

SYNTHESE UND UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN SOLVATOCHROMER UND HALOCHROMER METHANSULFONYL- -SUBSTITUIERTER PYRIDINIUM-N-PHENOLAT-BETAINFARBSTOFFE*

Christian REICHARDT^a, Gerhard SCHÄFER^a und Piotr MILART^b

^a *Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg, BRD und*

^b *Lehrstuhl für Organische Chemie, Jagiellonen-Universität
Kraków, PL-30060 Kraków, Polen*

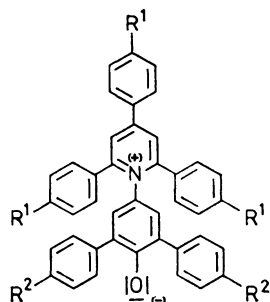
Eingegangen am 17. Januar 1989

Angenommen am 2. Februar 1989

Herrn Prof. Otto Exner zum 65. Geburtstag gewidmet.

Synthese und UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der negativ solvatochromen, methansulfonyl-substituierten Betainfarbstoffe *Ic–Ie* werden beschrieben. Die lineare Korrelation zwischen den E_T -Werten des wasserlöslichen Betains *Ic* und den $E_T(30)$ -Werten des Standardbetains *Ia* erlaubt eine Erweiterung der empirischen $E_T(30)$ -Polaritätsskala auf wäßrige Elektrolytlösungen. Die Betaine *Ic–Ie* weisen eine negative Halochromie (Halo-Solvatochromie) auf. Eine neue Definition der Halochromie (Halo-Solvatochromie) wird gegeben.

Lösungen der Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe *I* weisen die Eigenschaften der Solvatochromie, Thermochromie, Piezochromie und Halochromie auf. Eine Übersicht über die Eigenschaften und Anwendungen von Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffen findet man in Lit.¹. Die ausgeprägte negative Solvatochromie des Betainfarbstoffs *Ia* (d.h. die hypsochrome Verschiebung seiner längstwelligen UV/Vis-



Ia, $R^1 = R^2 = H$

Ib, $R^1 = R^2 = C(CH_3)_3$

Ic, $R^1 = SO_2CH_3$, $R^2 = H$

Id, $R^1 = H$, $R^2 = SO_2CH_3$

Ie, $R^1 = R^2 = SO_2CH_3$

* Mitteilung XII der Reihe „Über Pyridinium-N-phenolat-Betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln“; XI. Mitteilung: Reichardt, C., Harbusch-Görnert, E., Schäfer, G.: Liebigs Ann. Chem. 1988, 839.

-Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität) wurde zur Einführung eines empirischen Parameters der Lösungsmittelpolarität, den $E_T(30)$ -Werten*, benutzt¹ (neuere Übersicht über empirische Solvens-Parameter siehe Lit.³).

Die aus der solvensabhängigen Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums von *Ia* nach Gleichung (1) berechneten molaren Anregungsenergien² $E_T(30)$ (Transition Energies in kcal mol⁻¹) oder die davon abgeleiteten normierten, dimensionslosen E_T^N -Werte⁴ haben sich in der Korrelationsanalyse lösungsmittelabhängiger Prozesse (Reaktionen und Absorptionen) vielfach bewährt^{1,5,6}.

$$E_T(30) \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

$$(1 \text{ kcal mol}^{-1} = 4,1868 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$E_T(30)$ - bzw. E_T^N -Werte sind derzeit für ca. 300 organische Lösungsmittel^{1d,5,7} und für zahlreiche binäre Lösungsmittelgemische^{1d,8} bekannt. Einige unserer Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe sind inzwischen auch kommerziell erhältlich⁹. Eine vereinfachte Synthese des Standardbetains *Ia* wurde kürzlich beschrieben¹⁰.

Die Bestimmung von $E_T(30)$ -Werten für möglichst viele Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wird durch die zu geringe Löslichkeit von *Ia* in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Kohlenwasserstoffen) sowie in Wasser und wasserreichen binären Lösungsmittelgemischen eingeschränkt. Mit Hilfe des lipophilen penta-tert-butylsubstituierten Betains *Ib* als sekundärem Standardfarbstoff⁴ konnte unsere $E_T(30)$ -Skala um zahlreiche aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und halogen-substituierte Kohlenwasserstoffe erweitert werden^{1d,4,7}.

Dagegen gelang es bis vor kurzem nicht, Betainfarbstoffe herzustellen, die in ausreichendem Maße in Wasser löslich sind. Ein erster Versuch, durch Einführen einer hydrophilen Carboxylatgruppe in die *para*-Stellung der 4-Phenylgruppe am Pyridiniumring von *Ia* ein besser wasserlösliches Betain herzustellen, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis¹¹. Wasserlösliche Betainfarbstoffe sollten vor allem die Ermittlung der Polarität von Elektrolytlösungen erlauben und das Studium der *echten Halochromie* (i.e. Farbänderung einer Farbstofflösung bei Ionophorzusatz)** ermöglichen. Die Anwendung von *Ia* zur Ermittlung der Polarität von wasserreichen binären Lösungsmittelgemischen¹² und von Phasengrenzflächen Micelle/Lösung in wäßrigen Tensidlösungen¹³⁻¹⁵ sowie zum Studium von Retention und Selektivität in der Umkehrphasen-Flüssigkeitschromatographie¹⁶ läßt auch aus diesen Gründen die Gewinnung besser wasserlöslicher Betainfarbstoffe als wünschenswert erscheinen.

* Da der solvatochrome Standardfarbstoff *Ia* in der ersten Publikation die Formelnummer 30 trägt, wurden seine molaren Anregungsenergien als $E_T(30)$ -Werte bezeichnet; siehe Lit.².

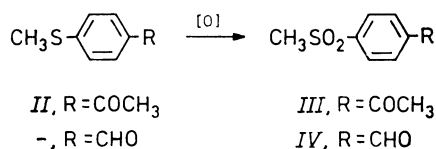
** Eine ausführliche Behandlung des Unterschiedes zwischen einer *trivialen* Halochromie und der *echten* Halochromie (oder Halo-Solvatochromie) von Farbstofflösungen findet man in Lit.¹¹.

Wir berichten hier über die Herstellung und UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der methansulfonyl-substituierten Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe *Ic–Ie*, die wegen ihrer hydrophilen Substituenten eine erhöhte Wasserlöslichkeit besitzen sollten.

Synthese der Betainfarbstoffe *Ic–Ie*

Die Betainfarbstoffe *Ic–Ie* wurden analog zur Herstellung von *Ia* und *Ib* durch Kondensation 2,4,6-trisubstituierter Pyryliumsalze mit entsprechend substituierten 4-Aminophenolen zu 1,2,4,6-tetrasubstituierten Pyridiniumsalzen und deren nachfolgende Deprotonierung erhalten^{2,4,6,10}.

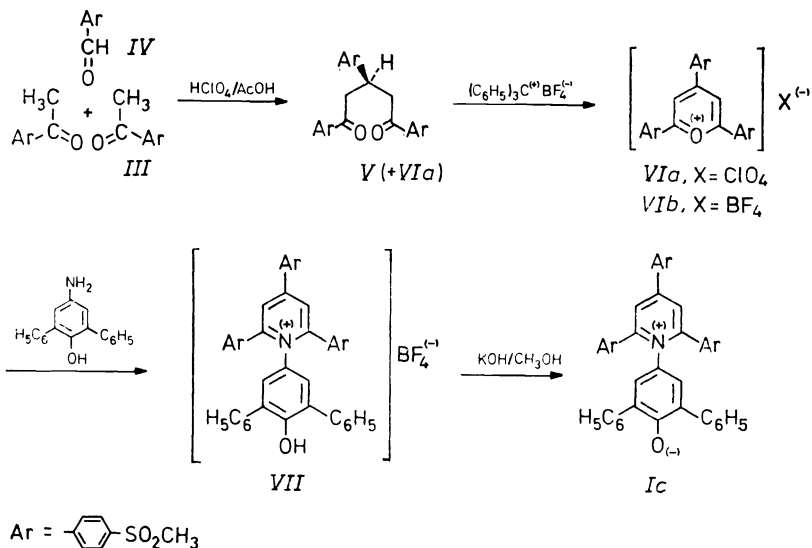
Die zur Synthese von *Id* benötigten Ausgangsverbindungen (4-Methansulfonyl)acetophenon¹⁷ (*III*) und (4-Methansulfonyl)benzaldehyd^{18–21} (*IV*) wurden aus den entsprechenden Thioethern (4-Methylsulfonyl)acetophenon (*II*) (hergestellt aus käuflichem Thioanisol durch Friedel–Crafts-Acetylierung²²) und käuflichem (4-Methylsulfonyl)benzaldehyd durch Oxidation mit KMnO_4 /Essigsäure¹⁷ beziehungsweise H_2O_2 /Eisessig¹⁸ gewonnen.



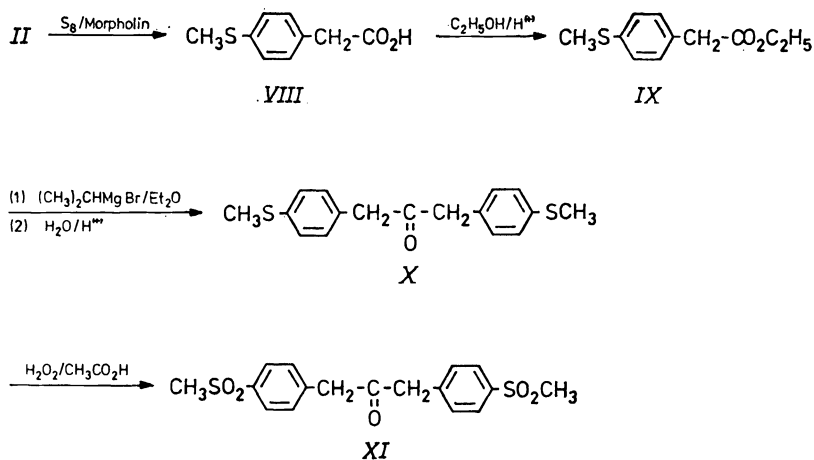
Die Umsetzung von *III* und *IV* zum Pyryliumsalz *VIa* verlief unbefriedigend. Es ist bekannt, daß die Synthese von 2,4,6-Triphenylpyryliumsalzen mit stark elektronenziehenden Gruppen in den Phenylresten nur schwierig durchzuführen ist²³, wie das Beispiel des 2,4,6-Tris(4-nitrophenyl)pyryliumsalzes zeigt²⁴. Da die elektronenziehende Wirkung der *p*-CH₃SO₂-Gruppe (Hammettkonstante $\sigma_p = 0,73$, Lit.²⁵) jener der *p*-NO₂-Gruppe ($\sigma_p = 0,81$, Lit.²⁵) sehr ähnlich ist, haben wir wie bei der Synthese des 2,4,6-tris(4-nitrophenyl)-substituierten Pyryliumperchlorates²⁴ ein zweistufiges Verfahren über das entsprechende 1,5-Diketon *V* gewählt.

