

PHOTOCHROME MOLEKÜLE: SYNTHESE UND PHOTOCHROMIE VON SPIROPYRANO(2H)[3,2-f]- CHINOLINEN UND IHRER QUARTÄREN SALZE

H. BALLI and R. NAEF

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannvorstadt 10, Switzerland

SUMMARY

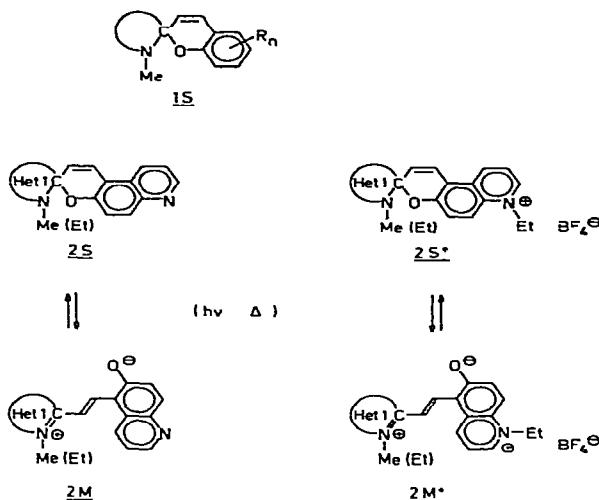
Some spiropyrano(2H)[3,2-f]quinolines and their quaternary salts have been synthesized by the condensation reaction of quaternary salts **3** (or their conjugate bases) with 5-formyl-6-hydroxyquinoline **4** and 1-ethyl-5-formyl-6-hydroxy-quinolinium salt **5**.

The electron absorption spectra of the nonionic spiropyranes show great similarity among each other, the absorption band of the longest wavelength lying at 340-351 nm. The same is true for the ionic species whose longwave absorption band is generally shifted bathochromically by about 50 nm. The EA-spectra of their respective ringopened forms, the merocyanines, however, are greatly dependent on the heterocycles condensed to **4** and **5** whereas N-alkylation of the quinoline part exhibits comparatively little influence.

Most spiropyranes and merocyanines under investigation show photochromic qualities at low temperatures (-60--160°C) in alcoholic solvent mixtures when irradiated with light of appropriate wavelength. The extent of transformation depends strongly on the compound in an unpredictable way.

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Heterospiroane der Formel **1S**, worin R_n Substituenten, annellierte Ringe oder Heteroaromaten bedeuten, wurden eingehend auf photochrome Eigenschaften untersucht.¹ Es schien reizvoll, an den Modellpaaren **2S/2S⁺** bzw. **2M/2M⁺** den Einfluss der Salzbildung auf die photochromen Gleichgewichte **2S/2M** bzw. **2S⁺/2M⁺** zu studieren (vgl. Schema 1). Die Auswahl der Heterocyclen Het 1



Schema 1

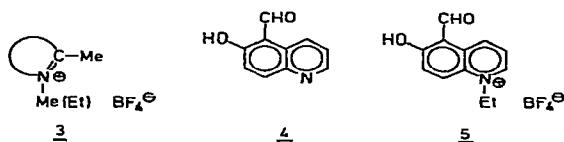
TABELLE 1
UV/VIS-DATEN DER HETEROSPIRANE **2S/2S⁺** UND MEROCYANINE **2M/2M⁺**

Teilstruktur der Heterospiranform (Het 1)					
Verbindung	λ_{\max} (log ε) 25°C, Ethanol		Verbindung	λ_{\max} (log ε) 25°C, Ethanol	
2aS 2aS⁺	340 (3.88)	338 (4.02)	2dM/S 2dM⁺	682 (4.05)	661 (4.34)
	282 (4.21)	328 (4.02)		637 (4.00)	620 (4.17)
	256 (4.74)	274 (4.73)			
2bS 2bS⁺	345 (3.83)	388 (3.57)	2eM 2eM⁺	564 (4.85)	550 (4.56)
	248 (4.84)	335 (3.96)			530 (4.55)
		323 (3.93)			
2cS 2cS⁺	350 (3.68)	404 (3.58)	2fM 2fM⁺	511 (4.59)	502 (4.37)
	290 (4.04)	335 (3.57)			
	250 (4.79)	320 (3.60)			
		271 (4.66)			

(vgl. Tabelle 1) wurde unter dem Gesichtspunkt sterischer Hinderung und unterschiedlicher Basizität² vorgenommen.

2. SYNTHESEN

Die Heterospirane **2S/2S⁺** und Merocyanine **2M/2M⁺** wurden mehrheitlich in Analogie zum Verfahren von Wizinger und Wenning³ mit geringen Modifikationen durch Kondensation der Quartärsalze **3** (bzw. deren konjugaten Basen) mit den Aldehyden **4** und **5** hergestellt. **2aS⁺** bzw. **2bS⁺** liessen sich durch Ethylierung der Heterospirane **2aS** bzw. **2bS** mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat gewinnen. Dieses Ethylierungsmittel führt auch **4** in **5** über. Tabelle 1 fasst die hergestellten Verbindungen zusammen.



Verbindungen mit schwach basischen Heterocyclen (**2cS**, **2cS⁺**) oder sterischer Hinderung, (**2bS**, **2bS⁺**) liegen in EtOH in der Spiranform vor, während bei den Verbindungen mit starker basischen Heterocyclen (**2eM**, **2eM⁺**, **2fM**, **2fM⁺**) die Merocyanin-Form im Gleichgewicht überwiegt.

Die ¹H-NMR-Spektren der Spirane und Merocyanine sind mit der postulierten Struktur im Einklang.⁴

3. UV/VIS-SPEKTREN

Die UV/VIS-Daten der Heterospirane bzw. Merocyanine in Ethanol sind der Tabelle 1 und den Abbildungen 1–8 entnehmbar.

Innerhalb der nichtionischen Spiropyranen zeigen sich sowohl in Ethanol wie auch in Dimethylformamid grosse Ähnlichkeiten in den Spektren. Die langwelligsten Banden mit λ_{\max} zwischen 340 und 351 nm besitzen meist eine oder zwei schwache Schultern auf der langwelligen Seite. Gemeinsam ist allen Heterospiranen auch eine scharfe Bande zwischen 248 und 256 nm. Neben den gemeinsamen Banden um 350 und 250 nm sind meist noch weitere Banden geringerer Intensität zu finden, die wahrscheinlich dem ungefähr senkrecht zum Pyranochinolin-Teil stehenden π -Elektronensystem zuzuordnen sind.

Bei den ionischen Spiralen lassen sich dieselben Gesetzmäßigkeiten feststellen. Die langwelligste Bande ist im allgemeinen um c. 50 nm, die erwähnte

scharfe, intensive Bande im UV-Bereich um etwa 20 nm bathochrom verschoben

Ein völlig anderes Bild zeigen dagegen die UV/VIS-Spektren der Merocyanine. Die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande hängt sehr stark vom heterocyclischen Rest Het 1 ab, während die N-Alkylierung des Chinolins nur einen vergleichsweise sehr geringen Einfluss ausübt.⁴

Ein Vergleich innerhalb der nichtionischen bzw. ionischen Heterospirane lässt erkennen, dass die zueinander mehr oder weniger senkrecht stehenden π -Elektronensysteme sich gegenseitig nur wenig beeinflussen.

Den Erwartungen entsprechen die Bandenverschiebungen, die man bei der Gegenüberstellung der nichtionischen Heterospirane mit deren analogen Salzen feststellt. Der bathochrome Effekt der positiven Ladung auf dem Stickstoff des Chinolins kann durch den 'charge transfer' erklärt werden, den das π -Elektronensystem erleidet, indem bei der Anregung Elektronen leichter vom Sauerstoff und der Vinylgruppe auf den Chinolinkern verschoben werden können.

Merocyanine sind bekannt für ihre solvatochromen Eigenschaften.⁵ Die bei allen hier untersuchten Merocyaninen festgestellte hypsochrome Bandenverschiebung beim Wechsel vom weniger polaren Dimethylformamid zum polaren Ethanol ist neben den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein weiterer Beweis dafür, dass im Grundzustand ein stark polarer Farbstoff vorliegt.

Im Gegensatz zu den Heterospiranen, wo die Alkylierung des Chinolins das UV/VIS-Spektrum in beiden verwendeten Lösungsmitteln wesentlich beeinflusste, findet man beim Vergleich der ionischen mit den nichtionischen Merocyaninen nur in Ethanol—nicht aber in Dimethylformamid—einen deutlich hypsochromen Effekt durch die positive Ladung 'am Rande' des Chromophors. Dies konnte ein Hinweis darauf sein, dass die negative Solvatochromie aller untersuchten Merocyanine hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbildung des Alkohols mit der Oxydofunktion verursacht wird, denn bei den salzartigen Merocyaninen wird die Basizität der Oxydgruppe stark vermindert, was sich natürlich nur einem protischen Lösungsmittel gegenüber bemerkbar macht.

