

ÜBER DIE p_H -ABHÄNGIGKEIT DER LICHTABSORPTION VON CHINOXALINEN

Von E. TOMBÁCZ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged
(Eingegangen am 25. Juli 1957)

Aus der p_H -Abhängigkeit der Absorptionsspektren des Chinoxalins, 2-oxy-Chinoxalins und 2—3-dioxy-Chinoxalins wurden die p_K -Werte (0,7; 8,9 und 9,3; 10,5) der korrespondierenden Gleichgewichte für die Temperatur 20° C ermittelt. Die Spektren wurden durch einen sorgfältigen Vergleich mit den Literaturangaben aufgenommen und, mit Einbeziehung der für ähnliche Verbindungen erhaltenen Ergebnisse, diskutiert.

In den neuesten Zeiten beschäftigte man sich mit Untersuchung der di-aza-Verbindungen (1,4); dieselbe ermöglichte die Feststellung des Zusammenhanges zwischen Absorptionsspektren und Molekülstruktur. Bei einer Gruppe dieser Untersuchungen wurde auch der Einfluß der OH-Gruppe auf die Basizität des Grundkörpers ermittelt. Es schien von Interesse zu sein, die Untersuchungen auf das Chinoxalin und die oxy-Chinoxaline auszudehnen.

1. p_H -Abhängigkeit der Absorptionsspektren

a) *Chinoxalin*. Wie die Fig. 1 erkennen läßt, weist das Absorptionsspektrum des Chinoxalins in wäßriger Lösung bei 238 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,42$) und 320 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,76$) zwei Maxima auf. Um die Reinheit des Präparats zu kontrollieren, wurden die Absorptionsspektren auch in Aethanol, Methanol und Hexan aufgenommen und mit den in der Literatur angegebenen Spektren verglichen (Tab. 1). Nach HIRT [1] sind unsere Spektren sowie in wäßrigen

Tabelle 1

Lösungsmittel	Lagen der Maxima in $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
Wasser	238 (4,42) 320 (3,76) 243 (4,40) 321 (3,78)	— [1]
Hexan	232 (4,50) 306 (3,65) 318 (3,73) 334 (2,87) 240 (4,48) 306 (3,70) 324 (3,75) 348 (2,80)	— [1]
Aethanol	232 (4,37) 315 (3,76) 244 (4,48) 324 (3,84) 234 (4,74) 308 (4,02)	— [1] [2]
Methanol	232 (4,38) 315 (3,76) 234 (4,40) 316 (3,76)	— [3]

als auch in Hexanlösungen etwas nach den kürzeren Wellenlängen verschoben, jedoch stimmen die Spektren in Methanol mit den von BOHLMANN angegebenen [3] gut überein. Was die aethylalkoholischen Lösungen betrifft, ist die Verschiebung unserer Kurve nach kürzeren Wellenlängen gegenüber HIRT [1] auch in diesem Fall gut bemerkbar, aber der Kurvenlauf ist in den drei Fällen ähnlich. Wegen der Übereinstimmung der Kurven in Methanol-Lösungen und der nicht bedeutenden Verschiebungen gegen [1] ist die Vernachlässigung der Literaturangabe [2] gerechtfertigt. Aus diesen Gründen kann man das Präparat als genügend rein betrachten.