Setzte man *III* und *IV* in Eisessig/Acetanhydrid mit 70proz. Perchlorsäure bei erhöhter Temperatur um, so erhielt man zunächst das 1,5-Diketon *V* in 33proz. Ausbeute, neben einer geringen Menge (ca. 3%) an Pyryliumperchlorat *VIa*, das bei der Aufarbeitung aus der Mutterlauge isoliert werden konnte. Umsetzung von *V* mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat²⁶ als Hydridionabstraktor führte in guter Ausbeute (76%) zum gewünschten Pyryliumsalz *VIb*. Dessen Kondensation mit 4-Amino-2,6-diphenylphenol^{2,6,10} ergab das Pyridiniumsalz *VII* (Ausbeute 76%), das durch Deprotonierung mit Kaliumhydroxid in Methanol leicht in das Betain *Ic* überführt werden konnte. Wegen der tieffarbigem Betainlösungen und der ins-

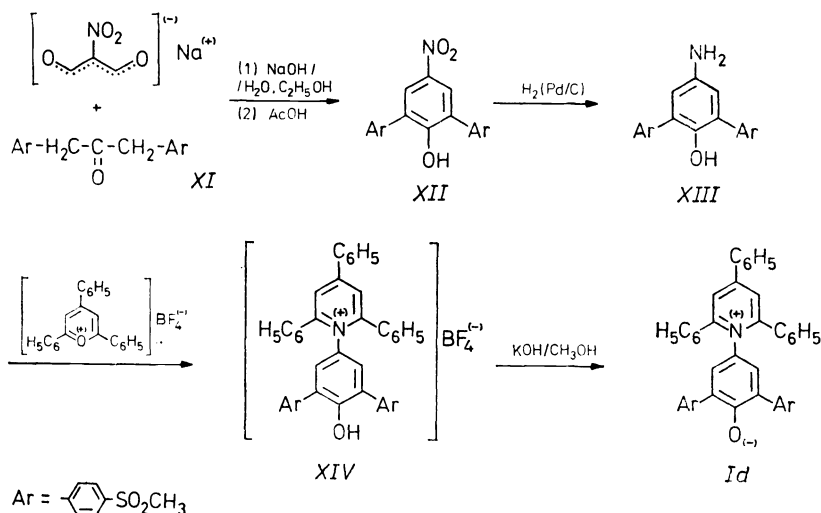
gesamt geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln können Betainfarbstoffe wie *Ia–Ie* in der Regel nicht durch normales Umkristallisieren, sondern nur durch Heißextraktion mit geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden. Dabei erhält man die Betainfarbstoffe *Ia–Ie* als tieffarbige kristalline Verbindungen, die meist mit 0,5–2 Mol Wasser kristallisieren.



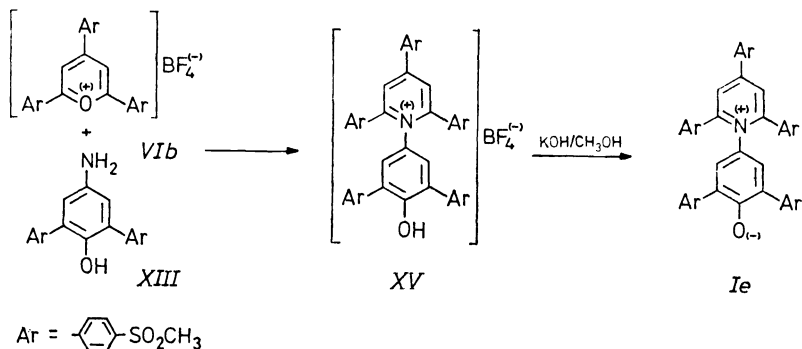
Für die Synthese des Betains *Id* mußte zunächst das bis(methansulfonyl)-substituierte Dibenzylketon *XI* hergestellt werden.



Willgerodt–Kindler-Oxidation von *II* mit Schwefel in Morpholin ergab (4-Methylsulfanyl)phenylelessigsäure²⁷ (*VIII*), die mit Ethanol zu *IX* verestert wurde²⁸. Esterkondensation von *IX* mit Isopropylmagnesiumbromid als Base und Ketonspaltung des intermediär gebildeten β -Ketocarbonsäureesters führte zum Keton *X*²⁹, das mit H_2O_2 in Eisessig zum bis(methansulfonyl)-substituierten Keton *XI* oxidiert wurde³⁰.



Doppelte basenkatalysierte Aldolkondensation des Ketons *XI* mit dem Natriumsalz des Nitromalonaldehyds³¹ führte mit mäßiger Ausbeute (46%) zum Nitrophenol *XII*, das mit katalytisch erregtem Wasserstoff zum Aminophenol *XIII* reduziert wurde. Dessen Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluorborat³² ergab das Pyridiniumsalz *XIV*, das durch Deprotonierung in das Betain *Id* überführt wurde.



Für die Herstellung des Betains *Ie* standen nun alle nötigen Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Kondensation des Pyryliumsalzes *Vib* mit dem Aminophenol *XIII* führte über das Pyridiniumsalz *XV* zum penta(methansulfonyl)-substituierten Betain *Ie*.

Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum charakterisiert (Einzelheiten im experimentellen Teil).

Die Einführung der hydrophilen Methansulfonyl-Gruppen in den Pyridinium-N-phenolat-Chromophor bewirkt im Falle des Betains *Ic* tatsächlich die im Vergleich zu *Ia* erwartete Verbesserung der Löslichkeit in Wasser. Überraschenderweise sind jedoch die Betaine *Id* und *Ie* in Wasser unlöslich (vgl. Tab. I). Offensichtlich bewirkt die Einführung dipolarer CH₃SO₂-Gruppen auch eine starke Erhöhung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Betainmolekülen selbst, so daß die Hydratations-Wechselwirkungskräfte nicht mehr in der Lage sind, deren Kristallgitter aufzubrechen. So weist zum Beispiel bereits Dimethylsulfon mit $\mu = 14,2 \cdot 10^{-30}$ C m (4,25 D) ein beträchtliches Dipolmoment und damit erhebliche Dipol/Dipol-Wechselwirkungskräfte auf (CH₃SO₂CH₃: Schmp. 110°C; Sdp. 238°C, Lit.³³).

UV/Vis-Spektroskopische Eigenschaften der Betainfarbstoffe *Ic*–*Ie*

Das UV/Vis-Spektrum der Betaine *Ic*–*Ie* besteht im wesentlichen aus einer intensiven Hauptbande bei 290–300 nm, die auch bei den jeweiligen Pyridiniumsalz-Vorstufen *VII* (296 nm), *XIV* (308 nm) und *XV* (298 nm) vorhanden ist und dem 2,4,6-Triphenylpyridinium-Chromophor zugeordnet werden kann³⁴, sowie aus einer schwächeren, längerwelligen, solvatochromen Absorptionsbande bei 570 bis 706 nm (in Acetonitril), die bei Säurezugabe unter Rückbildung der Hydroxyphenylpyridiniumsalze verschwindet und durch einen intramolekularen Charge-Transfer(CT)-Übergang vom Phenolat- zum Pyridinium-Molekülteil verursacht wird. Die Absorptionsmaxima von *Ic*–*Ie* in bis zu 21 Lösungsmitteln sind in Tab. I zusammen mit den nach Gleichung (I) berechneten, korrespondierenden E_T -Werten zusammengestellt. Außerdem enthält Tab. I zum Vergleich die $E_T(30)$ -Werte des Standardbetainfarbstoffs *Ia*.

Der Einfluß der CH₃SO₂-Substituenten auf die Lage der längstwelligen Absorptionsbande von *Ic*–*Ie* stimmt mit dem CT-Charakter dieser Bande überein. Die Lage von CT-Absorptionsbanden wird von der Elektronenaffinität des Acceptor- und von der Ionisierungsenergie des Donator-Molekülteils bestimmt³⁵. Demnach sollten elektronenanziehende Substituenten wie die CH₃SO₂-Gruppe im Acceptoranteil (= Pyridiniumring) eine bathochrome Bandenverschiebung bewirken (Erhöhung der Elektronenaffinität), im Donatoranteil (= Phenolatrest) dagegen eine hypsochrome Verschiebung verursachen (Erhöhung der Ionisierungsenergie). Eine bathochrome (bzw. hypsochrome) Bandenverschiebung entspricht einer Erniedrigung (bzw. Erhöhung) der molaren Anregungsenergie E_T . Wie ein Vergleich der $E_T(30)$ -Werte des unsubstituierten Standardbetains *Ia* mit den $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_2)$ - und $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ -

TABELLE I

$E_T(30)$ -Werte von Ia sowie längstwellige UV/Vis-Absorptionsmaxima und zugehörige E_T -Werte des bis(methansulfonyl)substituierten Betains Ia ($E_T((SO_2Me)_2)$ -Werte), des tris(methansulfonyl)-substituierten Betains Ic ($E_T((SO_2Me)_3)$ -Werte), und des penta(methansulfonyl)-substituierten Betains Ie ($E_T((SO_2Me)_5)$ -Werte) für 21 Lösungsmittel bei 25°C