Verbindung **2aS⁺** verhält sich sonderbar: während sie in Ethanol nur als Spiran vorliegt, scheint sie sich in Dimethylformamid langsam—auch unter Lichtausschluss—zum Teil in die Merocyanin-Form umzuwandeln. Eine Begründung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden.

Eine andere Art Lösungsmittelabhängigkeit ist bei **2dS** zu beobachten. Die Lösungsmittel-Gemische Dioxan/Wasser oder Aceton/Wasser verschieben je nach Molverhältnis des Gemisches das Gleichgewicht zwischen Heterospiran und Merocyanin. Da die Umwandlungsenthalpien ΔH° für die Spirane nur wenige kJ/Mol betragen, kann die Solvatationsenergie des polaren Merocyanins in polaren Medien diesen Wert ohne weiteres kompensieren.

4. PHOTOCOLORIERUNG DER HETEROSPIRANE UND PHOTOBLEICHUNG DER MEROCYANINE

Die unterschiedliche thermische Gleichgewichtslage der Heterospiran-/Merocyanin-Systeme bedingt entweder eine Photocolorierung oder Photobleichung bis zum Erreichen des photostationären Zustandes während der UV- bzw. VIS-Bestrahlung.

Hirshberg *et al.*⁶ beobachteten, dass die von ihnen u.a. untersuchten Spironaphthopyrane erst bei Temperaturen weit unter 0°C photochrome Eigenschaften aufwiesen. Es wurden daher 10^{-5} – 10^{-4} molare Lösungen der Verbindungen **2aS–2fM⁺** in Ethanol/Methanol/1-Propanol-Gemischen (Mischungsverhältnis 90:5:5) auf Temperaturen zwischen –60°C und –160°C abgekühlt, anschliessend mit Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt und nach verschiedenen Bestrahlungszeiten die UV/VIS-Spektren aufgezeichnet. Das Licht mit Wellenlängen oberhalb 400 nm entstammte einer Kohlenbogenlampe mit einem Warmefilter und geeigneten Farbfiltern; zur Bestrahlung im UV-Bereich diente eine ungefilterte Quecksilber-Niederdruck-Quarzlampe mit einer maximalen Strahlstarke bei 253·7 nm und ein Quecksilber-Hochdruckbrenner, dessen grosse Strahlungsenergie bei 365 nm liegt.

Zur Berechnung des prozentualen Anteils an Photocolorierungsprodukt nach Einstellung des photostationären Gleichgewichtes verfolgte man die Abnahme der charakteristischen intensiven Bande um 250 nm (bzw. 270 nm bei den ionischen Spiralen), welche der geschlossenen Spiro-Form zugehörig ist. Ihr Extinktionsverhältnis $E_{\text{Photogleichgewicht}}/E_{\text{Spiran}}$ gibt allerdings nur den maximalen Anteil an nicht umgesetztem Spiralan an, denn die Extinktion des reinen Merocyanins am Ort dieser Bande ist nicht bekannt, d.h. mittels Gleichung (1) lässt sich nur die untere Grenze der Umsatzrate errechnen.

$$1 - \frac{E_{\text{Photogleichgewicht}}}{E_{\text{Spiran}}} \times 100 = \text{minimaler Umsatz (\%)} \quad (1)$$

Der wahrscheinliche Wert, der natürlich zwischen dem minimalen Umsatz und 100% liegen muss, lässt sich durch das Absorptionsverhältnis der langwelligen Farbstoffbanden zwischen dem Photoproduct und dem 'reinen' Merocyanin errechnen. Letzteres erzeugte man, indem das Heterospiran in einem 1:1-Gemisch von Ethanol und 0·1 N wässriger Salzsäure gelöst wurde, wobei es sich rasch in die protonierte Form des Merocyanins wandelte, anschliessend mischte man diese Lösung in der Mischkammer einer 'stopped-flow'-Apparatur bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an 0·1 N Natronlauge und verfolgte bei verschiedenen Wellenlängen die Absorption des entstehenden, bei dieser Temperatur sehr kurzlebigen reinen Merocyanins. Die damit errechneten wahrscheinlichen Umsatzzahlen dürfen nur als Näherung betrachtet werden, da die Bandenverbreiterung durch den Temperatureinfluss und der

Unterschied der Lösungsmittel die Extinktion der Merocyanine stark beeinflussen können.

Unter der Annahme, alle Merocyanine lägen vor der Bestrahlung in den Photobleichversuchen einheitlich als solche vor, wurden die prozentualen photochemischen Umsätze aus der Abnahme der langwelligen Farbstoffbande errechnet.

Die Photocolorierungsversuche wurden an den Heterospiranen durchgeführt. Während die Verbindungen **2aS⁺**, **2bS**, **2bS⁺** unter keinen Bedingungen bei Bestrahlung mit UV-Licht photochrome Eigenschaften aufwiesen, zeigten die übrigen Spirane voneinander stark abweichende, aber messbare Photochromie. Die Grösse der photochemischen optimalen Umsetzungen war—wie in Vorversuchen abgeklärt wurde—weitgehend unabhängig von der Temperatur der Lösungen. Andererseits wurde die Geschwindigkeit der Einstellung des photostationären Gleichgewichtes sehr stark von der Temperatur kontrolliert. Um vergleichen zu können, führte man daher alle Photocolorierungen bei -100°C durch, wo bei keinem Spiran messbare thermische Rückreaktion festzustellen war.

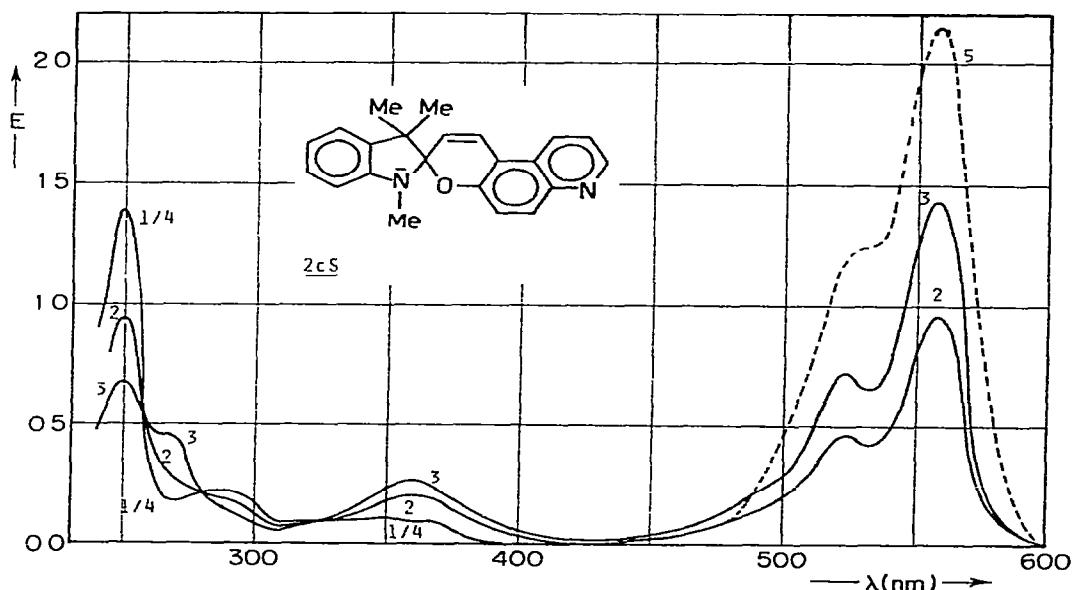


Abb 1 UV/VIS-Spektren des Photocolorierungsversuches an **2cS**, $3 \cdot 94 \times 10^{-5}$ M in Ethanol bei -100°C

1, vor Bestrahlung, 2, nach 900 s Bestrahlung (254 nm), 3 nach 1 h Bestrahlung (254 nm), 4, nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Wiederabkühlung auf -100°C, 5, mit Säure/Base erzeugtes Merocyanin (vgl. Text) (Messbereich ≥ 475 nm)

Bestrahlt man die farblose Lösung der Verbindung **2cS** mit Licht von 365 nm Wellenlänge, so ist nach zwei Minuten ein photostationäres Gleichgewicht erreicht, bei welchem sich nur 8% Spiran in das farbige Merocyanin umgewandelt haben. UV-Licht der Wellenlänge 253·7 nm setzt dagegen mindestens 50%—wahrscheinlich 58%—Spiran um, wogegen das Photogleichgewicht erst nach einer Stunde eingestellt ist (Abb. 1). Für das reine Merocyanin (gestricheltes Spektrum) ergab sich bei $\lambda_{\max} = 558$ nm und Raumtemperatur $\epsilon = 107\,000$; das photochemisch erzeugte Produkt absorbiert bei $\lambda_{\max} = 559$ nm mit $\epsilon = 63\,400$. Mit Licht von 550 nm oder durch Erwärmen kann die blaustrichig rote Lösung wieder völlig ausgebleicht und das ursprüngliche Spektrum erhalten werden.