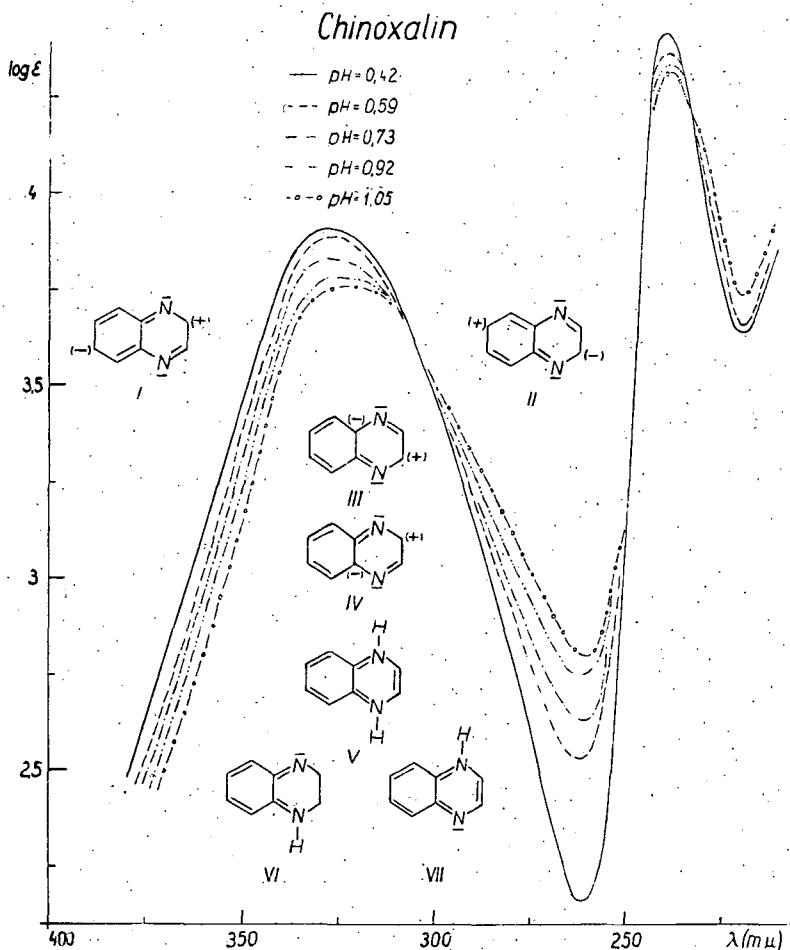


Fig. 1

Fig. 1 zeigt die pH -Abhängigkeit des Absorptionsspektrums des Chinoxalins; die Spektren wurden bei pH -Werten von 0,42, 0,59, 0,73, 0,92 und 1,05 aufgenommen. Wir können drei isobestische Punkte erkennen, der erste

Punkt liegt bei $306\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,62$), der zweite bei $247\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,70$) und der dritte bei $234\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,23$). Der p_K -Wert, der mit der später beschriebenen Methode gemessen wurde, ist $0,7$, welcher in guter Übereinstimmung mit dem von PERKAMPUS [7] angegebenen Wert ist.

Tabelle 2

Lagen der Maxima in $\text{m}\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
228 (4,32) 250 (3,80) 386 (3,70) 344 (3,76)	—
230 (4,32) 251 (3,78) 286 (3,72) 344 (3,75)	[5]

b) *2-oxy-Chinoxalin*. Das Absorptionsspektrum hat in wässriger Lösung vier Maxima; bei $239\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,36$), $251\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,82$), $288\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,76$) und $344\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,79$) (Fig. 2). Um die Reinheit des Präparats zu kontrollieren, wurde das Absorptionsspektrum der $0,1\text{ n HCl}$ -igen Lösung mit dem in der Literatur auffindbaren Spektrum [5] verglichen (Tab. 2). Die Übereinstimmung ist befriedigend.