Lösungsmittel	$E_T(30)$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{max}((SO_2Me)_2)$ nm	$E_T((SO_2Me)_2)$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{max}((SO_2Me)_2)$ nm	$E_T((SO_2Me)_3)$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{max}((SO_2Me)_3)$ nm	$E_T((SO_2Me)_5)$ kcal mol ⁻¹
(1) Wasser	63,1	unlöslich	—	509,0	56,2	unlöslich	—
(2) 2,2,2-Trifluorethanol	59,8	454,0	63,0	553,0	51,7	512,0	55,8
(3) Formamid	56,6	490,5	58,3	570,0	50,2	545,5	52,4
(4) 1,2-Ethandiol	56,3	477,0	59,9	562,0	50,9	unlöslich	—
(5) Methanol	55,4	480,5	59,5	570,0	50,2	unlöslich	—
(6) N-Methylformamid	54,1	500,0	57,2	583,0	49,0	547,5	52,2
(7) Ethanol	51,9	506,0	56,5	613,0	46,6	unlöslich	—
(8) 1-Propanol	50,7	528,0	54,1	623,0	45,9	unlöslich	—
(9) 1-Butanol	50,2	unlöslich	—	630,0	45,4	unlöslich	—
(10) 2-Propanol	48,4	unlöslich	—	663,0	43,1	unlöslich	—
(11) Acetonitril	45,6	570,0	50,2	706,0	40,5	639,0	44,7
(12) Dimethylsulfoxid	45,1	577,0	49,5	708,0	40,4	633,0	45,2
(13) N,N-Dimethylformamid	43,8	590,0	48,5	725,5	39,4	649,5	44,0
(14) Aceton	42,2	614,0	46,6	760,0	37,6	674,5	42,4
(15) 1,2-Dichloroethan	41,9	631,0	45,3	790,0	36,2	730,0	39,2
(16) Hexamethylphosphorsäuretriamid	40,9	unlöslich	—	753,0	38,0	665,0	43,0
(17) Dichlormethan	40,7	627,0	45,6	798,0	35,8	730,0	39,2
(18) Pyridin	40,5	629,5	45,4	782,0	36,6	701,5	40,8
(19) Cyclohexanon	39,8	631,0	45,3	786,0	36,4	699,0	40,9
(20) Chloroform	39,1	649,5	44,0	800,5	35,7	738,0	38,7
(21) 1,2-Dichlorbenzol	38,0	655,0	43,6	824,0	34,7	unlöslich	—
	-20,7 ^a	195,5 ^b	-19,0 ^a	247,5 ^b	-16,0 ^a	226 ^b	-17,1 ^a

^a $\Delta E_T = E_T(CHCl_3) - E_T(CF_3CH_2OH)$ (kcal mol⁻¹); ^b $\Delta\lambda = \lambda_{max}(CHCl_3) - \lambda_{max}(CF_3CH_2OH)$ (nm).

-Werten von I_d und I_c in Tab. I lehrt, ist das für eine CT-Bande zu erwartende Absorptionsverhalten tatsächlich zu beobachten. Die molaren Anregungsenergien $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_2)$ von I_d (CH_3SO_2 -Gruppen im Donatorteil) sind für alle Lösungsmittel von Tab. I um ca. 4 kcal mol^{-1} größer als die $E_T(30)$ -Werte von I_a . Dagegen sind die molaren Anregungsenergien $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ von I_c (CH_3SO_2 -Gruppen im Acceptoranteil) in allen Lösungsmitteln um ca. 5 kcal mol^{-1} niedriger als die $E_T(30)$ -Werte von I_a . Interessant ist das spektrale Verhalten von I_e , das CH_3SO_2 -Gruppen sowohl im Donator- als auch im Acceptor-Molekülteil enthält. Im Mittel sind die molaren Anregungsenergien $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_5)$ von I_e nur um ca. $0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ größer als die $E_T(30)$ -Werte von I_a , wobei je nach Lösungsmittel sowohl hypsochrome als auch bathochrome substituentenbedingte Bandenverschiebungen zu beobachten sind (Tab. I). Offensichtlich ist im Betain I_e der Einfluß der fünf CH_3SO_2 -Gruppen auf die CT-Absorption in etwa ausbalanciert.

Die Einführung von CH_3SO_2 -Gruppen in den Pyridinium-N-phenolat-Chromophor führt zu einer Verringerung des Solvatochromie-Umfanges. Vergleicht man die E_T -Werte von I_a sowie von $I_c - I_e$ in einem möglichst polaren und in einem möglichst unpolaren Lösungsmittel, in dem alle vier Betaine löslich sind ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und CHCl_3), so stellt man fest (vgl. die ΔE_T -Werte in Tab. I), daß der Solvatochromie-Umfang in der Reihe $I_a > I_d > I_e > I_c$ abnimmt. Obwohl $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) - \lambda_{\text{max}}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})$ von I_c mit $247,5 \text{ nm}$ zahlenmäßig den größten Wert aufweist, ist der korrespondierende ΔE_T -Wert wegen der langwelligen Lage der solvatochromen Absorptionsbande von I_c mit $-16,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ am kleinsten.

Zwischen den E_T -Werten des Standardbetains I_a und denen der substituierten Betaine $I_c - I_e$ bestehen sehr gute lineare Korrelationen, wie die Parameter von Tab. II lehren.

Insbesondere besteht zwischen den $E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ -Werten von I_c und den $E_T(30)$ -Werten von I_a sowohl für HBD- (= H-Brückendonor)* als auch für Nicht-HBD-Lösungsmittel eine ausgezeichnete lineare Beziehung (Korrelationskoeffizient $r = 0,994$), wie Abb. 1 zeigt. Da die Steigung der Korrelationsgeraden kleiner als 1 ist, ist das solvatochrome Betain I_c gegenüber einem Lösungsmittelwechsel etwas weniger empfindlich als das Standardbetain I_a . Die ausgezeichnete Korrelation zwischen den E_T -Werten von I_c und I_a gestattet es, die mit Hilfe des hydrophileren Sekundärbetains I_c bestimmten sekundären E_T -Werte wäßriger Lösungsmittel-

* Die übliche Bezeichnung *aprotische* oder *aprotische Lösungsmittel* (engl. *aprotic solvents*) für Lösungsmittel wie Aceton, Acetonitril und Dimethylsulfoxid ist nicht ganz richtig, da diese Lösungsmittel in Gegenwart ausreichend starker Basen durchaus in der Lage sind, Protonen abzugeben! Einem Vorschlag von Bordwell et al., J. Am. Chem. Soc. 106, 2717 (1984), folgend, wird daher vorgeschlagen, anstelle von *protischen* und *aprotischen* Lösungsmitteln besser von *HBD-* und *Nicht-HBD-Lösungsmitteln* (engl. *HBD* und *non-HBD solvents*) zu sprechen. Die Abkürzung *HBD* bedeutet H-Brückendonor (Wasserstoffbrückendonor); vgl. auch Lit.^{1d}, Chapter 3.

TABELLE II

Parameter der linearen Korrelation zwischen den $E_T(30)$ -Werten des Standardbetains *Ia* und den $E_T((SO_2Me)_m)$ -Werten der methansulfonyl-substituierten Betaine *Ic–Ie* nach Gleichung $y = a + b \cdot E_T(30)$

y	n^a	a^b	b^c	r^d	s^e
$E_T((SO_2Me)_2)$ von <i>Id</i>	17 ($\pm 2,696$)	9,090 ($\pm 0,023$)	0,896	0,995	0,669
$E_T((SO_2Me)_3)$ von <i>Ic</i>	21 ($\pm 2,057$)	1,463 ($\pm 0,021$)	0,866	0,994	0,723
$E_T((SO_2Me)_5)$ von <i>Ie</i>	13 ($\pm 3,685$)	8,685 ($\pm 0,053$)	0,789	0,976	1,272

^a Anzahl der Meßwertpaare; ^b Ordinatenabschnitt der Korrelationsgeraden; ^c Steigung der Korrelationsgeraden; ^d Korrelationskoeffizient; ^e Standardabweichung.

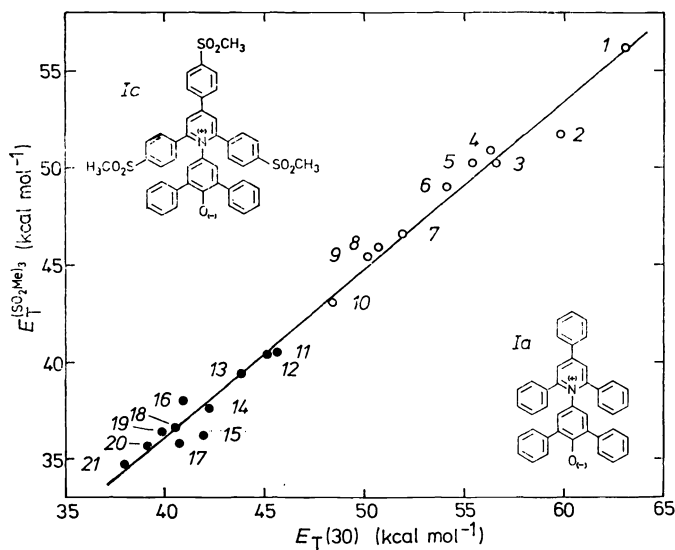


ABB. 1

Lineare Korrelation zwischen den $E_T(30)$ -Werten des Standardbetains *Ia* und den $E_T((SO_2Me)_3)$ -Werten des Betains *Ic* für 10 HBD-Lösungsmittel (○) und 11 nicht-HBD-Lösungsmittel (●) nach Gleichung $E_T((SO_2Me)_3) = 1,463 + 0,866 \cdot E_T(30)$; vgl. Tabelle II

gemische, in denen *Ia* unlöslich ist, in primäre $E_T(30)$ -Werte von *Ia* umzurechnen. Dadurch sollte es möglich sein, die für etwa 300 Lösungsmittel bekannte $E_T(30)$ -Skala^{1d} um solche wäßrige Lösungsmittelgemische zu erweitern – in analoger Weise, wie dies mit Hilfe des lipophilen Betains *Ib* für unpolare Lösungsmittel geschah⁴.

Halo-Solvatochromie des Betainfarbstoffs Ic

Während die Polarität reiner Lösungsmittel durch empirische Parameter wie die $E_T(30)$ -Werte eingehend untersucht wurde^{1d}, sind entsprechende Untersuchungen für Elektrolytlösungen kaum bekannt^{36,37}. Es wäre vor allem von Interesse, die Polarität wäßriger Elektrolytlösungen mit Hilfe solvatochromer Farbstoffe zu erkunden: sind sie polarer als reines Wasser oder nicht? Da sich von den drei methansulfonylsubstituierten Betainen *Ic–Ie* nur *Ic* als wasserlöslich erwies (vgl. Tab. I), wurde nur dessen Halo-Solvatochromie untersucht¹¹.