Das ionische Spiran **2cS⁺** zeigt beim Bestrahlten in der breiten Bande bei 400 nm keinerlei Photochromieeffekt. Bestrahlung bei 365 nm bewirkt eine Colorierung von nur etwa 2%. Lässt man hingegen Licht von 253·7 nm Wellenlänge einwirken, so erzielt man einen Umsatz von ungefähr 31%, obschon man dabei nur den kurzwelligen Ausläufer der markanten Bande mit $\lambda_{\max} = 271$ nm trifft (Abb. 2). Das reine Merocyanin (gestricheltes Spektrum) absorbiert bei 555 nm ($\epsilon = c. 29\,400$). Die colorierte Form **2cM⁺** lässt sich sowohl thermisch wie photochemisch wieder vollständig ausbleichen.

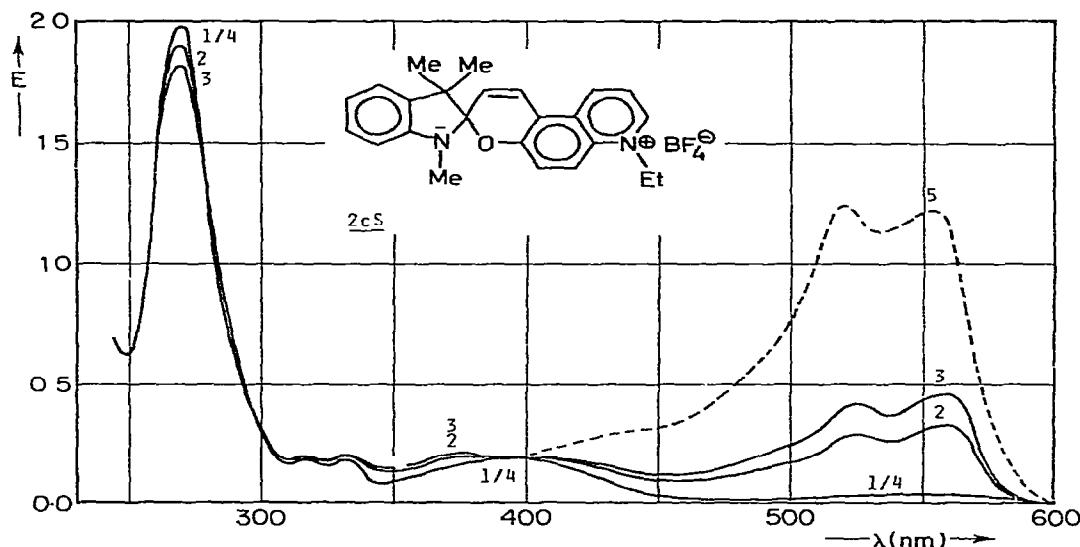


Abb. 2 UV/VIS-Spektren des Photocolorierungsversuches an **2cS⁺**, 9.02×10^{-5} M in Ethanol bei -100°C

1, vor Bestrahlung, 2, nach 600 s Bestrahlung (254 nm), 3, nach 1200 s Bestrahlung (254 nm); 4, nach Erwärmten auf Raumtemperatur und Wiederabkühlung auf -100°C , 5, mit Säure/Base erzeugtes Merocyanin (vgl. Text) (Messbereich ≥ 400 nm).

Abbildung 3 gibt das photochrome Verhalten des Spirans **2dS** wieder. Das auf dem Umweg über die Protonierung/Deprotonierung hergestellte reine Merocyanin (gestricheltes Spektrum) absorbiert mit $\epsilon = 62\,000$ bei 670 nm. Es liegen offenbar schon vor der Bestrahlung c. 15% Merocyanin vor, die sich weder durch Bestrahlung (bei 690 nm) noch thermisch ausbleichen lassen. Kurzwelliges Licht mit 365 nm Wellenlänge bewirkt hingegen Umwandlung von wenigstens 35%—wahrscheinlich 37%—Spiran, so dass beim Photogleichgewicht c. 52% Merocyanin vorliegen. Auch dieses Photoprodukt lässt sich thermisch nur bis zum ursprünglichen Gemisch zurückverwandeln.

In den Photobleichversuchen erwiesen sich alle hergestellten Merocyanine als invers photochrom. Im Gegensatz zu den Photocolorierungsversuchen mussten die Photobleichungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden, weil temperaturabhängige Saure/Base-Gleichgewichte die Ausbleichung verzögerten, im Falle der Verbindung **2dM⁺** bei Temperaturen um -100°C sogar völlig verhinderten.

Die tiefblaugrüne ethanolische Lösung von **2dM⁺** wurde bei -30°C mit Licht von 660 nm Wellenlänge 600 s bis zur fast völligen Ausbleichung bestrahlt und dann, unter weiterer Bestrahlung, auf -60°C gekühlt, da oberhalb dieser Temperatur merkliche Rückreaktion einsetzte (Abb. 4). So konnte das Spektrum der völlig ausgebleichten Form aufgezeichnet werden. Ein Versuch, die bei -100°C entstehende Form mit der scharfen Bande bei 530 nm mit entsprechendem Licht auszubleichen, führte zu keinem Erfolg.

Verbindung **2eM** lässt sich bei -100°C mit Licht von 560 nm sehr rasch nach 120 s vollständig ausbleichen (Abb. 5). Ein Versuch, photochemisch Recolorierung zu erzielen, indem bei 365 nm und bei 253.7 nm eingestrahlt wurde, ergab Umsetzungen von nur 10% resp. 26%. Thermisch lässt sich das Produkt wieder ganzlich in das Merocyanin rückumwandeln ($t_{1/2} = 207$ s bei -35°C).

Bei -100°C besitzt das ionische Merocyanin **2eM⁺** eine breite Bande um 515 nm (Abb. 6). Wird bei 550 nm eingestrahlt, so verschwindet diese Bande nach 300 s bis auf einen Rest von 28%. Wiederholt man diese Photobleichung bei -20°C , so bleibt nach 120 s Bestrahlung ein nicht ausbleichbarer Rest von 12% übrig. Photochemisch lässt sich nur ein geringer Teil ($\geq 5\%$) recolorieren, da für die beiden zur Verfügung stehenden Emissionslinien bei 254 und 365 nm im Spektrum keine geeigneten Banden vorhanden sind. Bei $+1.5^{\circ}\text{C}$ wandelt sich das Photoprodukt mit einer Halbwertszeit von 282 s vollständig in das ursprüngliche Merocyanin um.

In Abbildung 7 ist das photochrome Verhalten des Merocyanins **2fM** festgehalten. Man erzielt durch die Bestrahlung bei -60°C mit Licht von 500 nm Wellenlänge nach 1500 s ein Ausbleichen der orangen Lösung. Vollständige thermische Rückreaktion erfolgt bei -25°C mit einer Halbwertszeit von 258 s.

Das zu **2fM** analoge Salz **2fM⁺** wird bei -160°C nach 600 s durch Bestrahlung bei 500 nm ausgebleicht (Abb. 8). Obwohl das Merocyanin bei

