

132. Halochrome Molekeln

2. Mitteilung [1]

Synthese und acidobasisches Verhalten substituierter 6,6-Diphenyl-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indole

von Sigmund Gunzenhauser und Heinz Balli¹⁾

Institut für Farbenchemie der Universität, St.-Johanns-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

(29.IV.80)

Halochromic Molecules. Synthesis and Acidobasic Behaviour of Substituted 6,6-Diphenyl-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indoles

Summary

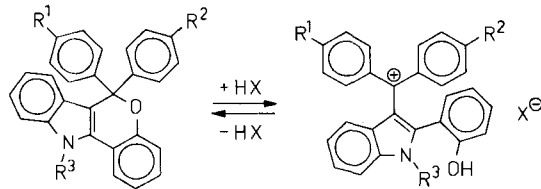
Substituted 6,6-diphenyl-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indoles are forming with acid ring-opened, intensely coloured diphenyl-indol-3-yl-carbenium salts. The preparation of these products is described and the UV/VIS.-spectra are discussed. An investigation of the halochromic properties is made by spectrophotometric determination of ϵ_{pH^*} - and $\epsilon_{\text{H}_0^*}$ -curves in buffered methanol/water solutions. $\text{p}K^*$ - and $\text{p}K_0^*$ -values respectively are calculated and the suitability of substituted 6*H*-chromeno[4,3-*b*]indoles as chromogens in self-duplicating stationery is discussed.

1. Einleitung und Problemstellung. - Die Verwendung halochromer Verbindungen in chemischen Durchschreibesystemen hat das Interesse an dieser Substanzklasse wieder geweckt und zu einer grossen Zahl von Patenten geführt. Dabei werden wegen ihrer Farbstärke und leichten Zugänglichkeit oft die Chromogene von kationischen Farbstoffen angewandt, wobei der Farbstoff sehr oft nach der Protonierung unter Ringspaltung entsteht. Ein typischer Vertreter dieser Klasse ist Kristallviolettlacton [2]; das acido-basische Verhalten solcher Verbindungen wurde schon von *Schwarzenbach & Hagger* [3] untersucht. An Stelle der Lactongruppe bietet sich unter vielen anderen Strukturelementen die Ätherbrücke an; genauere Messungen am halochromen 2,2-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2*H*-naphtho[1,8-*bc*]furan wurden von *Egger* [4] vorgenommen. In der vorliegenden Mitteilung wird die Synthese der in *Schema 1* angegebenen Verbindungen **1-24** [5] [6], beschrieben und deren ϵ_{pH} -Profile angegeben; dabei dienen die Verbindungen **12-22** als Referenzpräparate zur Abklärung der meist komplexen Gleichgewichtssysteme. Substituierte Diaryl-indol-3-yl-methanfarbstoffe sind bereits

¹⁾ Korrespondenz-Autor.

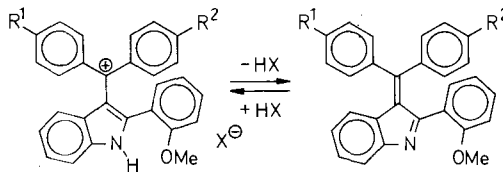
in der Literatur [7] [8] beschrieben; durch Einbau eines 2-Hydroxyphenyl-Substituenten in den Indolyl-Teil werden nach dem Ringschluss 2*H*-Chromeno-[4,3-*b*]indole erhalten (s. *Schema 1*), die als Chromogene in chemischen Durchschreibesystemen verwendet werden können [5].

Schema 1a



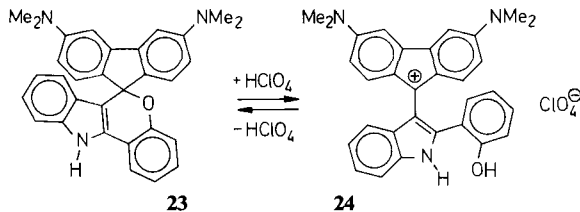
	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³	X
1	NMe ₂	NMe ₂	H	10	NMe ₂	NMe ₂	H	ClO ₄
2	NMe ₂	NMe ₂	Me	11	NMe ₂	NMe ₂	Me	ClO ₄
3	NMe ₂	OMe	H					
4	NMe ₂	H	H					
5	NMe ₂	NMe ₃ [⊕] ClO ₄ [⊖]	H					
6	OMe	OMe	H					
7	OMe	NMe ₃ [⊕] ClO ₄ [⊖]	H					
8	OMe	H	H					
9	H	H	H					