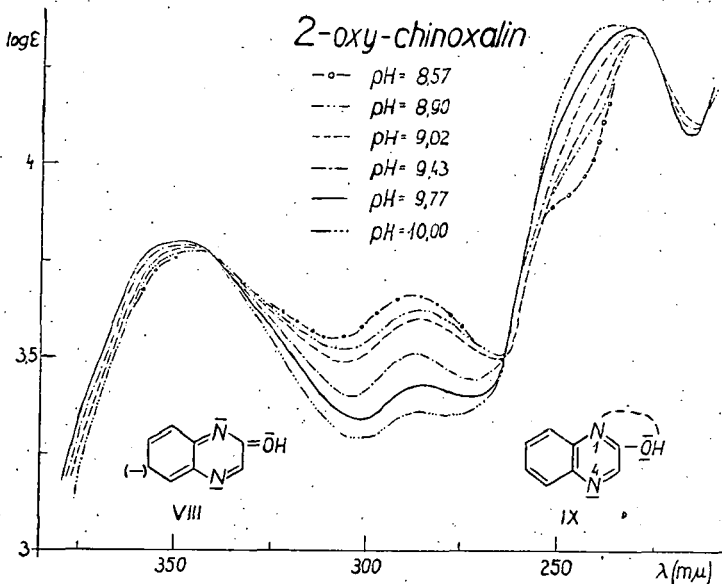


Fig. 2

Im p_H -Bereich von $0,7$ — $7,0$ wurden 11 Absorptionsspektren bei verschiedenen p_H -Werten gemessen, jedoch wurde keine wesentliche Änderung gefunden. Im p_H -Bereich $7,0$ bis $11,0$ wurden 15 Absorptionsspektren (bei $p_H = 7,00, 7,80, 7,87, 7,93, 8,0, 8,57, 8,70, 8,90, 9,02, 9,43, 9,77, 9,81, 10,0, 10,62$) aufgenommen. In der Fig. 2 sind einige Spektren in Abhängigkeit von dem p_H -Wert dargestellt. Fig. 3 stellt eine Feinmessung zwischen 220 und

260 $m\mu$ dar. In den Fig. 2-3 kann man drei [mit Einbeziehung eines nicht ausgeprägten Punktes bei 213 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,12$) vielleicht vier] isobestische Punkte erkennen. Die Angaben sind: 341 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,77$), 264 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,50$), 225 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,27$).

Die p_K -Werte wurden, wie auch beim Chinoxalin und 2-3-dioxy-Chinoxalin, auf Grund der Spektren am Wege zweier Verfahren ermittelt [4]. Fig. 4 gibt ein Beispiel für das erste Verfahren. Hier wurde der ϵ -Wert gegen den p_H -Wert bei den Wellenlängen von 252, 280 und 300 $m\mu$ aufgetragen und die zu dem so erhaltenen Wendepunkte der S-förmigen $\epsilon = f(p_H)$ Kurven gehörenden p_H -Werte wurden als p_K -Werte berücksichtigt. Nach dem zweiten Verfahren stellt man den Differentialquotienten der Kurve $\epsilon = f(p_H)$ bei einer bestimmten Wellenlänge dar. (Die Punkte sind aus den experimentell aufgenommenen Kurven $\epsilon = f(p_H)$ als Differenzquotienten genommen worden.)

Wie aus der Fig. 5 ersichtlich ist, erhält man bei den Wellenlängen von 280 und 300 $m\mu$ vier gegenläufige Kurvenäste, die sich mit zunehmender Steilheit in zwei Punkten schneiden. Die Abszissen dieser Schnittpunkte geben die gesuchten p_K -Werte. Aus den Fig. 4-5 entnommenen fünf Auswertungskurven lassen sich die p_K -Werte zu 9,3 und 8,9 bestimmen.

c) 2-3-dioxy-Chinoxalin. Das Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung hat ein Band mit drei kleinen Maxima zwischen 300 und 350 $m\mu$ und noch ein Maximum bei 260 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,65$). Ein weiteres Maximum etwa bei 200—210 $m\mu$ war nicht ausmeßbar (Fig. 6). In der Literatur kann man die Lage der kleinen Maxima und die zugehörigen $\log \epsilon$ -Werte bei 0,1 n NaOH-ischen Lösungen auffinden. In diesem Lösungsmittel ist das vierte Maximum verschwunden. Tab. 3 gibt einen Vergleich zwischen den Literaturangaben

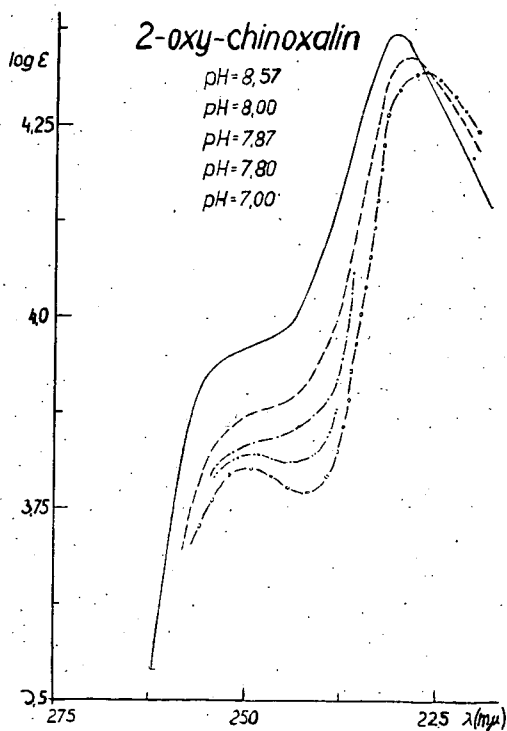


Fig. 3

Tabelle 3

Lagen der Maxima in $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte	Literatur
315 (4,08) 326 (4,16) 340 (4,04)	[6]
327 (4,22) 341 (4,03)	[7]
315 (4,10) 324 (4,16) 340 (4,01)	—