Bei Zugabe von Ionophoren* zu wäßrigen Lösungen von *Ic* wird dessen langwellige, solvatochrome Absorptionsbande in allen Fällen hypsochrom verschoben, wie Tab. III lehrt.

Im Falle der Alkalihalogenide beträgt diese hypsochrome Verschiebung ca. 10 nm bei Zusatz von einem Mol Ionophor. Die entsprechende Elektronenanregungsenergie von *Ic* erhöht sich dadurch um ca. 1 kcal mol⁻¹. Leider lassen sich höherkonzentrierte Salzlösungen nicht untersuchen, da die Löslichkeit von *Ic* mit zunehmender Ionophorkonzentration infolge eines Aussalzeffektes deutlich abnimmt. Die durch Alkalihalogenide bedingte hypsochrome Bandenverschiebung von *Ic* ist mit 8 bis 14 nm recht klein, so daß sich Rückschlüsse aus den durch Kation- und Anionvariation gewonnenen Meßwerten von Tab. III nur schwer ziehen lassen. Es scheint, daß kleine Ionen, d.h. Ionen mit hoher Ladungsdichte, eine größere Bandenverschiebung bewirken: bei den Alkalihalogeniden verursacht LiCl die größte hypsochrome Verschiebung ($\Delta\lambda = 14$ nm).

Etwas größer ist die hypsochrome Bandenverschiebung von *Ic* beim Zusatz von Magnesiumperchlorat, die je nach Salzkonzentration bis zu 28,5 nm betragen kann (Tab. III). Wie Abb. 2 zeigt, ist die Änderung der Anregungsenergie E_T von der Ionophorkonzentration nicht linear abhängig: die ersten Salzzugaben bewirken eine größere E_T -Änderung als spätere. Mit höherer Konzentration scheint sich der E_T -Wert asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Für eine genauere Prüfung dieses experimentellen Befundes bedarf es jedoch solvatochromer Betainfarbstoffe, die noch besser wasserlöslich als *Ic* sind und die auch bei Salzkonzentrationen größer

* *Ionophore* sind Verbindungen, bei denen Kristallgitter, Schmelze und Lösung nur aus Ionen bestehen (z.B. Alkalihalogenide). *Ionogene* sind Verbindungen mit molekularem Kristallgitter, die erst durch Reaktion (Solvatation) mit dem Lösungsmittel infolge Heterolyse einer kovalenten Bindung in Lösung Ionen bilden (z.B. Halogenwasserstoffe). Vgl. hierzu Lit.^{1d,38}.

als einmolar noch in Lösung verbleiben. Die Suche nach solchen besser wasserlöslichen Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffen wird deshalb von uns fortgesetzt.

Die negative Halo-Solvatochromie von *Ic* zeigt an, daß die einmolaren wäßrigen Ionophorlösungen von Tab. III eine etwas größere Polarität als reines Wasser besitzen, wenn man unter Polarität das allgemeine Solvationsvermögen eines Lösungsmittels versteht^{1d}. Mit Hilfe der in Abb. 1 wiedergegebenen linearen Korrelation zwischen den E_T -Werten von *Ic* und *Ia* errechnet sich für die einmolare wäßrige Magnesiumperchlorat-Lösung ($E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3) = 59,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ein primärer $E_T(30)$ -Wert von $67,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser $E_T(30)$ -Wert ist um $3,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ größer als der $E_T(30)$ -Wert des reinen Wassers ($= 63,1 \text{ kcal mol}^{-1}$)! Analog lassen sich auch für die anderen Salzlösungen von Tab. III entsprechende $E_T(30)$ -Werte berechnen, die in Tab. IV zusammengestellt sind.

Offensichtlich verhalten sich Ionophore wie polare Lösungsmittel, wenn sie Lösungen solvatochromer Farbstoffe in unpolaren Lösungsmitteln zugefügt werden. Auch ein Zusatz eines polaren Lösungsmittels zu einer Lösung von *Ia* in einem

TABELLE III

Halo-Solvatochromie von Betain *Ic* in wäßrigen Ionophorlösungen bei 25°C; $c(\text{Ionophor}) = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O}) - \lambda_{\text{max}}$ (niedrigster Wert), $\Delta E_T = E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{höchster Wert})$

Ionophor	$\lambda_{\text{max}}((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ nm	$E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ kcal mol ⁻¹	Ionophor	$\lambda_{\text{max}}((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ nm	$E_T((\text{SO}_2\text{Me})_3)$ kcal mol ⁻¹
— ^a	509,0	56,2	KF	501,5	57,0
LiF ^b	(505,0)	(56,6)	KCl	501,0	57,1
LiCl	495,0	57,8	KI	503,0	56,8
LiBr	499,0	57,3			
LiI	498,0	57,4			
			$\Delta\lambda = 8 \text{ nm}$	$\Delta E_T = -0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$	
$\Delta\lambda = 14 \text{ nm}$	$\Delta E_T = -1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$		LiClO ₄	497,0	57,5
			Al(ClO ₄) ₃ ^c	—	—
LiI	498,0	57,4	Mg(ClO ₄) ₂	500,0 ^d	57,2 ^d
NaI	502,0	57,0		490,0 ^e	58,3 ^e
KI	503,0	56,8		483,0 ^f	59,2 ^f
CsI	503,5	56,8		480,5 ^g	59,5 ^g
$\Delta\lambda = 11 \text{ nm}$	$\Delta E_T = -1,2 \text{ kcal mol}^{-1}$		$\Delta\lambda = 28,5 \text{ nm}$	$\Delta E_T = -3,3 \text{ kcal mol}^{-1}$	

^a Reines Wasser ohne Ionophorzusatz; ^b gesättigte Lösung: $c(\text{LiF})$ ca. $0,037 \text{ mol l}^{-1}$; ^c infolge Hydrolyse des Salzes hat die wäßrige Lösung einen pH 3,0–3,5 und das Betain *Ic* wird protoniert; ^d $c = 0,10 \text{ mol l}^{-1}$; ^e $c = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$; ^f $c = 0,50 \text{ mol l}^{-1}$; ^g $c = 1,00 \text{ mol l}^{-1}$.

unpolaren Lösungsmittel führt infolge selektiver, auswählender Solvatation zu einer nicht-linearen Änderung der Anregungsenergie E_1 mit zunehmender Konzentration an polarem Lösungsmittel^{39,40}.

TABELLE IV

$E_T(30)$ -Werte von *Ia* für wäßrige Ionophorlösungen, berechnet aus den Meßwerten von Tabelle III mit Hilfe der Korrelationsgleichung von Abbildung 1: $E_T(30) = (E_T((SO_2Me)_3) - 1,463)/0,866$.

Wäßrige Ionophorlösung	$E_T(30)$ (kcal mol ⁻¹)	Wäßrige Ionophorlösung	$E_T(30)$ (kcal mol ⁻¹)
Reines Wasser	63,1	1M-KF	64,1
1M-LiCl	65,1	1M-KCl	64,2
1M-LiBr	64,5	1M-LiClO ₄	64,7
1M-LiI	64,6	0,10M-Mg(ClO ₄) ₂	64,4
1M-NaI	64,1	0,25M-Mg(ClO ₄) ₂	65,6
1M-KI	63,9	0,50M-Mg(ClO ₄) ₂	66,7
1M-CsI	63,9	1,00M-Mg(ClO ₄) ₂	67,0

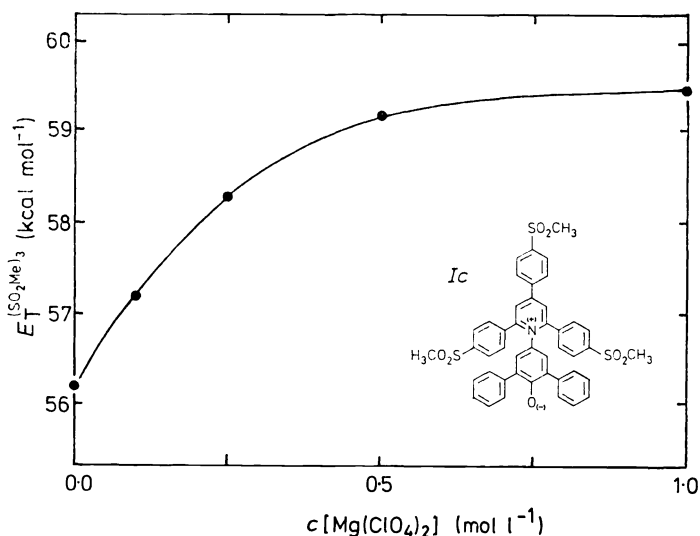


ABB. 2

Halo-Solvatochromie von Betain *Ic* in wäßrigen Magnesiumperchlorat-Lösungen bei 25°C in Abhängigkeit von der Ionophorkonzentration

Wir haben vorgeschlagen¹¹, als *negative (positive) Halochromie* oder *Halo-Solvatochromie* diejenige hypsochrome (bathochrome) Verschiebung der UV/Vis-Absorptionsbande einer gelösten Verbindung zu bezeichnen, die mit zunehmender Konzentration eines zugefügten Ionophors³⁸, d.h. mit zunehmender Ionenstärke der Lösung, auftreten kann, und die *nicht* durch grundlegende chemische Veränderung des Chromophors etwa infolge Ionisierung, Protonierung, Oxidation oder Komplexbildung zustande kommt. Bei halo-solvatochromen Farbstoffen mit echter Halochromie erfolgt die Ionophor-induzierte Verschiebung der Absorptionsbande also lediglich durch die unterschiedliche Solvatation des Farbstoffmoleküls im Elektronengrund- und Elektronenanregungszustand in Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke, *ohne* chemische Abwandlung des Chromophors durch den zugesetzten Ionophor.