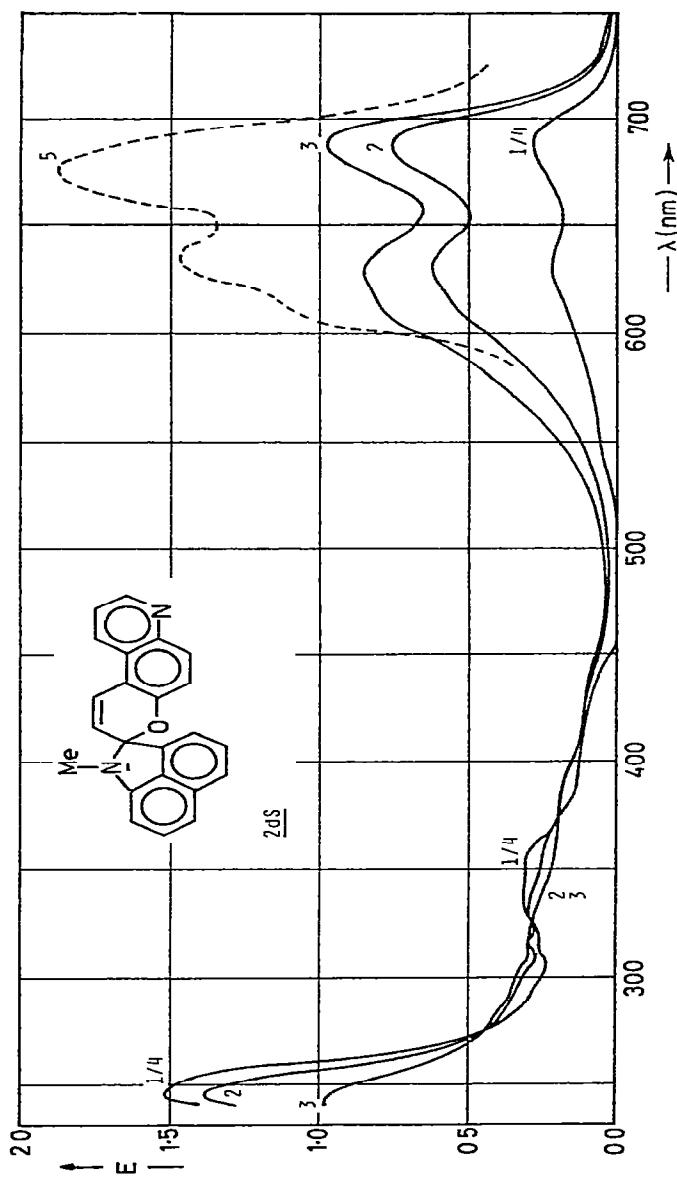


Abb. 3 UV/VIS-Spektren des Photocolorierungsversuches an **2dS/M**, $6.06 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Ethanol bei -100°C
 1, vor Bestrahlung, 2, nach 360 s Bestrahlung (365 nm), 3, nach 1800 s Bestrahlung (365 nm), 4, nach Erwärmen auf Raumtemperatur und
 Wiederabkühlung auf -100°C , 5, mit Säure/Base erzeugtes Merocyanin (vgl. Text) (Messbereich $\geq 400 \text{ nm}$).

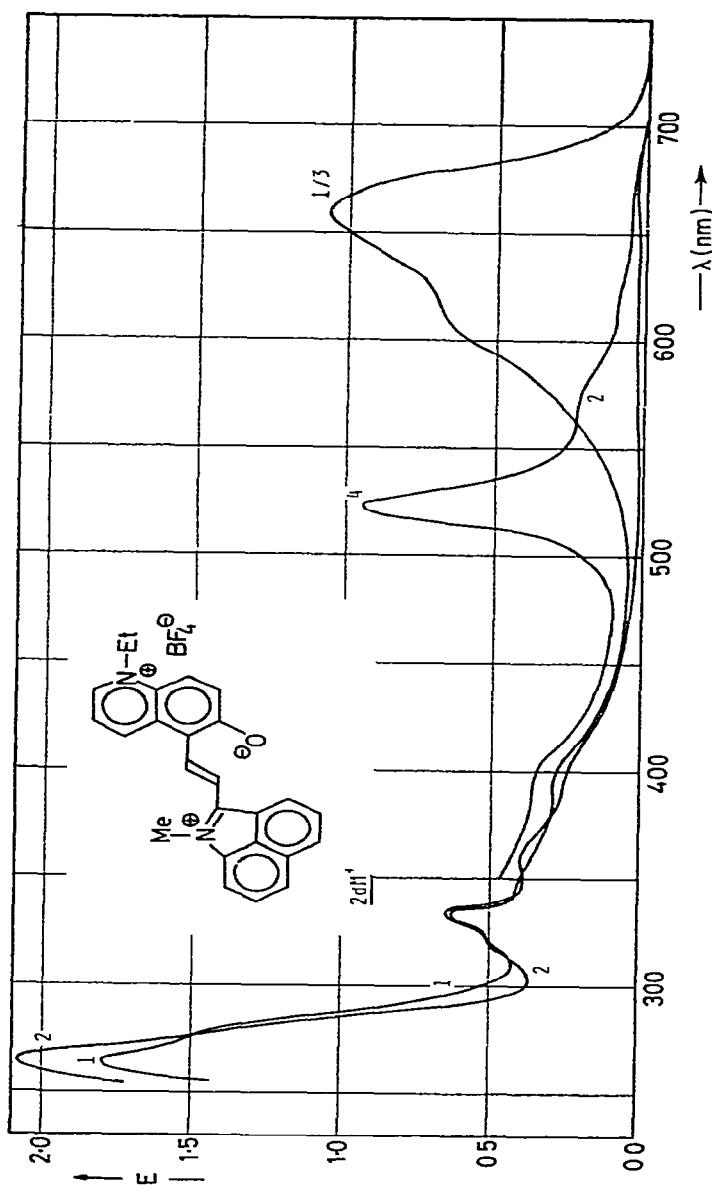


Abb. 4 UV/VIS-Spektren des Photoblinkversuches an 2dM^+ , $1.08 \times 10^{-4} \text{ M}$ in Ethanol
1, vor Bestrahlung (-30°C), 2, nach 600 s Bestrahlung bei 660 nm (-60°C), 3, nach Erwärmen auf -30°C , 4, Spektrum bei -100°C

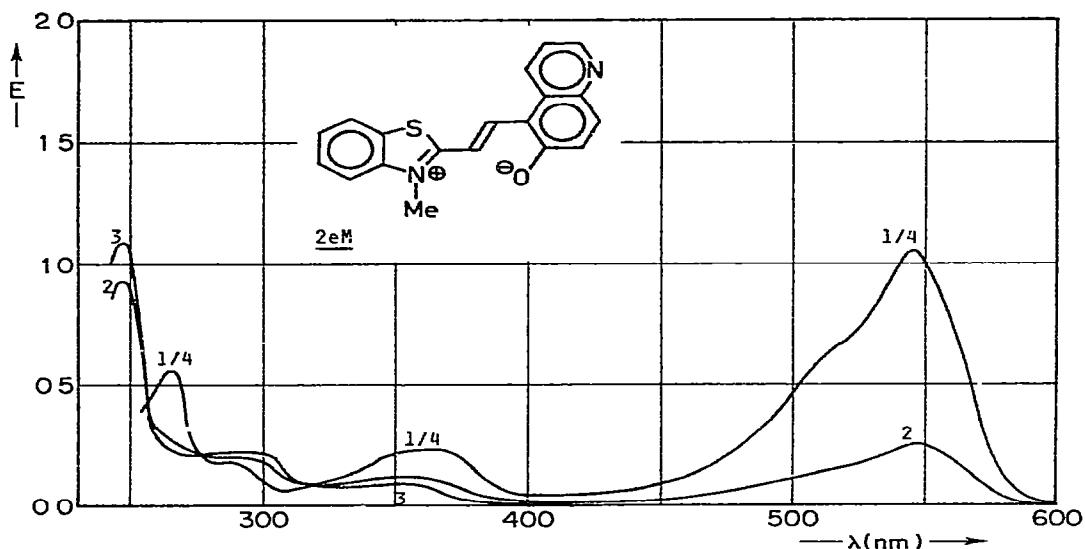


Abb. 5. UV/VIS-Spektren des Photobleichversuches an **2eM**, $3 \cdot 10^{-5}$ M in Ethanol bei -100°C .
 1, vor Bestrahlung; 2, nach 25 s Bestrahlung (560 nm); 3, nach 120 s Bestrahlung (560 nm), 4, nach Erwärmung auf Raumtemperatur und Wiederabkühlung auf -100°C .

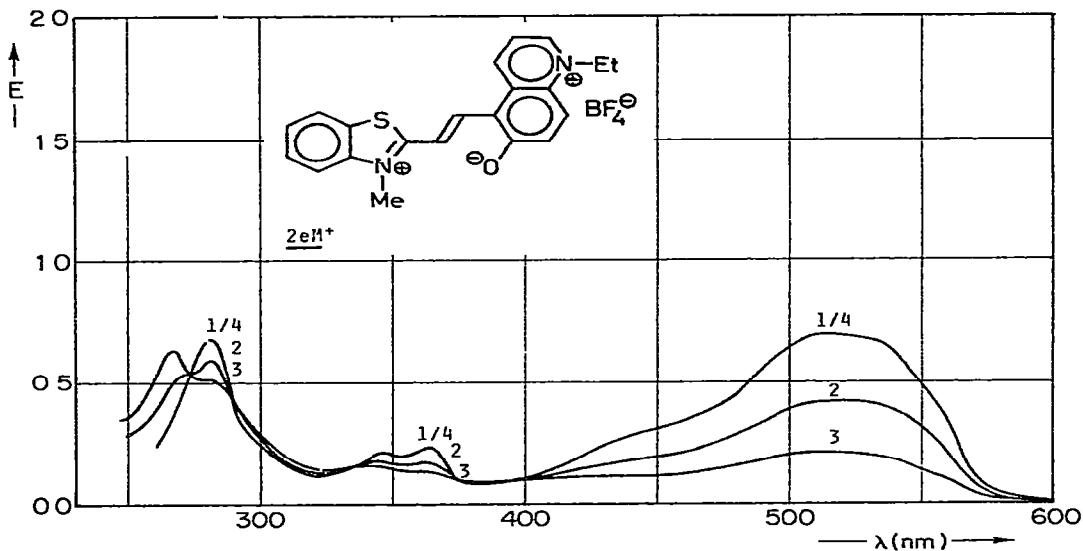


Abb. 6. UV/VIS-Spektren des Photobleichversuches an **2eM⁺**, $3 \cdot 97 \times 10^{-5}$ M in Ethanol bei -100°C .
 1, vor Bestrahlung, 2, nach 15 s Bestrahlung (560 nm), 3, nach 300 s Bestrahlung (560 nm); 4, nach Erwärmung auf Raumtemperatur und Wiederabkühlung auf -100°C .