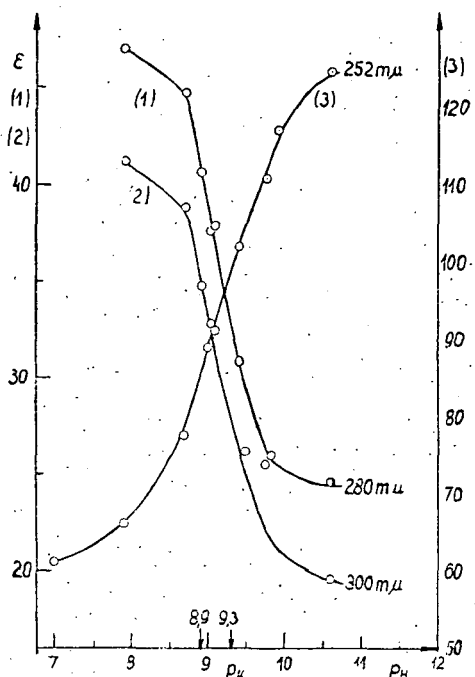


Fig. 4

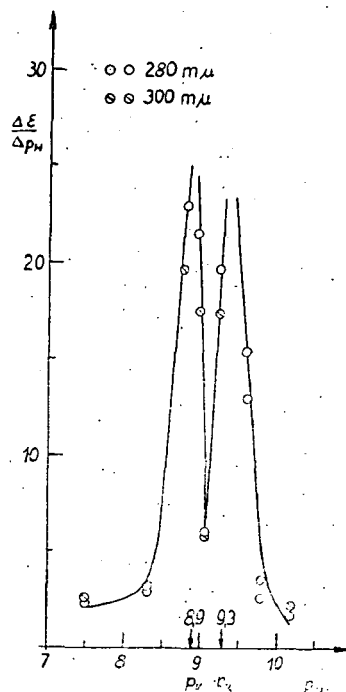


Fig. 5

und den eigenen Messungen. Die befriedigende Übereinstimmung der eigenen Messung mit den Daten von NEWBOLD entspricht einer genügenden Reinheit des benutzten Stoffes. Aus der Fig. 6 geht hervor, daß auch das Absorptionsspektrum des 2-3-dioxy-Chinoxalins eine erhebliche p_H -Abhängigkeit aufweist. Man erkennt drei isobestische Punkte, bei $280\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,50$), $312\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,06$) und $384\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,63$). Es wurden auch die Absorptionskurven von mehreren salzsäurigen Lösungen ($0,1\text{ n}$, $0,01\text{ n}$, $0,001\text{ n}$, $0,0001\text{ n}$) und — wie oben erwähnt — von wäßrigen Lösungen aufgenommen. Mit abnehmender Azidität wurde die spektrale Lage und Struktur der Kurven nicht verändert, aber die Intensität der Lichtabsorption mit der Aziditätsabnahme etwas verstärkt. Eine p_H -Abhängigkeit des Absorptionsspektrums beginnt von $p_H \approx 8$ an. Durch Auswertung der Kurven in Fig. 6 ergibt sich nach dem oben dargestellten Verfahren ein p_K -Wert von 10,5. Es sei bemerkt, daß in dieser Hinsicht die $\log \varepsilon$ - bzw. ε -Werte bei den Wellenlängen von 250 , 260 , 276 , 284 und $300\text{ m}\mu$ verwendet wurden, da die Meßergebnisse zwischen 300 und $350\text{ m}\mu$ wegen der nicht eindeutigen Änderung der kleinen Maxima keine einwandfreie Auswertung ermöglichten.