Diese Definition einer echten Halochromie steht im Gegensatz zur trivialen Halochromie, wie sie erstmals von Baeyer und Villiger⁴¹ am Beispiel von pH-abhängigen Farbwechseln bei Zusatz von Säure oder Base zu einer Farbstofflösung beschrieben wurde. In der Regel wird dadurch in einer Säure/Base-Reaktion, also durch eine chemische Umsetzung, aus einem farblosen Edukt ein Produkt mit anderem UV/Vis-Spektrum gebildet. Absorbiert dieses Produkt zufällig im sichtbaren Spektralbereich, spricht man von Halochromie. Ein Beispiel hierfür ist die Lewis-Säure/Base-Reaktion von farblosem Chlortriphenylmethan mit Aluminiumtrichlorid zu gelbem Triphenylcarbenium-tetrachloroaluminat^{42,43}. Neuere Beispiele trivial halochromer Moleküle, bei denen die Salzbildung durch pH-abhängige intramolekulare Ionisierung von Heterospiranen erfolgt, sind von Balli et al.⁴⁴ untersucht worden.

Im Gegensatz zu dieser trivialen Halochromie weisen die in dieser Arbeit beschriebenen Pyridinium-N-phenolat-Betainfarbstoffe eine echte Halochromie oder Halo-Solvatochromie auf, bei der die Bandenverschiebung nicht durch eine chemische Reaktion, sondern lediglich durch einen Ionophorzusatz zur Farbstofflösung bewirkt wird¹¹.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Koffer-Mikroheiztisch der Fa. Reichert. Elementaranalysen: Analytik-Service Labor des Fachbereichs Chemie, Univ. Marburg, und Mikroanalytisches Laboratorium Malissa-Reuter, Engelskirchen. IR-Spektren: Bruker IFS 88. ¹H NMR-Spektren: Bruker AC-300 bei 300 MHz. Als interner Standard dienen Tetramethylsilan ($\delta = 0$) oder die Lösungsmittelsignale von [D₃]CH₃CN ($\delta = 2.0$) und [D₆]CH₃SOCH₃ ($\delta = 2.6$). Massenspektren: Varian MAT CH-7 (Elektronenstoßionisation, EI) und Varian MAT 711 (Felddesorption, FD). UV/Vis-Spektren: Beckman Acta-III bei 25°C mit Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm. Lösungsmittel für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren: Ihre Reinigung erfolgte nach Literaturangaben⁴⁵⁻⁴⁸. Besonders wichtig ist die vollständige Befreiung der Lösungsmittel von Wasser- und Säurespuren. Hierbei hat sich die abschließende Filtration der Lösungsmittel über Aluminiumoxid zur Chromatographie (Aktivitätsstufe I, basisch) der Fa. ICN Biomedicals, D-3440 Eschwege, bewährt⁴⁸.

(4-Methylsulfanyl)acetophenon (*II*)

Zu einer gut gerührten Mischung aus 160 g (1,2 mol) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid und 650 ml trockenem Chloroform werden 102 g (1,3 mol) Acetylchlorid getropft. Während der Zugabe wird die Reaktionstemperatur durch Kühlung bei 0–10°C gehalten. Zur grauen Suspension werden dann bei 0–5°C 124 g (1,0 mol) (Methylsulfanyl)benzol (Aldrich-Chemie) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch fest. Es wird durch Eingabe in Eis hydrolysiert und die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser bis zur Neutralreaktion ausgewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhaltene feste Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 127 g (90%) *II* als farblose Kristalle vom Schmp. 79–80°C (Lit.²² 80,6–81,4°C). IR (KBr): 1 667 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,51 s, 3 H (CH₃S); 2,55 s, 3 H (CH₃CO); 7,23 und 7,84 zwei d, AA'BB', 4 H (Aromaten-H). MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 166 (58, M⁺); 151 (100, M⁺ – CH₃); 123 (15, M⁺ – COCH₃). Für C₉H₁₀OS (166,2) berechnet: 65,03% C, 6,06% H; gefunden: 65,00% C, 6,08% H.

(4-Methansulfonyl)acetophenon (*III*)

Verbindung *III* wird nach Literaturangaben¹⁷ durch Oxidation von *II* mit KMnO₄ in Essigsäure/Wasser-Lösung bei 60–70°C hergestellt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 128°C (Lit.¹⁷ 127–128°C).

(4-Methansulfonyl)benzaldehyd (*IV*)

Verbindung *IV* wird analog zu Literaturangaben¹⁸ durch Oxidation von (4-Methylsulfanyl)benzaldehyd (Janssen-Chimica) mit 35proz. H₂O₂ in Eisessig bei 50–60°C hergestellt. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Ethanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 160°C (Lit.^{19,21} 156–158°C, Lit.²⁰ 158–159°C). IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmen mit den Literaturangaben^{20,21} überein.

1,3,5-Tris[(4-methansulfonyl)phenyl]pentan-1,5-dion (*V*)

Zu einer Lösung von 9,2 g (5,0 mmol) (4-Methansulfonyl)benzaldehyd (*IV*) und 29,7 g (15,0 mmol) (4-Methansulfonyl)acetophenon (*III*) in 75 ml Eisessig werden 6 ml 70proz. wäßrige Perchlorsäure und danach 7,5 ml Acetanhydrid unter Rühren gegeben. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß gekocht, wobei sie eine rote Farbe annimmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. fügt man soviel Diethylether hinzu, bis sich kein rotes Öl mehr abscheidet. Nach ca. 20stdg. Stehenlassen bei 0°C wird die klare gelbe Lösung abdekantiert. Das teilweise erstarrte Öl wird nun mit Acetonitril versetzt und so lange unter Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Die rote Lösung läßt man ca. 24 h bei –18°C stehen. Danach wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und dreimal aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 9,1 g (33%) *V* als Semihydrat in Form farbloser Kristalle, die zunächst bei 145°C schmelzen, dann wieder fest werden und bei 206°C erneut schmelzen. IR (KBr): 3 530 (breit, OH); 1 691 (C=O); 1 3111 und 1 151 cm⁻¹ (S=O). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1,02 d, *J* = 6 Hz, 1 H; 3,16 s, 3 H (SO₂CH₃ am 3-Arylrest); 3,27 s, 6 H (SO₂CH₃ an den 1,5-Arylresten); 3,63 d, *J* = 7 Hz, 4 H (CH₂); 4,00 quint, *J* = 7 Hz, 1 H (CH); 7,65 und 7,81 zwei d, AA'BB', *J*(AB) = 8,5 Hz, 4 H (3-Arylrest); 8,05 und 8,16 zwei d, AA'BB', *J*(AB) = 9,5 Hz, 8 H (1,5-Arylreste). MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 364 (14, M⁺ – CH₃SO₂C₆H₄COCH₃); 284 (65, CH₃SO₂C₆H₄COC≡CC₆H₅⁺); 183 (100, CH₃SO₂C₆H₄.CO⁺); MS (FD), *m/z* (%): 562 (100, M⁺); 364 (17, M⁺ – CH₃SO₂C₆H₄COCH₃). Für

$C_{26}H_{26}O_8S_3 \cdot 0,5 H_2O$ (571,7) berechnet: 54,62% C, 4,77% H, 16,83% S; gefunden: 54,71% C, 4,87% H, 16,87% S.

Beim Erhitzen auf 160°C im Vakuum verliert Verbindung *V* das Kristallwasser. Die wasserfreie Verbindung *V* schmilzt bei 206°C. Massenspektrum und 1H -NMR-Spektrum der kristallwasserfreien Verbindung *V* sind identisch mit denen des Semihydrates, mit Ausnahme des 1H -NMR-Signals bei δ 1,02, das bei der wasserfreien Verbindung fehlt. IR (KBr): 1 689 und 1 678 (C=O); 1 313 und 1 149 cm^{-1} (S=O). Für $C_{26}H_{26}O_8S_3$ (562,7) berechnet: 55,49% C, 4,67% H; gefunden: 55,72% C, 4,48% H.

2,4,6-Tris[(4-methansulfonyl)phenyl]pyrylium-perchlorat (*VIa*)

Aus der Mutterlauge, die bei der Umkristallisation von *V* aus Acetonitril anfällt, kann bereits etwas Pyryliumsalz *VIa* (als Perchlorat) isoliert werden. Das nach dem Abdestillieren des Acetonitrils verbleibende rote Öl beginnt nach Zugabe von etwas Eisessig spontan zu kristallisieren. Die Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit Eisessig ausgekocht und schließlich mit Eisessig und Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält ca. 1 g (3%) *VIa* als gelbrote Kristalle vom Schmp. 297–298°C. IR (KBr): 1 306 und 1 149 (S=O); 1 089 cm^{-1} (ClO₄). 1H -NMR (CD₃NO₂): 3,23 s, 3 H (SO₂CH₃ am 4-Arylrest); 3,24 s, 6 H (SO₂CH₃ an den 2,6-Arylresten); 8,31 und 8,57 zwei d, AA'BB', $J(A, B) = 9$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes); 8,33 und 8,75 zwei d, AA'BB', $J(A, B) = 9$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste); 9,13 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyryliumrings). MS (FD), m/z (%): 543 (100, M⁺ – ClO₄). Für $C_{26}H_{23}O_7S_3 \cdot ClO_4$ (643,2) berechnet: 48,55% C, 3,61% H, 14,96% S; gefunden: 48,40% C, 3,54% H, 14,78% S.

2,4,6-Tris[(4-methansulfonyl)phenyl]pyrylium-tetrafluorborat (*VIb*)

Eine Lösung von 5,6 g (10,0 mmol) 1,5-Diketon *V* und 4,9 g (15,0 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluorborat²⁶ in 50 ml Eisessig wird unter Rühren 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei bereits ein Niederschlag auszufallen beginnt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der kristalline Niederschlag abfiltriert, mit Eisessig und Diethylether gewaschen, dann mit ca. 30 ml Eisessig ausgekocht, noch heiß abfiltriert (das Filtrat wird verworfen), und erneut mit Diethylether gewaschen. Man erhält 4,7 g (76%) *VIb* als gelbrote Kristalle vom Schmp. 280°C, die für präparative Zwecke rein genug sind, für die analytische Untersuchung jedoch noch aus Acetonitril umkristallisiert wurden. IR (KBr): 1 306 und 1 149 (S=O); 1 055 cm^{-1} (BF₄). 1H -NMR (CD₃CN): 3,23 s, 3 H (SO₂CH₃ am 4-Arylrest); 3,24 s, 6 H (SO₂CH₃ an den 2,6-Arylresten); 8,32 und 8,55 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 9$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes); 8,33 und 8,68 zwei d, AA'BB', $J(A, B) = 9$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste); 9,01 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyryliumrings). MS (FD), m/z (%): 543 (100, M⁺ – BF₄). Für $C_{26}H_{23}O_7S_3 \cdot BF_4$ (630,5) berechnet: 49,52% C, 3,68% H, 15,26% S; gefunden: 49,47% C, 3,41% H, 15,16% S.

