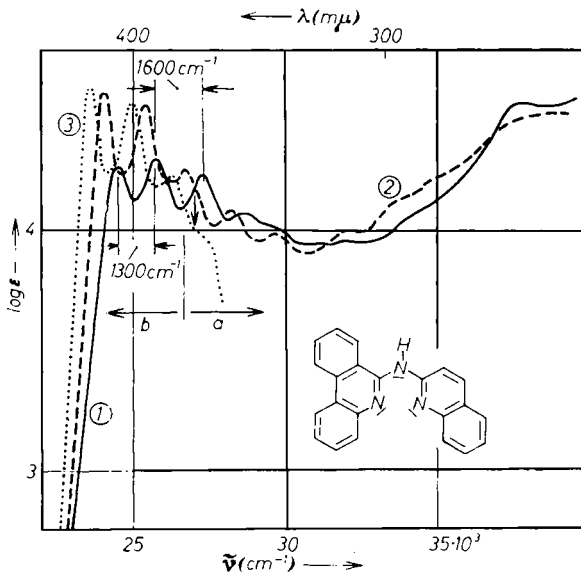
Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI)

Eine derartige Bandenüberlagerung findet man auch beim Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (X) in Tetrachlorkohlenstoff (Abbild. 5). Man erkennt jedoch bei



diesem Amin wiederum die Zunahme der gelben Form b auf Kosten der farblosen Form a im Gleichgewicht beim Übergang von Äthanol zu Schwefelkohlenstoff. Das Spektrum von X in DMF (Abbild. 6) zeigt hier am deutlichsten die Banden der gelben Form b neben denjenigen der farblosen Form a. Beim entsprechenden Chelatkomplex

Abbild. 5. Absorptionsspektren bei 20° von Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin im Gleichgewichtszustand in (1) Äthanol, (2) Tetrachlorkohlenstoff und (3) Schwefelkohlenstoff

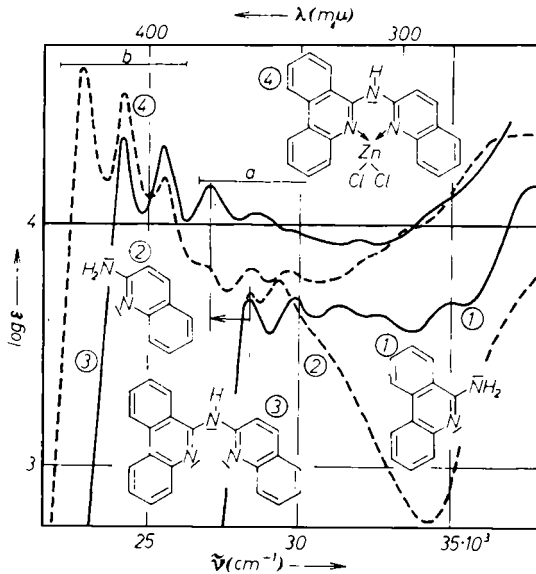


mit Zinkchlorid liegt offenbar die längstwellige Bande der undissoziierten Form wieder teilweise unter den Banden des am Gleichgewicht in DMF beteiligten Komplexanions. Beim Komplex liegt das Gleichgewicht weiter auf der Seite der gelben Form als bei der Base, sichtbar am Anstieg der (bathochrom verschobenen) b-Banden und am Abfallen der a-Banden.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden bei X (Abbild. 6) wie bei den bisher diskutierten Amin- und Komplexspektren (Abbild. 3–6) zu den jeweiligen farblosen und gelben Formen a und b der Molekeln (angegeben durch Pfeile in den Abbildungen)

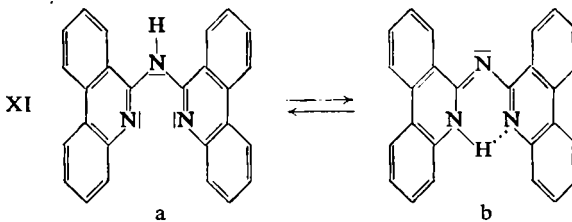


ist einfacher, als es nach der sehr eng benachbarten Lage der Absorptionsbanden der beiden Formen scheint. Außer dem entgegengesetzten Verhalten der Banden von a und b



Abbild. 6. Absorptionsspektren bei 20° von (1) 9-Amino-phenanthridin und (2) 2-Amino-chinolin in Äthanol und von (3) Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin und (4) Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex in Dimethylformamid im Gleichgewichtszustand