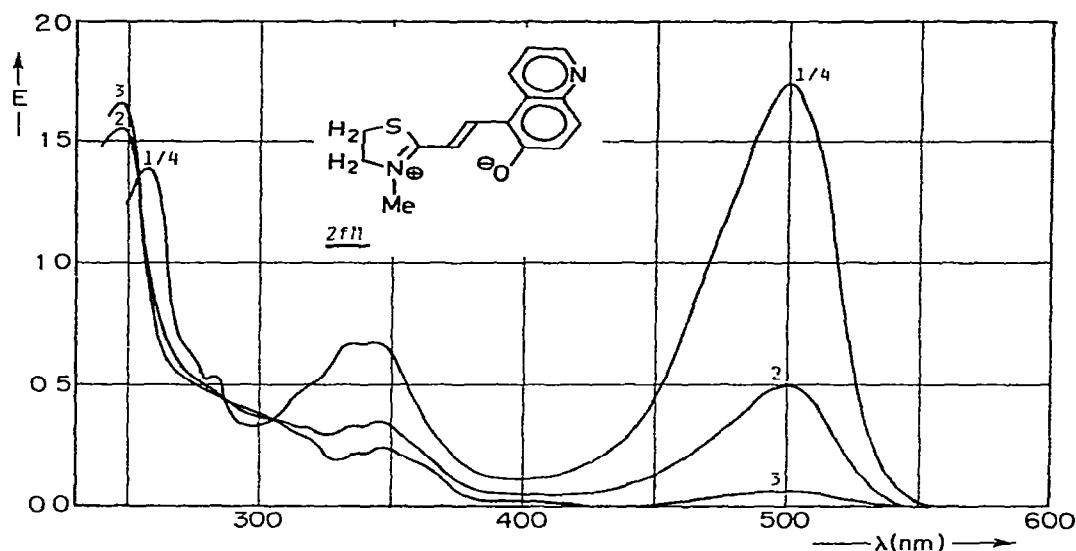


Abb. 7 UV/VIS-Spektren des Photobleichversuches an **2fM**, $1.02 \times 10^{-4} \text{ M}$ in Ethanol bei -60°C
 1. vor Bestrahlung, 2. nach 780 s Bestrahlung (500 nm) 3. nach 1500 s Bestrahlung (500 nm), 4. nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Wiederabkühlung auf -60°C

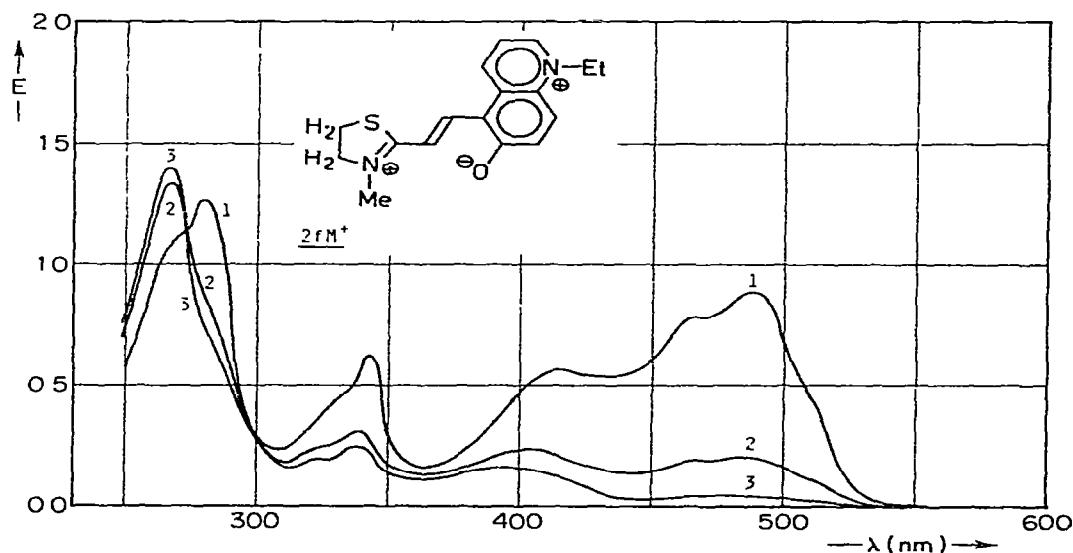


Abb. 8 UV/VIS-Spektren des Photobleichversuches an **2fM⁺**, $7.68 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Ethanol bei -160°C
 1. vor Bestrahlung 2. nach 180 s Bestrahlung (500 nm) 3. nach 600 s Bestrahlung (500 nm)

400 nm eine grössere Extinktion aufweist als das photochemisch erzeugte Produkt, ist es möglich, aus diesem das Merocyanin durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 400 nm etwa 55% zurückzugewinnen. Ein Teil der Verbindung wird dabei offenbar irreversibel zerstört, denn das Spektrum durchläuft die in anderen Fällen bei der Photobleichung feststellbaren isosbestischen Punkte nicht mehr.

Das Spiran-Paar **2bS** und **2bS⁺** besitzt eine zusätzliche Methylgruppe in 3-Stellung. Stuart-Briegleb- und Dreiding-Modelle zeigen, dass diese voluminöse Gruppe eine coplanare Lage der beiden Teilchromophore verhindert, so dass eine Stabilisierung der Merocyanin-Formen durch Konjugation der π -Elektronensysteme stark reduziert ist.

Analoge Verbindungen mit dem N-Alkyl-Chinolin-System anstelle des strukturverwandten N-Ethyl-chinoxalin-Teils liegen meist in der Merocyanin-Form^{7,8} vor. Es ist wenig wahrscheinlich, dass der Elektronensog des zusätzlichen Stickstoffs im Chinolin-System die Elektrophilie des Kohlenstoffes C₂ soweit erhöht, dass die Spiro-Form thermodynamisch stabiler würde als die Merocyanin-Form. Der Hauptgrund für die Stabilität der Spiro-Form und das Ausbleiben der Photochromie liegt im sterischen Effekt der Methylgruppe in 3-Stellung. Koelsch⁹ gab die gleiche Begründung für das unterschiedliche Verhalten von analog substituierten, potentiell thermochromen Spiropyranen.

Ein Vergleich der photochromen Eigenschaften der nichtionischen und ionischen Spirane zeigt nur geringe Unterschiede. Die kleineren photochemischen Umsätze der salzartigen Spirane können damit gedeutet werden, dass deren Absorptionsbanden im UV-Bereich bei Wellenlängen liegen, bei denen die in dieser Arbeit verwendeten Strahlungsquellen keine oder nur intensitätsschwache Emissionslinien haben; andererseits überlagern die kurzwelligen Banden der entstehenden Merocyanine jene der Spirane und dadurch tritt schon bei kleinen Merocyanin-Konzentrationen die photochemische Rückreaktion sehr stark in Erscheinung. Die langwelligen 'Farbstoffbanden' der photochemisch erzeugten Merocyanine weisen ähnlich geringfügige Verschiebungen innerhalb der Verbindungspaares auf wie die übrigen stabilen Merocyaninpaare (vgl. **2cS** und **2cS⁺**, Abb. 1 und 2).