1-[4-Hydroxy-(3,5-diphenyl)phenyl]-2,4,6-tris[(4-methansulfonyl)phenyl]-pyridinium-tetrafluorborat (*VII*)

Eine Lösung von 6,3 g (10,0 mmol) Pyryliumsalz *VIb*, 2,8 g (10,8 mmol) 4-Amino-2,6-diphenylphenol^{2,6,10} und 1,6 g (20,0 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 60 ml Acetonitril und 40 ml wasserfreiem Ethanol wird 2,5 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung grün färbt. Dann werden Acetonitril und Ethanol im Vakuum abdestilliert, der verbliebene dunkle Niederschlag wird mit 100 ml Ethanol versetzt und die Mischung unter Rückfluß so lange gekocht, bis sich alles aufgelöst hat (ca. 30 min). Nach Abkühlen auf ca. 30°C werden zur Lösung 4,4 ml einer 50proz. wäßrigen Tetrafluorborosäure hinzugegeben, wobei das Pyridiniumsalz bereits auszufallen beginnt. Nach ca. 12stdg. Stehenlassen bei 0°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser

gewaschen und getrocknet. Man erhält 6,9 g (76%) *VII* als gelbe Kristalle vom Schmp. 209–211°C, die für die weitere Umsetzung rein genug sind, für die analytische Untersuchung jedoch noch aus Ethanol umkristallisiert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet werden. IR (KBr): 3 550–3 400 (breit, OH); 1 313 und 1 151 (S=O); 1 063 cm^{-1} (BF_4). UV/Vis (CH_3CN), λ_{max} ($\lg \epsilon$): 296 (4,61), 231 nm (4,67). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 2,16 s (H_2O , verschwindet nach Zugabe von D_2O); 3,10 s, 6 H (SO_2CH_3 an den 2,6-Arylresten); 3,18 s, 3 H (SO_2CH_3 am 4-Arylrest); 6,65 s, 1 H (OH, verschwindet nach Zugabe von D_2O); 7,02 s, 2 H (2-H und 6-H des Phenolrings); 7,11 m, 4 H (*ortho*-Aromaten-H der 3,5-Phenylreste am Phenolring); 7,42 m, 6 H (*meta/para*-Aromaten-H der 3,5-Phenylreste am Phenolring); 7,74 und 8,03 zwei d, AA'BB', $J(\text{AB}) = 9$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Pyridiniumring); 8,20 und 8,31 zwei d, AA'BB', $J(\text{A}, \text{B}) = 8,5$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes am Pyridiniumring); 8,59 s, 2 H (3 H und 5-H des Pyridiniumrings). MS (FD), m/z (%): 789 (34, $\text{M}^+ - \text{BF}_4 + 2$); 788 (33, $\text{M}^+ - \text{BF}_4 + 1$), 787 (100, $\text{M}^+ - \text{BF}_4$). Für $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{NO}_7\text{S}_3 \cdot \text{BF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (909,9) berechnet: 58,08% C, 4,33% H, 1,54% N; gefunden: 58,05% C, 4,58% H, 1,35% N.

4-{2,4,6-Tris[(4-methansulfonyl)phenyl]-1-pyridinio}-2,6-diphenylphenolat (*Ic*)

Eine Lösung von 4,5 g (5,0 mmol) Pyridiniumsalz *VII* in 200 ml Methanol wird unter Rühren zu einer Lösung von 0,34 g (6,0 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Methanol gegeben und 5 min unter Rückfluß gekocht. Die dunkle Lösung wird in 500 ml einer 10proz. wäßrigen Natronlauge eingerührt. Nach ca. 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Betain zweimal mit Methanol/Wasser (1 : 3) heißextrahiert, abfiltriert und über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,7 g (91%) *Ic* als Dihydrat in Form dunkelgrüner Kristalle vom Schmp. 237°C (Zers.). IR (KBr): 3 430 (breit, OH); 1 313 und 1 152 cm^{-1} (S=O). UV/Vis (CH_3CN), λ_{max} ($\lg \epsilon$): 706,0 (3,85); 382 (4,05); 292 (4,62); 229 nm (4,68). $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 2,35 s, breit (H_2O ; verschwindet bei Zugabe von D_2O); 3,02 s, 6 H (SO_2CH_3 an den 2,6-Arylresten); 3,14 s, 3 H (SO_2CH_3 am 4-Arylrest); 6,61 s, 2 H (3-H und 5-H des Phenolatrings); 7,05 und 7,21 m, 10 H (Aromaten-H der 2,6-Phenylreste am Phenolatrings); 7,75 und 8,01 zwei d, AA'BB', $J(\text{AB}) = 8$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Pyridiniumring); 8,12 und 8,22 zwei d, AA'BB', $J(\text{A}, \text{B}) = 8,5$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes am Pyridiniumring); 8,42 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyridiniumrings). MS (FD), m/z (%): 799 (100, $\text{M}^+ + 13?$); 787 (34, $\text{M}^+ + 1$); 786 (14, M^+); 785 (83, $\text{M}^+ - 1$). Für $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{NO}_7\text{S}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (822,0) berechnet: 64,28% C, 4,79% H, 1,70% N; gefunden: 64,09% C, 5,01% H, 1,61% N.

(4-Methylsulfonyl)phenylessigsäure (*VIII*)

Eine Mischung aus 83,1 g (0,50 mol) (4-Methylsulfonyl)acetophenon (*II*), 16,0 g (0,50 mol) Schwefel und 44,3 ml (0,51 mol) Morpholin wird 20 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 670 ml konz. Salzsäure und 500 ml Wasser wird die Mischung weitere 20 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird des Gemisch (einschließlich Niederschlag) mehrmals mit Diethylether extrahiert, bis auch der Niederschlag in Lösung gegangen ist. Die vereinigten Etherextrakte werden mehrmals mit 5proz. wäßriger Natronlauge ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei ein Niederschlag entsteht. Das Ausschütteln mit Natronlauge wird so oft wiederholt, bis beim Ansäuern mit Salzsäure kein Niederschlag mehr ausfällt. Die gesammelten Niederschläge werden abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Nach Reinigung durch Umkristallisation aus einem Essigsäuremethylester/Petrolether (Sdp. 60–95°C)-Gemisch (Substanz und Petrolether werden vorgelegt und der Essigsäuremethylester wird in der Siedehitze

zutropft bis eine klare Lösung entsteht) erhält man 48,0 g (53%) VIII als farblose Nadeln vom Schmp. 97–98°C (Lit.²⁷ 92–94°C). IR (KBr): 1 685 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,50 s, 3 H (CH₃S); 3,63 s, 2 H (CH₂); ca. 7,2 m, 4 H (Aromaten-H); ca. 10 s, 1 H (OH). MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 182 (65, M⁺); 137 (100, CH₃SC₆H₄CH₂⁺). Für C₉H₁₀O₂S (182,2) berechnet: 59,32% C, 5,53% H; gefunden 59,36% C, 5,56% H.

(4-Methylsulfonyl)phenylelessigsäureethylester (IX)

Nach Lit.²⁸ erhält man aus 50,0 g (0,275 mol) (4-Methylsulfonyl)phenylelessigsäure (VIII) und 46,2 ml (0,850 mol) konz. Schwefelsäure in 500 ml wasserfreiem Ethanol und nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Hexan 45,4 g (79%) IX als farblose Nadeln vom Schmp. 55–56°C (Lit.²⁸ 55,5–56,2°C). IR (KBr): 1 728 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,19 t, 3 H (CH₂CH₃); 2,42 s, 3 H (CH₃S); 3,51 s, 2 H (CH₂); 4,08 q, 2 H (CH₂CH₃); 7,18 m, 4 H (Aromaten-H). MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 210 (51, M⁺); 137 (100, CH₃SC₆H₄CH₂⁺). Für C₁₁H₁₄O₂S (210,3) berechnet: 62,83% C, 6,71% H; gefunden: 62,86% C, 6,80% H.

1,3-Bis[(4-methylsulfonyl)phenyl]propan-2-on (X)

Analog Lit.²⁹ wird zu einer Lösung von Isopropylmagnesiumbromid, hergestellt aus 7,3 g (0,30 mol) Magnesium und 36,9 g (0,30 mol) 2-Brompropan in 200 ml wasserfreiem Diethylether, langsam unter Rühren eine Lösung von 35,8 g (0,17 mol) (4-Methylsulfonyl)phenylelessigsäureethylester (IX) in 400 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Die Mischung wird noch ca. 12 h gerührt und dann durch Zugabe von 150 ml 10proz. wäßriger Ammoniumchloridlösung, gefolgt von 150 ml 10proz. wäßriger Salzsäure, hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden zweimal mit 10 proz. Natronlauge und nachfolgend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man ca. 30 g (ca. 0,08 mol) eines Öles. Dieses Öl wird mit 360 ml Eisessig und 50 ml 18proz. wässriger Salzsäure 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum das Volumen der Reaktionsmischung auf ein Minimum reduziert und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die Etherlösung wird zweimal mit 10proz. wäßriger Natronlauge und mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des größten Teils des Diethylethers kristallisiert das Keton X aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, vorsichtig mit Petrolether (Sdp. 60–95°C) gewaschen, aus Cyclohexan umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 17,0 g (66%) X als farblose Nadeln vom Schmp. 79–80°C (Lit.³⁰ 79–80°C). IR (KBr): 1 697 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,41 s, 6 H, (CH₃S); 3,61 s, 4 H (CH₂); 7,01 und 7,18 zwei d, AA'BB', *J*(AB) = 8,3 Hz, 8 H (Aromaten-H). MS (70 eV, EI), *m/z* (%): 302 (52, M⁺); 137 (100, CH₃SC₆H₄CH₂⁺). Für C₁₇H₁₈OS₂ (302,4) berechnet: 67,51% C, 6,00% H; gefunden 67,53% C, 5,96% H.