Schema 1b



	R ¹	R ²	X		R ¹	R ²
12	NMe ₂	NMe ₂	ClO ₄	15	NMe ₂	NMe ₂
13	NMe ₂	OMe	ClO ₄	16	NMe ₂	OMe
14	NMe ₂	H	ClO ₄	17	NMe ₂	H
				18	NMe ₂	NMe ₃ [⊕] ClO ₄ [⊖]
				19	OMe	OMe
				20	OMe	H
				21	OMe	NMe ₃ [⊕] ClO ₄ [⊖]
				22	H	H

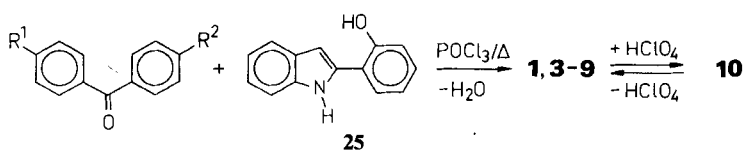
Schema 1c



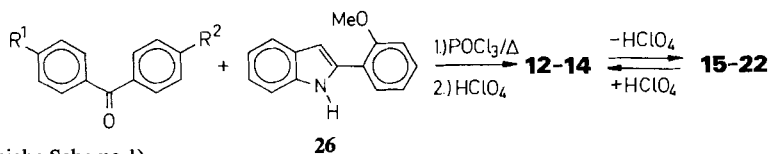
2. Synthesen. - Der synthetische Zugang zu 6,6-disubstituierten 2*H*-Chromeno[4,3-*b*]indolen bzw. substituierten Diaryl-indol-3-yl-methanfarbstoffen ist in *Schema 2* skizziert: 2-(2-Hydroxyphenyl)indol (**25**) und 2-(2-Methoxyphenyl)indol (**26**) sind aus den 2-Hydroxy- und 2-Methoxy-acetophenonphenylhydrazonen durch Cyclisierung in Polyphosphorsäure in guten Ausbeuten zugänglich [9] [10]; 4-(4-Dimethylaminobenzoyl)phenyltrimethylammoniumtetrafluoroborat (**27**) und 4-(4-Methoxybenzoyl)phenyltrimethylammoniumtetrafluoroborat (**28**) wurden durch Umsatz von 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon bzw. 4-Dimethylamino-4'-methoxybenzophenon mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat erhalten und nur partiell gereinigt weiterverwendet (analysiert wurden die besser kristallisierenden Hexafluorophosphate **29** und **30**); die übrigen Benzophenonderivate sind käuflich oder nach Literaturangaben hergestellt worden; durch Umsetzung der genannten aromatischen Ketone mit den Indolderivaten **25** und **26** mittels Phosphoroxytrichlorid wurden schliesslich die Verbindungen **1-24** erhalten. Zur Herstellung von **23** aus 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-on [11] und **25** eignete sich ein Äthanol/Salzsäure-Gemisch besser als Phosphoroxytrichlorid. Nur die stark donor-substituierten Carbeniumsalze **10-14** und **24** konnten isoliert werden; die restlichen Verbindungen wurden als 2*H*-Chromeno[4,3-*b*]indole (**1-9**) oder als Merocyanine (**15-22**) erhalten.

1-Methyl-2-(2-hydroxyphenyl)indol konnte nach [9] nur in äusserst geringer Ausbeute erhalten werden; zur Herstellung der als UV.-Referenzpräparate [12] benötigten **2** [6] bzw. **11** wurde deshalb **1** im Zweiphasensystem Toluol/wässrige KOH-Lösung mit Dimethylsulfat in guter Ausbeute methyliert. Ein Zusatz von Phasentransferkatalysatoren brachte keine Ausbeuteverbesserung.

Schema 2



(R^1 und R^2 siehe Schema 1)



(R^1 und R^2 siehe Schema 1)

3. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. - Die Spektren wurden aus Gründen der Löslichkeit und zu Vergleichszwecken in DMSO-d_6 aufgenommen. Ihre Komplexität im aromatischen Bereich lässt mit einfachen Hilfsmitteln nur eine Teilinterpretation zu.