Trotz der Tatsache, dass das Merocyanin **2cM** am Ort der Bestrahlung (365 nm) starker absorbiert als das Spiran **2cS**, tritt Photocolorierung auf. Dies ist dem Umstand zu verdanken, dass die Merocyanine im UV-Bereich geringere Quantenausbeuten ϕ haben als die Spirane.¹⁰ Das photostationäre Gleichgewicht wird eingestellt sein, wenn Gleichung (2) erfüllt ist.

$$K = \frac{[\text{Merocyanin}]}{[\text{Spiran}]} = \frac{\epsilon_{\text{SP}} \cdot \phi_{\text{SP} \rightarrow \text{MC}}}{\epsilon_{\text{MC}} \cdot \phi_{\text{MC} \rightarrow \text{SP}}} \quad (2)$$

Die geringe photochemische Colorierung von **2cS** bei der Bestrahlung mit

Licht von 365 nm Wellenlänge ist auf die stärkere Absorption des entstehenden Farbstoffs im Spektralbereich des Spirans zurückzuführen, wodurch das Verhältnis $\epsilon_{SP}/\epsilon_{MC}$ in Gleichung (2) klein wird und damit auch die Gleichgewichtskonstante K einen kleinen Wert erhält. Das Verhältnis der Quantenausbeuten ϕ_{SP}/ϕ_{MC} beträgt nach Heiligman-Rim *et al.*¹⁰ für das strukturverwandte Naphthopyran in Ethanol bei 365 nm 6·5. Der starke Photochromieeffekt bei der Bestrahlung in die intensive Bande bei 250 nm mit Licht von 353·7 nm Wellenlänge bestätigt die theoretische Voraussage, dass diese Bande ähnliche elektronische Verschiebungen im Pyranochinolin- π -System repräsentiert wie die langwelligste Bande des Spirans.

Sowohl bei **2cS** wie bei **2cS⁺** (Abb. 1 und 2) beobachtet man beim Vergleich der bei Raumtemperatur und bei -100°C aufgenommenen Spektren keine wesentliche Verschiebung der langwelligen Merocyanin-Banden. Wahrscheinlich wird der Temperatureffekt durch die gegenläufige negative Solvatochromie—das gestrichelte Spektrum ist in einem Wasser/Alkohlgemisch (1:1) aufgenommen—praktisch kompensiert.

Eine Besonderheit zeigt Verbindung **2dS/M** (Abb. 3). Weder der vor der Bestrahlung schon vorhandene Anteil an Merocyanin noch der durch Photocolorierung entstandene lässt sich photochemisch bleichen. Aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regel, nach der photochemisch verbotene Reaktionen thermisch leicht verlaufen sollten (oder umgekehrt), musste angenommen werden, dass die Energiebarriere für die Thermobleichung bei dieser Verbindung besonders niedrig ist, was das Experiment auch bestätigte. Dieses Phänomen kann wahrscheinlich damit gedeutet werden, dass das Merocyanin **2dM** im Grundzustand der unpolaren Grenzformel näher steht, weshalb die *cis-trans*-Isomerisierung thermisch leicht vorstatten geht, während der photochemisch angeregte Zustand der polaren Grenzformel näher liegt, wo die Isomerisierung durch den verstarkten Doppelbindungscharakter erschwert ist.

Mit Ausnahme von **2eM⁺** lassen sich alle hergestellten Merocyanine durch Bestrahlung mit geeignetem Licht vollständig ausbleichen. Kuhlt man **2dM⁺** bis auf -100°C ab, so entsteht eine neue Verbindung mit einer scharfen Bande bei 520 nm, die sich nicht mehr ausbleichen lässt (Abb. 4). Diese Verbindung ist wahrscheinlich ein Assoziat.

Die Frage, welche Struktur die durch Photobleichung erzeugten Produkte besitzen, kann anhand der in dieser Arbeit durchgeföhrten Experimente nicht schlüssig beantwortet werden. Es sind mehrere Möglichkeiten gegeben: photochemische, cyclisierende Dimerisierung, Photohydratisierung und/oder Ringschluss zum Spiropyran.

Die photochemische cyclisierende Dimerisierung wurde von Williams *et al.*¹¹ an 2-Styrylpyridinium-Salzen entdeckt. Die entstehenden Cyclobutanderivate erwiesen sich jedoch als photochemisch stabil, was diese Möglichkeit für die Merocyanine ausschließt. Zwischen der Photohydratisierung, wie sie von

McCall *et al.*¹² an 1,2-Di(1-methyl-4-pyridinium)äthylen-dijodid beobachtet wurde, und der Spiranbildung kann in dieser Arbeit nicht unterschieden werden, denn das UV/VIS-Spektrum der hydratisierten Form sollte sich nicht allzusehr vom Spiran unterscheiden.

Eine eindeutige Antwort auf diese Frage könnte nur eine NMR-spektroskopische Untersuchung des durch Photobleichung entstandenen Produktes geben, die jedoch wegen der dabei notwendigen tiefen Temperaturen technisch nicht durchführbar war. Gestützt auf die weitergehenden Untersuchungen von Heiligman-Rim¹⁰ und Chaude^{13 14} an anderen Merocyaninen darf jedoch als gesichert gelten, dass die Photobleichprodukte mit den Spiropyranen identisch sind.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.87.69) unterstützt.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

Smp. und Zers.-Temp wurden auf dem Kofler-Mikro-Heiztisch der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt und sind korrigiert. Die Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG, Basel, die Mikro-Wasserbestimmungen nach Karl Fischer in der Firma Ciba-Geigy AG ausgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten (Merck) und Polygram-Fertigplatten (Macherey-Nagel Co.) mit UV-Indikator verwendet. Zur säulenchromatographischen Reinigung einiger Substanzen diente Kieselgel 0·05–0·2 mm (Merck).

Für die Aufnahme der UV/VIS-Spektren bei Raumtemperatur stand ein Beckman DK-2-Gerät, für die tieftemperaturspektroskopischen Untersuchungen ein Spektralphotometer Unicam SP-800 zur Verfügung.

Wasserfreie Lösungsmittel wurden aus den handelsüblichen Lösungsmitteln durch Trocknung über Molekularsieb 30 pm oder 40 pm (Merck) hergestellt. Methanol wurde mit Magnesium nach¹⁵ absolutiert. Für die spektroskopischen Arbeiten wurden Lösungsmittel mit der Bezeichnung 'Uvasol' (Merck) und 'für UV-Spektroskopie' (Fluka AG, Buchs) verwendet.

5.1. 1-Ethyl-5-formyl-6-hydroxychinolinium-tetrafluoroborat (5).

2 g (11·6 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (4) werden in 100 ml trockenem 1,2-Dichlorethan durch gelindes Erwärmen gelöst, 2·9 g (15·4 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 50 ml trockenem 1,2-Dichlorethan zugetropft und das Gemisch bei RT. gerührt. Nach 30 Min. wird filtriert, mit trockenem 1,2-Dichlorethan gut gespült, mit Ether gewaschen und

getrocknet: 2·9 g (87%). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Aceton/Ether erhält man schwach gelbe Nadeln vom Smp. 216–220°C.

$C_{12}H_{12}BF_4NO_2$ (289·1) Ber. C 49·86, H 4·19, N 4·85%
Gef. C 49·78, H 4·24, N 4·90%

5.2. 9-Methyl-spiro[acridan-10,2'-pyrano[3,2-f]chinolin] (**2aS**).

In 25 ml absolutem Ethanol werden 173 mg (1 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 336 mg (1 mmol) 9,10-Dimethylacridinium-jodid gelöst. Die anfänglich dunkelgelbe Lösung farbt sich nach Zugabe von 4 Tropfen (c. 1 mmol) Piperidin augenblicklich blauviolett braun. Nach einstündigem Erhitzen zum Sieden wird stehengelassen und die zum Teil schon in der Siedehitze ausgefallenen braunen Kristalle abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 207 mg (57%). Nach Umkristallisation aus Dimethylformamid erhält man rosarote Kristalle vom Smp. 233°C. Das Produkt ist in Dioxan mit gelblicher Farbe und in Ethanol mit schwach blauer Farbe löslich, unlöslich in Wasser, Aceton und Methanol. In Dimethylformamid ist eine starke Thermochromie zu beobachten beim Siedepunkt des Lösungsmittels ist die Lösung tiefblau, bei RT gelblich.

$C_{25}H_{18}N_2O$ (362·4) Ber. C 82·84, H 5·01, N 7·73%
Gef. C 82·5, H 5·2, N 7·5%

5.3 8'-Ethyl-9-methyl-spiro[acridan-10,2'-pyrano[3,2-f]chinolinium-tetrafluoroborat] (**2aS**⁺).

300 mg (0·83 mmol) 9-Methyl-spiro[acridan-10,2'-pyrano[3,2-f]chinolin] (**2aS**) werden in 200 ml trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst, mit 170 mg (0·9 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 8·5 ml trockenem 1,2-Dichlorethan versetzt und 30 Min. bei RT geruhrt. Nach Eindampfen der grünlichen Lösung wird der Rückstand mit Chloroform auf einer Kieselgelsäule vom Ausgangsprodukt (von welchem 70 mg zurückgewonnen wurden) getrennt, anschließend mit 5 Vol % Methanol in Chloroform eluiert: 280 mg (90% des umgesetzten Ausgangsproduktes). Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether bei –20°C erhält man grüne Plättchen vom Smp. 155°C. Das Salz ist in Aceton, Methanol und Ethanol löslich.