1,3-Bis[(4-methansulfonyl)phenyl]propan-2-on (XI)

Zu einer Lösung von 10,6 g (35 mmol) X in 50 ml Eisessig werden 24 g 30proz. H₂O₂-Lösung unter Rühren zutropft. Die Mischung wird 20 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und 12stdg. Stehenlassen bildet sich ein Niederschlag (gegebenenfalls nach Zusatz von 5 ml Wasser), der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Aceton (Ethanol wird vorgelegt und solange in der Hitze mit Aceton versetzt, bis eine klare Lösung entsteht) erhält man 8,3 g (65%) XI als farblose Kristalle vom Schmp. 191–192°C (Lit.³⁰ 187–188°C). IR (KBr): 1 728 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 3,26 s, 6 H (SO₂CH₃); 4,15 s, 4 H (CH₂); 7,52 und 7,93 zwei d, AA'BB', *J*(AB) = 8,4 Hz, 8 H (Aromaten-H).

MS (70 eV, EI), m/z (%): 366 (13, M^+); 169 (38, $CH_3SO_2C_6H_4CH_2^+$); 107 (100). Für $C_{17}H_{18}O_3S_2$ (366,4) berechnet: 55,72% C, 4,95% H; gefunden: 55,76% C, 4,78% H.

2,6-Bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenol (XII)

Eine Lösung von 18,3 g (50 mmol) des Ketons XI und 9,4 g (60 mmol) Nitromalonaldehyd-Natriumsalz-Monohydrat³¹ in 500 ml Ethanol wird mit einer Lösung von 4,0 g (100 mmol) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser versetzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren von ca. 400 ml Ethanol werden unter gutem Rühren und Kühlen mit einem Eisbad ca. 360 ml 30proz. wäßrige Essigsäure zugegeben, wobei ein gelber Niederschlag entsteht. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, zweimal aus viel Nitromethan umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 10,3 g (46%) XII als farblose Kristalle vom Schmp. 271°C. IR (KBr): 3 284 (breit, OH); 1 327 und 1 090 cm^{-1} (S=O). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 3,37 s, 6 H (SO₂CH₃); 7,97 und 8,13 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8,5$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste); 8,27 s, 2 H (3-H und 5-H des Phenolrings); 10,62 s, sehr breit, 1 H (OH). MS (70 eV, EI), m/z (%): 447 (100, M^+); 418 (62). Für $C_{20}H_{17}NO_7S_2$ (447,5) berechnet: 53,67% C, 3,84% H, 3,13% N; gefunden: 53,38% C, 3,72% H, 3,25% N.

4-Amino-2,6-bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenol (XIII)

Eine Lösung von 8,9 g (20 mmol) Nitrophenol XII in 250 ml frisch destilliertem N,N-Dimethylformamid werden mit ca. 0,5 g Palladium/Aktivkohle (10% Pd) versetzt und bei Raumtemp. unter Normaldruck in einer Hydrierapparatur katalytisch reduziert. Nach Beendigung der H₂-Aufnahme (ca. 1,4 l H₂ in ca. 4 h) wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung mit ca. 300 ml Wasser versetzt, wobei sich ein orangefarbener Niederschlag bildet. Nach Beendigung der Kristallisation wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen, und aus Nitromethan umkristallisiert. Man erhält 7,3 g (88%) XIII als orangefarbene Kristalle vom Schmp. 265°C (Zers.). IR (KBr): 3 525, 3 475 und 3 383 (NH und OH); 1 315 und 1 153 cm^{-1} (S=O). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 3,22 s, 6 H (SO₂CH₃); 4,86 s, breit, 1 H (OH); 6,58 s, 2 H (NH₂); 7,74 und 7,93 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8,5$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste); 7,78 s, 2 H (3-H und 5-H des Phenolrings). MS (70 eV, EI), m/z (%): 417 (100, M^+). Für $C_{20}H_{19}NO_5S_2$ (417,5) berechnet: 57,53% C, 4,60% H, 3,36% N; gefunden: 57,46% C, 4,35% H, 3,58% N.

1-{4-Hydroxy-3,5-bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenyl}-2,4,6-triphenylpyridinium-tetrafluoroborat (XIV)

Eine Lösung von 4,0 g (10,0 mmol) 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat³², 4,5 g (10,8 mmol) Aminophenol XIII und 1,6 g (20,0 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 50 ml Acetonitril und 50 ml wasserfreiem Ethanol wird 2,5 h unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung eine dunkelrote Farbe annimmt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird der dunkelrote Rückstand mit 100 ml Ethanol versetzt und die Mischung unter Rühren 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf ca. 30–40°C werden 4,4 ml 50proz. wäßrige HBF₄ und 30 ml Wasser hinzugefügt, wobei das Pyridiniumsalz auszufallen beginnt. Nach ca. 12stdg. Stehenlassen bei 0°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und zweimal aus Ethanol unter Zusatz von jeweils 1 ml 50proz. wäßriger HBF₄ umkristallisiert. Man erhält 6,0 g (72%) XIV als Sesquihydrat in Form blaßgelber Kristalle vom Schmp. 204–205°C. IR (KBr): 3 550–3 300 (breit, OH); 1 308 und 1 153 (S=O); 1 061 cm^{-1} (BF₄). UV/Vis (CH₃CN), λ_{max} (lg ϵ): 308 (4,589); 246 nm (4,587). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 3,33 s, 6 H (SO₂CH₃); 7,46 und 8,03 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 3,5-Arylreste am Phenolring); 7,5–7,7 m,

15 H, (Aromaten-H der 2,6-Phenylreste und *m/p*-Aromaten-H des 4-Phenylrestes am Pyridiniumring sowie 2-H und 6-H des Phenolrings); 8,46 m, 2 H (*o*-Aromaten-H des 4-Phenylrestes am Pyridiniumring); 8,82 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyridiniumrings); 9,47 s, 1 H (OH). MS (FD), m/z (%): 708 (100, $M^+ - BF_4$); 403 (19, $C_6H_2(CH_3SO_2C_6H_4)_2OH^+ + 1$); 307 (59, $C_5H_2N \cdot (C_6H_5)_3^+$). Für $C_{43}H_{34}NO_5S_2 \cdot BF_4 \cdot 1,5 H_2O$ (822,7) berechnet: 62,77% C, 4,54% H, 1,70% N; gefunden: 62,75% C, 4,58% H, 1,75% N.

4-(2,4,6-Triphenyl-1-pyridinio)-2,6-bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenolat (*Id*)

Eine Lösung von 4,1 g (5,0 mmol) Pyridiniumsalz *XIV* in 250 ml Methanol wird unter Rühren zu einer Lösung von 0,34 g (6,0 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Methanol gegeben und 5 min unter Rückfluß gekocht. Die dunkle Lösung wird in 500 ml einer 10proz. wäßrigen Natronlauge eingerührt. Nach ca. 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Betain zweimal mit 400 ml Methanol/Wasser (1 : 3) heißextrahiert, abfiltriert, und über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,3 g (92%) *Id* als Semihydrat in Form rotbrauner Kristalle vom Schmp. 369°C (Zers.). IR (KBr): 3 430 (breit, OH); 1 302 und 1 149 cm^{-1} (S=O). UV/Vis (CH_3CN), λ_{max} ($lg \epsilon$): 570,0 (3,678); 445 (4,277); 300 (4,648); 248 nm (4,645). 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): 3,06 s, 6 H (SO_2CH_3); 6,93 s, 2 H (3-H und 5-H des Phenolrings); 7,3–7,7 m, 21 H (Aromaten-H der 2,6-Phenylreste und *m/p*-Aromaten-H des 4-Phenylrestes am Pyridiniumring sowie Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Phenolring); 8,23 m, 2 H (*o*-Aromaten-H des 4-Phenylrestes am Pyridiniumring); 8,49 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyridiniumrings). MS (FD), m/z (%): 710 (56, $M^+ + 3$); 709 (100, $M^+ + 2$); 707 (81, M^+). Für $C_{43}H_{33}NO_5S_2 \cdot 0,5 H_2O$ (716,9) berechnet: 72,03% C, 4,79% H, 1,95% N; gefunden: 72,39% C, 4,79% H, 1,99% N.

1-{4-Hydroxy-3,5-bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenyl}-2,4,6-tris-
-[(4-methansulfonyl)phenyl]pyridinium-tetrafluoroborat (*XV*) \cdot

Eine Lösung von 6,3 g (10,0 mmol) Pyryliumsalz *VIb*, 4,5 g (10,8 mmol) Aminophenol *XIII* und 1,6 g (20,0 mmol) wasserfreiem Natriumacetat in 60 ml Acetonitril und 40 ml wasserfreiem Ethanol wird 2,5 h unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung eine dunkelrote Farbe annimmt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird der dunkelrote Rückstand mit 150 ml Ethanol versetzt und die Mischung unter Rühren 30 min unter Rückfluß gekocht. Zu der noch warmen Lösung werden 4,4 ml 50proz. wäßrige HBF_4 und 50 ml Wasser gegeben, wobei das Pyridiniumsalz auszufallen beginnt. Nach Beendigung der Kristallisation wird der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen, und zweimal aus Acetonitril unter Zusatz von jeweils einigen Tropfen 50proz. wäßriger HBF_4 umkristallisiert. Man erhält 8,9 g (85%) *XV* als Monohydrat in Form gelber Kristalle vom Schmp. 270°C (Zers.). IR (KBr): 3 550–3 200 (breit, OH); 1 304 und 1 153 (S=O); 1 088 und 1 059 cm^{-1} (BF_4). UV/Vis (CH_3CN), λ_{max} ($lg \epsilon$): 298 nm (4,694). 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): 3,31, 3,40 und 3,44 drei s (SO_2CH_3 und H_2O); 7,44 und 8,01 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 3,5-Arylreste am Phenolring); 7,50 s, 2 H (2-H und 6-H des Phenolrings); 7,88 und 8,14 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Pyridiniumring), 8,28 und 8,70 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes am Pyridiniumring); 9,05 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyridiniumrings); 9,63 s, 1 H (OH). MS (FD), m/z (%): 943 (14, $M^+ - BF_4$); 940 (67, $M^+ - BF_4 - 3$); 541 (100, $C_5H_2N(C_6H_5SO_2CH_3)_3^+$); 402 (61, $C_6H_2(C_6H_4SO_2CH_3)_2OH^+$). Für $C_{46}H_{40} \cdot NO_{11}S_5 \cdot BF_4 \cdot H_2O$ (1 048,0) berechnet: 52,71% C, 4,05% H, 1,34% N; gefunden: 52,56% C, 4,00% H, 1,44% N.