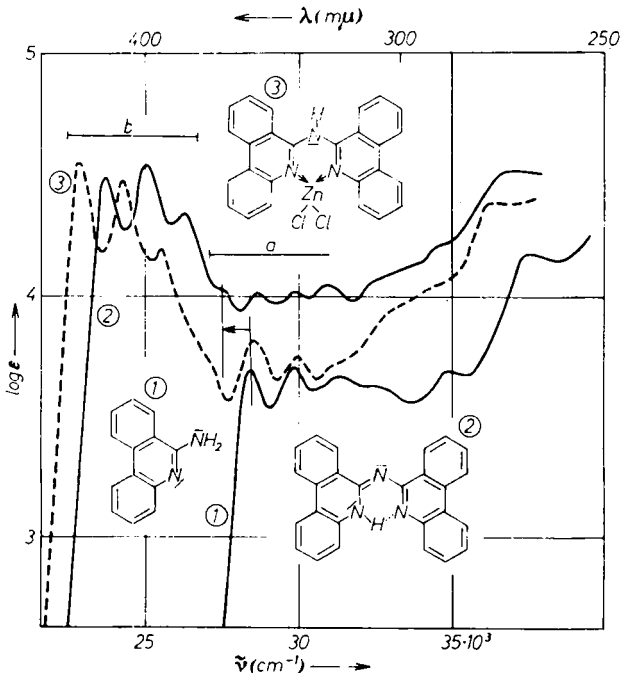
b bei Gleichgewichtsänderungen (b-Banden wachsen auf Kosten der a-Banden) haben nämlich in den angegebenen Spektren die direkt benachbarten Banden von a und b einen deutlich anderen Abstand voneinander als die nahezu gleichen Schwingungsteilbanden beider Formen untereinander. Dies erlaubt eine einfache Trennung



der a- und b-eigenen Absorptionen, obwohl die Absorptionsbanden beider Formen hier bei den Aminen im Gegensatz zu den spektroskopisch übersichtlicheren Methanen<sup>3,5,10</sup> sehr eng beieinander liegen. Die Überschneidung dieser Absorptionsbereiche ist beim Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI) und bei dessen Zinkkomplex bereits so stark, daß der 0→0-Übergang der farblosen Form a schon fast vollständig unter der Farbbande von b „untergegangen“ ist (Abbild. 7).

Beim Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI) haben wir auch von allen untersuchten Aminen die größte Konzentration an gelber Form b im Gleichgewicht gefunden. Ver-

gleicht man Di-pyridyl-(2)-amin (Abbild. 1), Di-chinolyl-(2)-amin (Tab. 1), Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (Abbild. 3), Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (Abbild. 6) und Di-phenanthridyl-(9)-amin (Abbild. 7), so findet man z. B. in DMF in

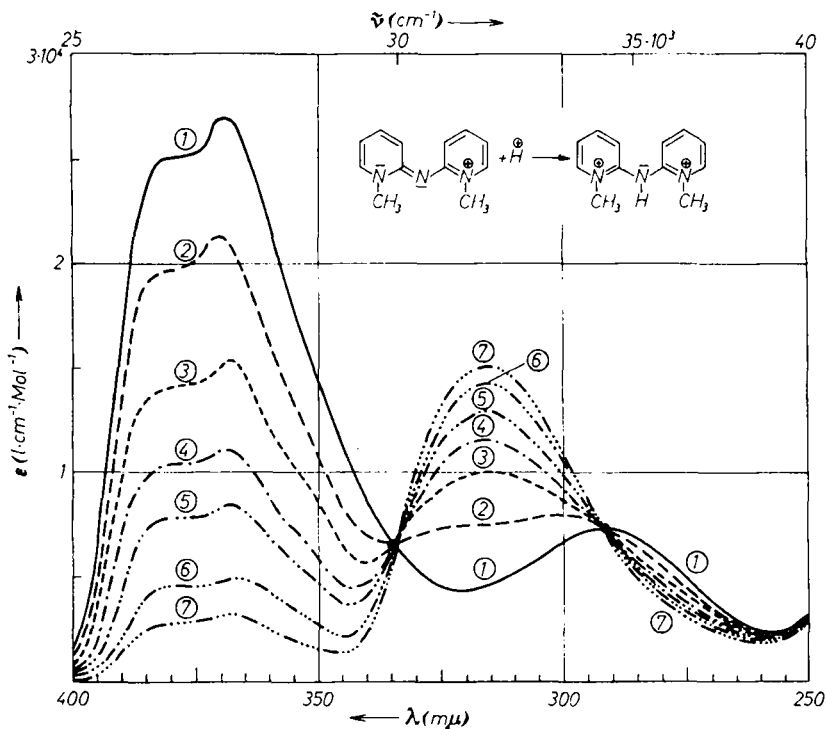


Abbild. 7. Absorptionsspektren bei 20° von (1) 9-Amino-phenanthridin in Äthanol, von (2) Di-phenanthridyl-(9)-amin und (3) Di-phenanthridyl-(9)-amin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex im Gleichgewichtszustand in Dimethylformamid