Gut erkennbar sind vier Hauptlinien der $AA'XX'$ -Systeme *p*-substituierter Phenylreste. Diese vier Linien wurden deshalb tabellarisch nach steigender Frequenz aufgeführt, wobei die zwei diamagnetischer auftretenden Linien den orthoständigen Protonen zum stärkeren Donor zugeordnet wurden. Ebenfalls erkennbar sind die Signale der Methylsubstituenten, die ohne Schwierigkeit durch Vergleich der Spektren oder mit Hilfe von Reaktantspektren interpretiert werden können.

Die Interpretation der Spektren von **10** und **11** wurde dadurch erschwert, dass die Basizität des Lösungsmittels partielle Deprotonierung der OH-Gruppe unter Ringschluss zu **1** bzw. **2** erwirkt und in der Messlösung ein Gemisch zweier Spezies vorlag. Zugabe von Trifluoressigsäure genügte nicht zur Bildung der reinen Carbeniumform. Die Zuordnung erfolgte deshalb durch Vergleich mit den Spektren der reinen Form von **1**, **2** und **12**.

Für die Verbindungen **15-22** wurde ein Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-Form erwartet und tatsächlich beobachtet. Die Zuordnung der Substituentensignale zu den beiden (*E*)- und (*Z*)-Isomeren, sowie die thermische und lösungsmittelabhängige Umwandlung der beiden Isomeren dieser Verbindungen wird in einer späteren Mitteilung [13] erfolgen.

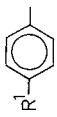
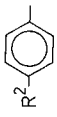
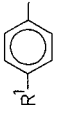
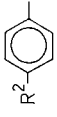
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** sind die Singulettsignale der Dimethylamino-gruppen und des Indol-NH leicht zuzuordnen. Im Multiplett der aromatischen Protonen sind die intensivsten Linien des symmetrischen Fluorenteils, dessen Protonen ein Dreispin-System bilden, gut erkennbar. Als Modell wurde das Spektrum des 3,6-Bis(dimethylamino)-fluoren-9-on herangezogen, dessen Protonen das gleiche Aufspaltungsbild zeigen, ausser dass H-C(1) und H-C(8) wegen der Anisotropie der Carbonylgruppe tieffeldverschoben sind; die übrigen Signale weisen keine wesentlichen Verschiebungen gegenüber jenen von **23** auf.

Wie bei **10** und **11** liegt in DMSO- d_6 das Gleichgewicht $\mathbf{23} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mathbf{24}$ auf der linken Seite (4:1), sodass die Linien der Fluorenyliumprotonen wegen des Überwiegens der ringgeschlossenen Chromen-Verbindung nicht herausgelesen werden konnten. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 1* aufgeführt.

4. UV./VIS.-spektroskopische Untersuchungen. - Die Verbindungen **1-9** und **23** zeigen im VIS.-Bereich keine Absorption. Ihre Eignung als Chromogene in der Durchschreibetechnik beruht auf der Bildung der intensiv gefärbten Carbeniumsalze bei Kontakt mit Säuren [5]. Die UV./VIS.-Spektren der Triarylmethanfarbstoffe wurden schon umfassend untersucht [14-20].

Die propellerartig verdrillten Triarylcarbeniumionen [21-23] weisen im UV./VIS.-Spektrum zwei senkrecht zueinander polarisierte Banden auf [24-26], was mit den Ergebnissen einer quantenchemischen Rechnung übereinstimmt [27] [28]. Im Falle der Kristallviolett-molekel sind diese Übergänge entartet und es erscheint nur eine Absorptionsbande. Entsprechende PPP-Rechnungen wurden am substituierten Diaryl-indol-3-yl-carbenium-System durchgeführt [29]. Unter der Annahme einer gleichmässig um 30° propellerartig verdrillten Struktur erwartet man im VIS.-Bereich zwei praktisch senkrecht ($89,5^\circ$) zueinander polarisierte Übergänge, wobei die längerwellige Bande (1. Übergang) einer nur zu 88% reinen Anregung vom NHOMO in das LUMO, die kürzerwellige (2. Übergang) einer zu 92% reinen HOMO-LUMO-Anregung zugeordnet werden muss. Die beiden