2. Diskussion der Ergebnisse

Bei *Chinoxalin* ergibt sich nur ein p_K -Wert von 0,7. Wir können annehmen, daß dieser Wert einer Anlagerung zweier Protonen — wie auch bei Phenazin [4] — zugeordnet werden kann, der zugleich der Dissoziation

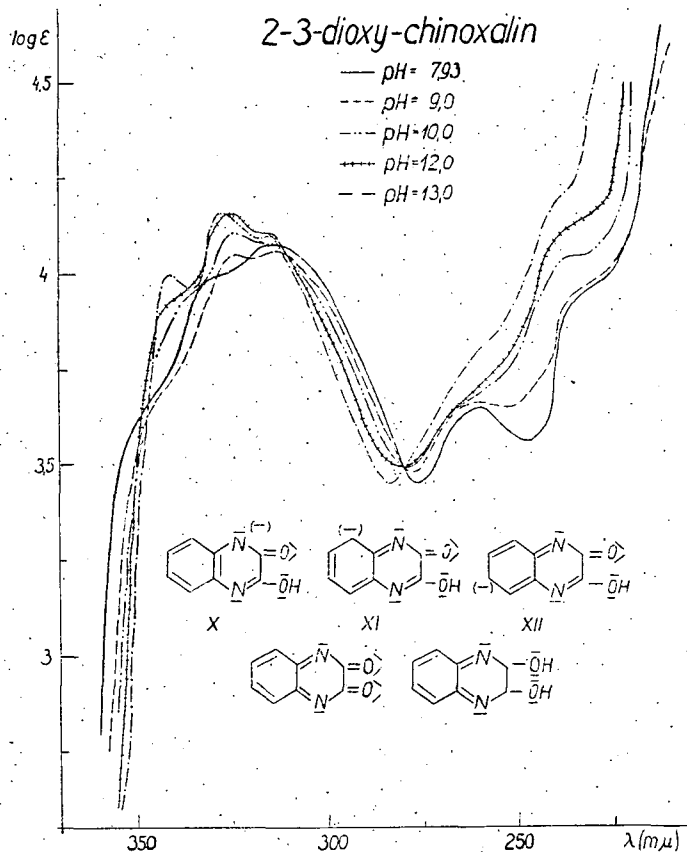


Fig. 6

des zweifach positiven Kations in die freie Base entspricht. Die Dipolstrukturen I—IV (Fig. 1) verstärken die Resonanz und dadurch der Protonenanlagerung entgegenwirken, was dem gefundenen kleineren p_K -Wert entspricht. Die erhaltene kleinere Verschiebung des Absorptionsspektrums in saurigen Lösungsmitteln — die auch für die Kationsäuren des Chinolins [8], Acridins und Phenazins [4] gefunden wurde — bedeutet, daß auch hier die Anregungsenergie der Säure kleiner als die der Base ist. Auch durch die Teilnahme der dipollosen Struktur V (Fig. 1) an der Resonanz des zweifach positiven Kations, gegenüber den entsprechenden Strukturen VI und VII (Fig. 1), die eine Ladungsunsymmetrie aufweisen, ist die obige Überlegung unterstützt.

2-oxy-Chinoxalin zeigt zwei p_K -Werte ($p_K=8,9$ und $9,3$). Man erwartet eine Protonaufnahme bei kleineren p_H -Werten und eine Protonabgabe (Ionisation) bei größeren p_H -Werten. Die kleine bathochromische Verschiebung in saurigen Lösungen weist darauf, daß das N-Atom in 2-oxy-Chinoxalin nicht gesättigt ist, sondern ein Proton aufzunehmen fähig ist. Die erhaltene bathochromische Verschiebung im Bereich der größeren p_H -Werte weist auf

die Möglichkeit der chinoidalen Formen hin. Möglicherweise sind diese zwei bathochromatischen Effekte für die zwei p_K -Werte verantwortlich. Der p_K -Wert von 9,3 würde einem Übergang von der chinoidalen Form VIII zu Form IX (Fig. 2) entsprechen, der p_K -Wert von 8,9 entspricht einer Protonanlagerung am Stickstoff in 4-Stellung. R. C. HIRT und seine Mitarbeiter [1] weisen darauf hin, daß man bei Chinoxalin (und anderen di-aza-Naphtalinen) in nicht polaren Lösungsmitteln (z. B. in Hexanlösungen) nicht ausgeprägte aber gut bemerkbare Absorptionsbanden ausmessen kann, die den Übergängen der — an einer Bindung nicht teilnehmenden — Elektronen des N-Atoms entsprechen. Diese Banden wurden bei Chinoxalin in Hexan wirklich aufgefunden, waren aber bei 2-oxy-Chinoxalin nicht bemerkbar. (Die Absorptionskurve wird später veröffentlicht werden). Unter der Annahme einer Wasserstoffbrücke, zwischen dem Ringstickstoff und der OH-Gruppe (wie Form IX zeigt), wäre diese Erscheinung selbstverständlich. Es sei bemerkt, daß man bei 2-3-dimethyl-5-oxy-Chinoxalin die Existenz einer ähnlichen Wasserstoffbrücke annehmen konnte [9].