der angegebenen Reihe eine zunehmende Konzentration an gelber Form b im Gleichgewicht (vgl. auch Tab. 2). Dieses Verhalten muß wie bei den Methanen<sup>5)</sup> durch die Vergrößerung der Resonanzsysteme der aromatischen Ringe bedingt sein. Mit der Untersuchung dieser „Resonanzstabilisierung“ der farbigen Form sind wir noch beschäftigt.

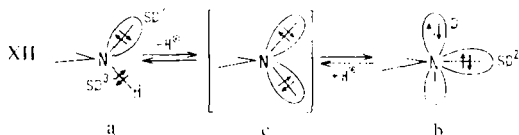
Um bei den Aminen die Stellung des beweglichen H-Atoms direkt zu beweisen, haben wir diese Basen IR-spektroskopisch untersucht. Während das Di-pyridyl-(2)-amin (II) und das Di-chinolyl-(2)-amin (VI)<sup>3)</sup> normale NH-Banden bei 3300/cm besitzen, zeigt das Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI) außer den aromatischen CH-Schwingungen zwischen 3100 und 2900/cm keine IR-Absorption zwischen 4000 und 1700/cm. Dieses Verhalten hatten wir auch bei den roten Chinolylmethanen Ib gefunden<sup>5)</sup>, und es gibt Grund zu der Annahme, daß in den tautomeren Formen b eine starke und wahrscheinlich weitgehend symmetrische N—H···N-Wasserstoffbrücke (wie jeweils formuliert) mit sehr stark langwellig verschobener IR-Absorption vorliegt. Wir konnten im einzelnen diese Wasserstoffbrückenbanden IR-spektroskopisch noch nicht eindeutig identifizieren, da sie offenbar im sehr absorptionsreichen lang-

welligen Gebiet unterhalb von 1700/cm liegen und da die Deuterierung der Wasserstoffbrücke bei den angegebenen Verbindungen noch experimentelle Schwierigkeiten bietet. Doch konnten wir bei den Methanen die Wasserstoffbrücke durch den Verlauf chemischer Reaktionen nachweisen<sup>5)</sup>.



Abbild. 8. Absorptionsspektren bei 20° von *N,N'*-Dimethyl-pyrido-azacyaniniodid in (1) Wasser, (2) 0.1 *n* HCl, (3) 0.2 *n* HCl, (4) 0.3 *n* HCl, (5) 0.4 *n* HCl, (6) 0.6 *n* HCl und (7) 0.8 *n* HCl

Auf jeden Fall muß jedoch die eingangs dieser Arbeit erwähnte Auffassung von SCHEIBE und RIESS<sup>3,10)</sup> berichtigt werden, nach der die Farbbanden des Di-chinolyl-(2)-amins auf die Wirkung des freien Elektronenpaares in der Aminform VIa zurückgeführt wurden. Dieses Elektronenpaar zeigt sich vielmehr, wie besonders beim Di-pyridyl-(2)-amin ausgeführt wurde, bei sämtlichen Aminen lediglich in einer relativ starken bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden der farblosen Form gegenüber denjenigen der zugrundeliegenden aromatischen Ringe (vgl. Abbild. 1—7).



Die Tautomerie andererseits zeigt sich vor allem in den IR-Spektren und in den sehr verschiedenen Gleichgewichten in verschiedenen Lösungsmitteln. Das freie Elektro-