4-{2,4,6-Tris[(4-methansulfonyl)phenyl]-1-pyridinio}-2,6-bis[(4-methansulfonyl)phenyl]phenolat (*Ie*)

Eine Lösung von 5,25 g (5,0 mmol) Pyridiniumsalz *XV* in 250 ml Methanol wird unter Rühren zu einer Lösung von 0,34 g (6,0 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Methanol gegeben und 5 min unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung dunkel wird und bereits ein Niederschlag ausfällt. Die dunkle Lösung einschließlich Niederschlag wird in 500 ml einer 10proz. wäßrigen Natronlauge eingerührt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, und mit viel Wasser und mit Ethanol gewaschen. Zur Reinigung wird das Betain einmal mit 700 ml Aceton/Wasser (2 : 5) heißextrahiert, abfiltriert, und über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet. Man erhält 4,8 g (98%) *Ie* als Dihydrat in Form braungrüner Kristalle vom Schmp. 293–296°C (Zers.). IR (KBr): 3 430 (breit, OH); 1 304 und 1 147 cm^{-1} (S=O). UV/Vis (CH_3CN), λ_{max} (lg ϵ): 639,0 (3,837); 449 (4,150); 413 (4,087); 292 (4,696); 247 nm (4,719). 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): 3,22, 3,28 und 3,41 drei s (SO_2CH_3 und H_2O); 7,06 s, 2 H (3-H und 5-H des Phenolatrings); 7,66 und 7,77 zwei d, AA'BB'. $J(AB) = 8,5$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Phenolatrings); 7,92 und 8,15 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8,5$ Hz, 8 H (Aromaten-H der 2,6-Arylreste am Pyridiniumring); 8,25 und 8,66 zwei d, AA'BB', $J(AB) = 8,5$ Hz, 4 H (Aromaten-H des 4-Arylrestes am Pyridiniumring); 8,89 s, 2 H (3-H und 5-H des Pyridiniumrings). MS (FD), m/z (%): 939 (53, $M^+ - 3$); 540 (100, $C_5H_2N(C_6H_4SO_2CH_3)_3 - 1$); 402 (44, $C_6H_2(C_6H_4SO_2CH_3)_2OH^+$). Für $C_{46}H_{39}NO_{11}S_5 \cdot 2 H_2O$ (978,2) berechnet: 56,47% C, 4,44% H, 1,43% N; gefunden: 55,91% C, 4,47% H, 1,35% N.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt (Main), für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (P. M.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn, für ein Stipendium.

LITERATUR

1. a) Reichardt C., Harbusch E., Müller R. in: *Advances in Solution Chemistry* (I. Bertini, L. Lunazzi und A. Dei, Hrsg.), S. 275. Plenum Press, New York 1981. b) Reichardt C. in: *Molecular Interactions* (H. Ratajczak und W. J. Orville-Thomas, Hrsg.), Vol. 1, S. 241. Wiley, Chichester 1982. c) Reichardt C., Harbusch-Görnert E. in: *Proceedings des 2. Symposiums Optische Spektroskopie* Potsdam/DDR vom 20. bis 22. 5. 1982, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der DDR, Beiheft 67, S. 39–62. Berlin 1983. d) Reichardt C.: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Chapter 6 und 7. Verlag Chemie, Weinheim 1988.
2. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F.: *Liebigs Ann. Chem.* 661, 1 (1963).
3. Pytela O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53, 1333 (1988).
4. Reichardt C., Harbusch-Görnert E.: *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 721.
5. Reichardt C.: *Angew. Chem.* 91, 119 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 98 (1979); Reichardt C.: *Pure Appl. Chem.* 54, 1867 (1982).
6. Johnson B. P., Gabrielsen B., Matulenko M., Dorsey J. G., Reichardt C.: *Anal. Lett.* 19, 939 (1986).
7. Laurence C., Nicolet P., Reichardt C.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1987, 125; Laurence C., Nicolet P., Lucon M., Reichardt C.: *ibid.* 1987, 1001; Laurence C., Nicolet P., Lucon M., Dalati T., Reichardt C.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1989, 873.
8. Langhals H.: *Angew. Chem.* 94, 739 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 724 (1982).
9. a) Aldrich Chemical Company, Milwaukee U.S.A. b) Lambda Probes and Diagnostics, Graz, Österreich.

10. Kessler M. A., Wolfbeis O. S.: *Synthesis* 1988, 635.
11. Reichardt C., Harbusch-Görnert E., Schäfer G.: *Liebigs Ann. Chem.* 1988, 839.
12. Haak J. R., Engberts J. B. F. N.: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 105, 307 (1986).
13. Zachariasse K. A., Van Phuc N., Kozankiewicz B.: *J. Phys. Chem.* 85, 2676 (1981).
14. Plieninger P., Baumgärtel H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86, 161 (1982).
15. Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W.: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 81, 95 (1986); *Chem. Phys. Lett.* 140, 493 (1987);
Kibblewhite J., Drummond C. J., Grieser F., Healy T. W.: *J. Phys. Chem.* 91, 4658 (1987).
16. Johnson B. P., Khaledi M. G., Dorsey J. G.: *Anal. Chem.* 58, 2354 (1986); *Chimia oggi (Milano)* 1986 (11), 23; *J. Chromatogr.* 384, 221 (1987).
17. Bachman G. B., Carlson C. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2857 (1951).
18. Fusco R., Trave R.: *Ann. Chim. (Rom)* 41, 139 (1951); *Chem. Abstr.* 45, 9220 i (1951).
19. Shchukina M. N., Sycheva T. P.: *Zh. Obshch. Khim.* 22, 1663 (1952); *Chem. Abstr.* 47, 9298 g (1953).
20. Eistert B., Schade W., Selzer H.: *Chem. Ber.* 97, 1470 (1964).
21. Creary X., Mehrsheikh-Mohammadi M. E.: *J. Org. Chem.* 51, 1110 (1986).
22. Cutler R. A., Stenger R. J., Suter C. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5475 (1952); vgl. auch Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. VII/2a, S. 55. Thieme, Stuttgart 1973.
23. Balaban A. T., Schroth W., Fischer G.: *Adv. Heterocycl. Chem.* 10, 241 (1969); Balaban A. T., Dinculescu A., Dorofeenko G. N., Fischer G. W., Koblik A. V., Mezheritskii V. V., Schroth W.: *Adv. Heterocycl. Chem., Supplement 2*. Academic Press, New York 1982.
24. Dorofeenko G. N., Krivun S. V., Mezheritskii V. V.: *Zh. Obshch. Khim.* 35, 632 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 2947 (1965).
25. Exner O.: *Correlation Analysis of Chemical Data*. Plenum Press, New York und SNTL, Prag 1988.
26. Olah G. A., Svoboda J. J., Olah J. A.: *Synthesis* 1972, 544.
27. Corse J. W., Jones R. G., Soper Q. F., Whitehead C. W., Behrens O. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2837 (1948).
28. Coan S. B., Becker E. I.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 501 (1954).
29. Coan S. B., Trucker D. E., Becker E. I.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 60 (1955).
30. Brydon D. L., Cadogan J. I. G., Cook J., Harger M. J. P., Sharp J. T.: *J. Chem. Soc. B* 1971, 1996.
31. Fanta P. E.: *Org. Synth., Coll. Col. IV*, 844 (1963); *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 1004 (1973); vgl. auch Fanta P. E., Stein R. A.: *Chem. Rev.* 60, 261 (1960).
32. Dimroth K., Reichardt C., Vogel K.: *Org. Synth., Coll. Vol. V*, 1135 (1973).
33. Sowada R.: *Z. Chem.* 8, 361 (1968).
34. Reichardt C., Müller R.: *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1937.
35. Foster R.: *J. Phys. Chem.* 84, 2135 (1980), und dort zitierte Literatur.
36. Hollmann G., Vögtle F.: *Chem. Ber.* 117, 1355 (1984).
37. Rezende M. C., Zucco C., Zanette D.: *Tetrahedron* 41, 87 (1985); Rezende M. C., Dal Sasso L. I.: *Rev. Roum. Chim.* 31, 323 (1986); Rezende M. C.: *Tetrahedron* 44, 3513 (1988).
38. Fuoss R.: *J. Chem. Educ.* 32, 527 (1955).
39. Maksimović Z. B., Reichardt C., Spirić A.: *Z. Anal. Chem.* 270, 100 (1974).
40. Langhals H.: *Angew. Chem.* 94, 739 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 21, 724 (1982).
41. Baeyer A., Villiger V.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35, 1189 (1902).
42. Norris J. F., Sanders W. W.: *Am. Chem. J.* 25, 54, 117 (1901).
43. Kehrman F., Wentzel F.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34, 3815 (1901).
44. Gunzenhauser S., Hellrung B., Balli H.: *Helv. Chim. Acta* 62, 171 (1979); *ibid.* 63, 1264, 1284 (1980); *ibid.* 68, 56, 64 (1985).

45. Siehe Lit.^{1d}, Tabelle A-3 auf S. 414.
46. Riddick J. A., Bunger W. B., Sakano T. K.: *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. 4. Aufl., in A. Weissberger (Hrsg): *Techniques of Chemistry*. Bd. II. Wiley-Interscience, New York 1986.
47. Coetzee J. F. (Hrsg.): *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*. Pergamon Press, Oxford 1982; *Pure Appl. Chem.* 57, 634 (1985).
48. Engelbrecht B. P.: *GIT Fachz. Lab.* 23, 681 (1979); *Chem. Abstr.* 91, 133523 (1979); vgl. auch Firmenschrift: *Lösungsmittel-Reinigung mit Adsorbentien Woelm*. Woelm-Pharma, Eschwege.