Bei 2-3-dioxy-Chinoxalin ist 10,5 der einzige p_K -Wert. Man kann keine Veränderung des Absorptionsspektrums zwischen $p_H=0$ — 8,0 bemerken. Eine Folgerung dieser Tatsachen ist, daß bei dieser Verbindung die N-Atome (möglicherweise unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken) gesättigt und die OH-Gruppen in Lösungen mit entsprechend großen p_H -Werten ionisationsfähig sind. In basischen Lösungen können wir die Formen X—XII (bzw. die diesen Strukturen ähnlichen, nur mit einer =O Bindung in 3-Stellung) und XIII annehmen (Fig. 6). Der chinoidalen Formen wegen nimmt die Anregungsenergie ab, die mit der bathochromischen Verschiebung in Übereinstimmung ist. Auf Grund der Existenz eines einzigen p_K -Wertes kann man voraussetzen, daß der p_K -Wert von 10,5 dem Gleichgewicht zwischen Strukturen XIII und XIV entspricht. (Fig. 6).

3. Meßmethode

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman DU-Spektralphotometer bei 20° C gemessen. Bei der Lösungen wurde zweimal destilliertes Wasser verwendet. In dem Fall von Chinoxalin wurden die verschiedenen p_H -Werte mit HCl eingestellt und mit Verwendung einer Wasserstoffelektrode gemessen. In den übrigen Fällen wurden Pufferlösungen nach Mc ILCAINE und SÖRENSEN verwendet [10] und mit der erwähnten p_H -Meßeinrichtung kontrolliert.

Die Konzentration der sämtlichen Lösungen war 0,0001 mol/l bei Chinoxalin und 2-oxy-Chinoxalin, 0,00005 mol/l bei 2-3-dioxy-Chinoxalin. Es wurden auch einige Absorptionskurven bei verschiedenen anderen Konzentrationen gemessen. Im Falle von 2-3-dioxy-Chinoxalin ergab sich z. B. bei $p_H=9,0$ eine erhebliche Konzentrationsabhängigkeit des Spektrums, die zwischen Konzentrationen von 0,00005 und 0,001 mol/l gefunden wurde. Aber die ungünstige Löslichkeit und der Mangel an entsprechend langen Küvetten verhinderte eine eingehendere Untersuchung dieser Abweichung vom BEERSchen Gesetz.

* * *

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á. KISS für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen, Herrn N. MAREK für die Hilfe bei den p_H -Messungen und die Bereitstellung des p_H -Meßgerätes herzlicher Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] *Hirt, R. C., F. T. King, J. C. Cavagnol*: J. Chem. Soc. 25, 574 (1956).
- [2] *Kuhn, R., F. Bär*: Chem. Ber. 67, 898 (1934).
- [3] *Bohlmann, F.*: Chem. Ber. 84, 863 (1951).
- [4] *Perkampus, H. H., Th. Rössel*: Z. f. Elektrochem. 60, 1102 (1956).
- [5] *Landquist, J. K.*: J. Chem. Soc. 22, 2830 (1953).
- [6] *Newbold, G. T., F. S. Spring*: J. Chem. Soc. 17, 519 (1948).
- [7] *Scudi, J. V., R. H. Silber*: J. Biol. Chem. 156, 343 (1944).
- [8] *Kiss, Á.*: Acta Chem. Hung. 5, 1 (1954).
- [9] *Silk, J. A.*: J. Chem. Soc. 25, 2058 (1956).
- [10] *D'Ans, J., E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1949), 2. Auflage, S. 1952.