nenpaar am *meso*-N-Atom führt in der reinen farblosen Form a also *nicht* zum Auftreten einer Farbbande (Beispiel I), ist demnach einem pyramidalen, sekundären Amin-N-Atom mit Proton zuzuordnen (XIIa). Dieses kann erst nach Abdissoziation eines Protons in ein trigonales N-Atom XII b umbastardisieren. Das dabei zusätzlich verfügbare Elektronenpaar befindet sich in einer zur Molekelebene senkrecht stehenden p-Funktion und bedingt durch seine nunmehr mögliche resonanzartige Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen der benachbarten aromatischen Ringe die Farbbande. Das bedeutet, daß bei der Protonierung von XII b, d. h. beim Lösen der gelben Form in Säuren die Farbbande zunächst erhalten bleiben sollte, da zu erwarten ist, daß sich Protonen primär an das nicht an der Resonanz beteiligte  $sp^2$ -Elektronenpaar in der Molekelebene anlagern. Wir haben diesen Versuch beim Pyrido-azacyanin III durchgeführt und sehen (Abbild. 8), daß bei der Protonierung die Farbbande *sofort* verschwindet und im gleichen Maß (isosbestische Punkte!) wieder die Absorption der aromatischen Ringe im UV auftritt. Das heißt — im Gegensatz zu oben genannter Erwartung —, daß in Säuren, genau rückläufig zu Formulierung XII, wieder eine Umbastardisierung zu einem pyramidalen N-Atom erfolgt. Offenbar ist also XII b im protonierten Zustand energiereicher als XIIa, wie auch der Übergangszustand XIIc gegenüber XIIb, so daß sowohl bei der Protonenabdissoziation wie bei der Protonenbeladung die angegebenen Bastardisierungsänderungen aus energetischen Gründen erfolgen.

Eine ausführlichere Arbeit zu diesem theoretischen Problem soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

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

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Di-pyridyl-(2)-amin (II)*, *Di-chinolyl-(2)-amin (VI)* und *N,N'-Diäthyl-chino-azacyaninjodid* wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt<sup>(12,13,8)</sup>.

*N,N'-Dimethyl-pyrido-azacyaninjodid (III)*: 4 g *Di-pyridyl-(2)-amin* werden mit überschüss. *Methyljodid* im Bombenrohr 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Feine, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 290°. Im Gegensatz zu Angaben von DIEPOLDER<sup>(13)</sup> enthält das Mol. zwei Methylgruppen.

$C_{12}H_{14}N_3J$  (327.2) Ber. C 44.05 H 4.31 J 38.80 N 12.84  
Gef. C 44.22 H 4.13 J\*) 38.82 N 12.83

\*) Aus der Differenz ermittelt.

*Di-pyridyl-(2)-amin-ZnCl<sub>2</sub>-Komplex (V)*: Eine verd. Lösung von *Di-pyridyl-(2)-amin* in absol. Methanol wird im Mol.-Verh. 1:1 tropfenweise und unter Rühren mit einer verd. Lösung wasserfreien *Zinkchlorids* in absol. Methanol versetzt. Es fallen farbl. Kristalle aus, Schmp. über 360°.

$C_{10}H_9N_3 \cdot ZnCl_2$  (307.5) Ber. Zn 21.26 Gef. Zn 21.24

*Di-phenanthridyl-(9)-amin (XI)*: 100 mg *9-Amino-phenanthridin* werden vorsichtig mit 110 mg *9-Chlor-phenanthridin* zusammengeschmolzen. Das rote Reaktionsprodukt wird mit

<sup>12)</sup> E. STEINHÄUSER und E. DIEPOLDER, J. prakt. Chem. **93**, 387 [1916].

<sup>13)</sup> E. DIEPOLDER und Mitarbb., J. prakt. Chem. **106**, 41 [1923].

alkohol. Kalilauge aufgekocht und abfiltriert. Aus DMF erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 372°. Ausb. 70% d. Th.

$C_{26}H_{17}N_3$  (371.4) Ber. C 84.08 H 4.61 N 11.31 Gef. C 83.95 H 4.98 N 11.08

*Chinolyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (X)*: 0.5 g 9-Chlor-phenanthridin und 0.34 g 2-Amino-chinolin werden zusammen erhitzt und wie bei XI aufgearbeitet. Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 204°. Ausb. 20% d. Th.

$C_{22}H_{15}N_3$  (321.3) Ber. C 82.24 H 4.70 N 13.07 Gef. C 82.05 H 4.84 N 12.83

*Pyridyl-(2)-phenanthridyl-(9)-amin (VIII)*: 0.5 g 9-Chlor-phenanthridin und 0.22 g 2-Amino-pyridin werden zusammen erhitzt und wie bei XI aufgearbeitet. Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 170°.

$C_{18}H_{13}N_3$  (271.2) Ber. C 79.67 H 4.83 N 15.49 Gef. C 79.10 H 4.83 N 15.23

Um die Absorptionsspektren der Komplexe von VIII, X und XI zu messen, wurde zu den jeweiligen Basen in DMF Zinkchlorid im Überschuß zugegeben. Die Lösungen zeigen eine prächtig blaue Fluoreszenz. Die Absorptionsspektren wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-M 221 gemessen.