$C_{27}H_{23}BF_4N_2O \cdot 0.25H_2O$ (482·8) Ber. C 67·11, H 4·87, N 5·79, H_2O 1·06%
Gef. C 66·93, H 4·75, N 5·94, H_2O 0·94%

5.4. 1-Ethyl-3-methyl-spiro[1,2-dihydrochinolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolin] (**2bS**).

524 mg (3·03 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 846 mg (3·1 mmol) 1-Ethyl-2,3-dimethylchinolinium-tetrafluoroborat werden in 50 ml absolutem Ethanol mit 14 Tropfen (c. 3·5 mmol) Piperidin 45 Min. zum

Sieden erhitzt. Nach Kühlung werden durch Zugabe von Wasser grünliche Nadeln ausgefällt. Umkristallisation aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch ergibt 540 mg (52.5%), Smp. 158–161°C. Das Spiran ist in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe löslich; bei Zugabe von verdünnter Natronlauge erhält man die blaue Farbe des Merocyanins.

$C_{22}H_{19}N_3O$ (341.4) Ber. C 77.39, H 5.61, N 12.31%
Gef. C 77.2, H 5.6, N 12.5%

5.5. 1,8'-*Diethyl-3-methyl-spiro[1,2-dihydrochinolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolinium-tetrafluoroborat]* (**2bS⁺**).

300 mg (0.88 mmol) 1-Ethyl-3-methyl-spiro[1,2-dihydrochinolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolin] (**2bS**) werden in 60 ml trockenem 1,2-Dichlorethan gelöst, 169 mg (0.89 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 5 ml 1,2-Dichlorethan zugegossen und 30 Min. geruhrt. Nach Eindampfen des Reaktionsgemisches wird der Rückstand mit Aceton angelost und mit Chloroform auf eine Kieselgelsäule aufgebracht. Mit 2 Vol. % Methanol in Chloroform können 20 mg Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden. Anschliessend wird mit steigendem Anteil an Chloroform das auf der Saule violettfarbene in Lösung grünliche Produkt eluiert. Nach 2maliger Wiederholung dieser Reinigung erhält man ein einheitliches Produkt, das in Aceton/Ether bei –20°C sehr langsam kristallisiert. Die goldgelben Kristalle schmelzen bei 165–168°C und sind in polaren Lösungsmitteln löslich.

$C_{24}H_{24}BF_4N_3O \cdot 1 \cdot 5H_2O$ (484.3) Ber. C 59.49, H 5.62, N 8.68, H_2O 5.9%
Gef. C 59.38, H 5.31, N 8.64, H_2O 0.5%

5.6. 1,3,3-*Trimethyl-spiro[indolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolin]* (**2cS**).

354.7 mg (2 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 367.8 mg (2.1 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin werden in 25 ml absolutem Methanol 1 Std. unter Rückfluss gekocht; anschliessend engt man so weit ein, dass schwach violette Kristalle ausfallen, die abfiltriert und aus Wasser/Methanol umkristallisiert werden. Die Ausbeute an grauen Kristallnadeln mit einem Smp. von 156–158°C beträgt 410 mg (62.5%). Das Produkt ist in Dioxan, Aceton, Ethylacetat, n-Butanol gut löslich, wenig löslich dagegen in Wasser und Petrolether.

$C_{22}H_{20}N_2O$ (328.4) Ber. C 80.45, H 6.14, N 8.53%
Gef. C 80.48, H 6.08, N 8.45%

5.7. 8'-*Ethyl-1,3,3-trimethyl-spiro[indolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolinium-tetrafluoroborat]* (**2cS⁺**).

294 mg (1.02 mmol) 1-Ethyl-5-formyl-6-hydroxychinolinium-tetrafluoroborat (**5**) und 194 mg (1.12 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin werden in

30 ml Methanol 1-5 Std. zum Sieden erhitzt, die erkaltete rote Lösung wird langsam mit Ether versetzt, durch Reiben Kristallisation erzeugt und nach einstündigem Stehenlassen das gelbe Produkt abfiltriert: 250 mg (56%). 2maliges Umkristallisieren aus Methanol/Ether ergibt ein gelbes Produkt vom Smp. 222-224°C. Es ist in Wasser und Dimethylformamid mit roter Farbe, in Dioxan, Methanol und Ethanol mit schwach rötlicher Farbe löslich

$C_{24}H_{25}BF_4N_2O$ (444.3) Ber. C 64.88, H 5.68, N 6.31%
Gef. C 64.50, H 5.74, N 6.16%

5.8 1,2-Dimethylbenz[c,d]indolum-tetrafluoroborat

In Anlehnung an.¹⁵ Eine nach dem üblichen Verfahren aus 1.5 g (62 mmol) Magnesium-Spanen und 8.75 g (62 mmol) Methyljodid in 43 ml trockenem Ether hergestellte Grignard-Lösung wird innert 30 Min in eine Lösung von 5.9 g (33.5 mmol) N-Methylnaphthostyryl in 100 ml trockenem Ether bei einer Temperatur von -5° bis 0°C unter starkem Rühren des ausfallenden gelben Niederschlags getropft. Nach 20 Min Weiterröhrens bei gleicher Temperatur wird langsam erwärmt und anschliessend 1 Std. zum Sieden erhitzt. Danach kuhlt man auf 10-20°C ab, lässt langsam eine Mischung aus 50 ml Wasser und 7 ml konz Salzsäure einfließen und filtriert den ausfallenden gelbgrünen Niederschlag ab. Die Rohausbeute an Jodid beträgt 6.15 g (62%). Das Rohprodukt wird in genugend kaltem Wasser gelöst und mit einer gesättigten Natriumtetrafluoroborat-Lösung ausgefällt. Nach Umkristallisation aus heißem Wasser erhält man grünliche Nadeln vom Smp. >350°C

$C_{11}H_{12}BF_4N$ (269.1) Ber. C 58.03, H 4.50, N 5.21%
Gef C 58.14, H 4.55, N 5.20%

5.9 5-[2-(1-Methylbenz[c,d]indol-2-yl)vinyl]-6-oxidochinolin-hydrofluoroborat (**2dM(H⁺)**).

In je 35 ml absolutem Ethanol werden 173 mg (1 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 270 mg (1 mmol) 1,2-Dimethylbenz[c,d]indolum-tetrafluoroborat heiß gelöst und vereinigt, wobei sich die grungelbe Lösung sofort tiefblau verfärbt. Es wird 1 Std. am Rückfluss gekocht, gekühlt und die schon in der Siedehitze ausgefallenen, fast schwarzen Kristalle werden abfiltriert. Nach 3maligem Waschen mit Methanol und Trocknen beträgt die Ausbeute 390 mg (92%) Smp. >350°C.

$C_{23}H_{17}BF_4N_2O \cdot 0.2H_2O$ (427.8) Ber C 64.57, H 4.01, N 6.55%
Gef C 64.53, H 4.11, N 6.20%

5.10 1-Methyl-spiro[benz[c,d]indolin-2,2'-pyrano[3,2-f]chinolin] (**2dS**).

Das Hydrofluoroborat (**2dM(H⁺)**) wird in Ethanol aufgeschlammt, mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt und die Base unter Zugabe von Wasser

ausgefällt. Nach 2maliger Umkristallisation aus Ethanol/Wasser erhält man blaue Nadeln mit Messingglanz vom Smp. 150–154°C, welche in Ethanol und Dioxan gut löslich sind.

$C_{23}H_{16}N_2O$ (336·4) Ber. C 82·11, H 4·80, N 8·33, O 4·76%
Gef. C 82·0, H 4·8, N 7·9, O 4·7%

5.11. 1-Ethyl-5-[2-(1-methylbenz[c,d]indol-2-ylo)vinyl]-6-oxidochinolinium-tetrafluoroborat (**2dM⁺**).

375 mg (1·4 mmol) 1,2-Dimethylbenz[c,d]indolium-tetrafluoroborat werden in 50 ml absolutem Ethanol mit 7 Tropfen (c. 1·75 mmol) Piperidin gelöst, 400 mg (1·38 mmol) 1-Ethyl-5-formyl-6-hydroxychinolinium-tetrafluoroborat (**5**) in 70 ml warmem absolutem Ethanol zugegossen und 20 Min. gekocht. Nach wenigen Minuten fällt ein schwärzlicher Niederschlag aus, der nach Abkühlung filtriert, 2mal mit absolutem Ethanol gut gewaschen und getrocknet wird. Das Produkt ist DC-rein (DC: Polyamid, Methanol), Smp. >350°C unter Zersetzung, in allen üblichen polaren Lösungsmitteln höchstens mässig löslich, in den unpolaren unlöslich

$C_{25}H_{21}BF_4N_2O \cdot 1H_2O$ (470·3) Ber. C 63·84, H 4·93, N 5·96, H_2O 4·00%
Gef. C 64·10, H 4·83, N 6·17, H_2O 2·81%

5.12. 5-[2-(3-Methylbenzthiazol-2-ylo)vinyl]-6-oxidochinolin (**2eM**).

520 mg (3 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 462 mg (3·02 mmol) 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin werden in 100 ml absolutem Ethanol 2 Std unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung werden die ausfallenden roten Kristalle filtriert und getrocknet. 660 mg (69%) Rohausbeute werden in Chloroform aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule gebracht Elution mit wachsendem Anteil an Ethanol in Chloroform. Nach Eindampfen des Eluates wird der Rückstand in heißem Ethanol gelöst, filtriert, dann wird bis zur Trübung Wasser zugegeben und nach Abkühlung die feinen Nadeln filtriert und getrocknet. Das reine, hygrokopische Produkt schmilzt bei 242°C, ist in Wasser und Cyclohexan unlöslich, gut löslich in verdünnter Säure, Methanol, Dioxan, Butanol, Chloroform mit violettblauem roter Farbe.

$C_{19}H_{14}N_2OS \cdot 1H_2O$ Ber. C 67·83, H 4·80, N 8·33, H_2O 5·65%
(336 4) Gef. C 67·95, H 4·2, N 8·25, S 9·8, H_2O 3·25%

5.13. 1-Ethyl-5-[2-(3-methylbenzthiazol-2-ylo)vinyl]-6-oxidochinolinium-tetrafluoroborat (**2eM⁺**).

580 mg (2 mmol) 1-Ethyl-5-formyl-6-hydroxychinolinium-tetrafluoroborat (**5**) und 310 mg (2·03 mmol) 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin werden in je 50 ml absolutem Ethanol heiß gelöst, vereinigt und 75 Min. gekocht. Der

schon in der Siedehitze ausfallende rote Niederschlag wird nach Abkühlung filtriert und getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 660 mg (76%). Auf einer Kieselgelsäule wird das mit Aceton aufgebrachte Rohprodukt mit Methanol von einer gelben Verunreinigung befreit, anschliessend mit einem Gemisch von Methanol/konz. Tetrafluoroborsäure 1000:1 eluiert. Nach 2maligem Umkristallisieren des eingedampften Eluates aus Ethanol bleiben rote Nadeln vom Smp. 223–225°C zurück.

$C_{21}H_{19}BF_4N_2OS \cdot 1 \cdot 25H_2O$ Ber. C 55·17, H 4·71, N 6·13, H_2O 5·20%
(456·8) Gef. C 55·0, H 4·25, N 6·3, H_2O 4·3%

5.14 5-[2-(3-Methylthiazolin-2-yl)vinyl]-6-oxidochinolin (2fM)

180 mg (1·04 mmol) 6-Hydroxychinolin-5-carbaldehyd (**4**) und 314 mg (1·09 mmol) 2,3-Dimethylthiazolinium-tolylsulfonat werden in 5 ml absolutem Ethanol heiß gelöst und unter Stickstoff-Atmosphäre mit 5 Tropfen (c. 1·25 mmol) Piperidin versetzt. Die sofort rot werdende Lösung wird 10 Min. am Rückfluss gekocht, das Reaktionsgemisch mit Wasser aufgenommen, die wässrige Phase mit Ether vom Ethanol befreit, wobei das Produkt in Form rotlicher Nadeln auskristallisiert 120 mg (42·6%), Smp. 183°C. Das Produkt löst sich in Ethanol mit orangeroter, in Aceton mit blaustrichig roter Farbe.

$C_{15}H_{14}N_2OS$ (270·4) Ber. C 66·63, H 5·22, N 10·37, O 5·92, S 11·86%
Gef C 66·6, H 5·0, N 10·2, O 6·3, S 12·2%

5.15 2,3-Dimethylthiazolinium-tetrafluoroborat

5 g (49·5 mmol) 2-Methyl- Δ^2 -Thiazolin werden in 10 ml Nitromethan gelöst, 10 g (68 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat, gelöst in 50 ml Nitromethan, zugetropft, die sich erwärmende Lösung wird einige Min. geruhrt. Nach Eindampfen und Umkristallisieren des halbkristallinen Rückstandes aus absolutem Ethanol werden farblose Nadeln abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet 7·8 g (78%), Smp. 178–180°C.

$C_8H_{10}BF_4NS$ (203·0) Ber. C 29·58, H 4·97, N 6·90, S 15·80%
Gef C 29·56, H 5·05, N 6·79, S 15·80%

5.16. 1-Ethyl-5-[2-(3-methylthiazolin-2-yl)vinyl]-6-oxidochinolinium-tetrafluoroborat (2fM⁺)

580 mg (2 mmol) 1-Ethyl-5-formyl-6-hydroxychinolinium-tetrafluoroborat (**5**) und 420 mg (2·08 mmol) 2,3-Dimethylthiazolinium-tetrafluoroborat werden in 20 ml Methanol gelöst, mit 8 Tropfen (c. 2 mmol) Piperidin versetzt und 15 Min. gekocht. Nach Eiskühlung und Reiben entsteht ein dicker Kristallbrei, der filtriert, mit einem Aceton/Ether-Gemisch im Volumenverhältnis 1·3 gewaschen und getrocknet wird. Die rohe Ausbeute von 680 mg (88%) wird

aus 10 ml Methanol umkristallisiert, wobei 515 mg (67%) reines Produkt vom Smp. 190–192°C zurückbleiben. Die Verbindung ist in Ethanol, Methanol, Aceton und Wasser mit orangeroter Farbe löslich.

$C_{17}H_{19}BF_4N_2OS$ (386·2) Ber. C 52·87, H 4·96, N 7·26, F 19·68%
Gef. C 52·83, H 5·11, N 7·26, F 19·95%

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 G H BROWN, *Photochromism*, Vol III, New York, London, Wiley-Interscience (1971)
- 2 L G S BROOKER, A L SKLAR, H W J CRESSMAN, G. H KEYES, L A SMITH, R H SPRAGUE, E VAN LARE, G VAN ZANDT, F L WHITE und W E WILLIAMS, *J Amer chem Soc* **67**, 1875 (1945).
- 3 R WIZINGER und H WENNING *Helv Chim Acta* **23**, 247 (1940)
- 4 R NAEF, *Synthese und chromotrope Eigenschaften einiger Spiropyrano(2H)[3.2-f]chinoline und 8-Ethyl-spiropyrano(2H)-[3.2-f]chinolinium-fluoroborate*, Dissertation, Universität Basel (1973)
- 5 W. LIPTAY, *Die Lösungsmittel-Abhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen, Optische Anregung organischer Systeme*, 2 Internationales Farbensymposium, Weinheim, Verlag Chemie (1966)
- 6 Y HIRSHBERG und E FISCHER, *J Chem Soc* **4553**, 297 (1954), *ibid* **5268**, 3129 (1954), R HEILIGMAN-RIM, Y HIRSHBERG und E FISCHER, *J. Chem Soc* **29**, 156 (1961), R HEILIGMAN-RIM, Y HIRSHBERG und E FISCHER, *J Phys Chem* **66**, 2465 (1962), *ibid* 2470 (1962)
- 7 R HEILIGMAN-RIM Y HIRSHBERG und E FISCHER, *J Phys Chem* **66**, 2465 (1962).
- 8 A KELLER, *Synthese und thermoreversible Photobleichung modifizierter Styrolfarbstoffe*, Dissertation, Universität Basel (1972)
9. C F KOELSCH, *J Org Chem* **16**, 1362 (1951)
- 10 R. HEILIGMAN-RIM, Y HIRSHBERG und E FISCHER, *J Phys Chem* **66**, 2470 (1962)
- 11 J L R WILLIAMS, J M CARLSON, R E ADEL und G A REYNOLDS, *Canad J Chem* **43**, 1345 (1965)
- 12 M T McCALL und D G WHITTEN, *J Amer chem Soc* **91**, 5681 (1969)
- 13 O. CHAUDE, *Cahiers Phys* **51**, 19 (1954)
- 14 O CHAUDE, *Cahiers Phys* **52**, 39 (1954)
- 15 N BIERRUM und L ZECHMEISTER, *Chem Ber* **56**, 897 (1923)