Tabelle 1. 90-MHz-¹H-NMR.-Daten der Verbindungen 1-14 und 23 (+ 24) in DMSO-d₆

R ¹	R ²	R ³	X' A' 	X' A' 	R ¹	R ²	R ³	X' A' 	X' A' 	R ⁴	
			XX' AA' XX' AA'	XX' AA' XX' AA'				XX' AA' XX' AA'	XX' AA' XX' AA'		
1	NMe ₂ 2,85/s	NMe ₂ 2,85/s	H 11,71/s	6,55 7,01 6,65 7,11	6,55 7,01 6,65 7,11	NMe ₂ 3,14/s	NMe ₂ 3,14/s	H 12,78/s	6,73 7,29 6,84 7,40	6,73 7,29 6,84 7,40	H 9,89/s
2	NMe ₂ 2,85/s	NMe ₂ 2,85/s	Me 4,06/s	6,54 6,97 6,64 7,07	6,54 6,97 6,64 7,07	NMe 3,15/s	NMe ₂ 3,15/s	Me 3,76/s			H 10,13/s
3	NMe ₂ 2,85/s	OMe 3,71/s	H 11,78/s	6,57 7,04 6,67 7,14	6,80 7,15 6,90 7,25	NMe ₂ 3,16/s	NMe ₂ 3,16/s	H 12,77/s	6,75 7,28 6,85 7,38	6,75 7,28 6,85 7,38	Me 3,55/s
4	NMe ₂ 2,86/s	H -	H 11,80/s	6,57 6,99 6,67 7,09	7,30/s (Phenyl)	NMe ₂ 3,26/s	OMe 3,87/s	H 13,24/s	6,82 7,31 6,91 7,40	6,82 7,31 6,91 7,40	Me 3,57/s
5	NMe ₂ 2,88/s	NMe ₂ ^β 3,55/s	H 11,89/s	6,59 6,97 6,69 7,07	7,85 7,46 7,95 7,56	NMe ₂ 3,27/s	H -	H 13,31/s	6,81 7,35 6,91 7,45	6,81 7,35 6,91 7,45	Me 3,60/s
6	OMe 3,72/s	OMe 3,72/s	H 11,83/s	6,81 7,13 6,91 7,23	6,81 7,13 6,91 7,23	R ¹	R ²	R ³			
7	OMe 3,75/s	NMe ₂ ^β 3,56/s	H 11,95/s	6,86 7,11 6,96 7,21	7,87 7,46 7,97 7,56						
8	OMe 3,72/s	H -	H 11,85/s	6,82 7,13 6,92 7,23	7,30/s (Phenyl)	NMe ₂ 2,98/s	NMe ₂ 2,98/s	H 11,72/s	H-C(4) 7,26 + H-C(5) 7,29	H-C(1) 6,91 + H-C(8) 7,01	H-C(2) 6,39/6,42 + H-C(7) 6,49/6,52
9	H -	H -	H 11,89/s	7,31/s (10 H, 2 Phenyl)		NMe ₂ (3,25/s)	NMe ₂ (3,25/s)	H (12,76/s)			

Übergänge sind gemischt. Die bei den Anregungen auftretenden Ladungsdichtedifferenzen sind in *Figur 1* durch die Grösse der Kreise symbolisiert; zusätzlich eingezeichnet sind die Vektoren des Übergangsmomentes und die Änderung der Bindungsordnung der drei *meso*-C-Bindungen.

Es wird deutlich, dass bei der ersten Anregung die Ladung hauptsächlich vom Indolyl-Rest, bei der zweiten aber von den Orbitalen der *p-N*-substituierten Phenylringe auf das zentrale C-Atom verschoben wird. Bei stärkerer Verdrillung des Indol-3-yl-Restes (50°) ergibt die Rechnung eine stärker bathochrome Verschiebung des 1. Übergangs, während die 2. Bande praktisch am gleichen Ort bleibt. Dabei werden die zwei Übergänge stärker gemischt. Bei Bis(4-dimethylaminophenyl)-(2,4-dimethyl-indol-3-yl)carbeniumperchlorat (**32**) [30] sollte durch die sterische Wirkung der 4-Methylgruppe der Indolylrest stärker herausgedreht sein als bei Bis(4-dimethylaminophenyl)-(2-methyl-indol-3-yl)carbeniumperchlorat (**31**) [30]. Die UV./VIS.-Messungen bestätigen aber die Rechnung nicht: Es wurde Bathochromie der kurzwelligen Absorption beobachtet (s. *Tab. 2*). Diese Diskrepanz ist eventuell darauf zurückzuführen, dass das System sterischen Zwängen auch durch stärkere Verdrillung eines Phenyl- anstelle des Indolyl-Substituenten ausweichen kann.

Bei den symmetrischen Bis(4-dimethylaminophenyl)-substituierten Verbindungen liegen beide VIS.-Banden sehr nahe beieinander und es erscheint nur eine

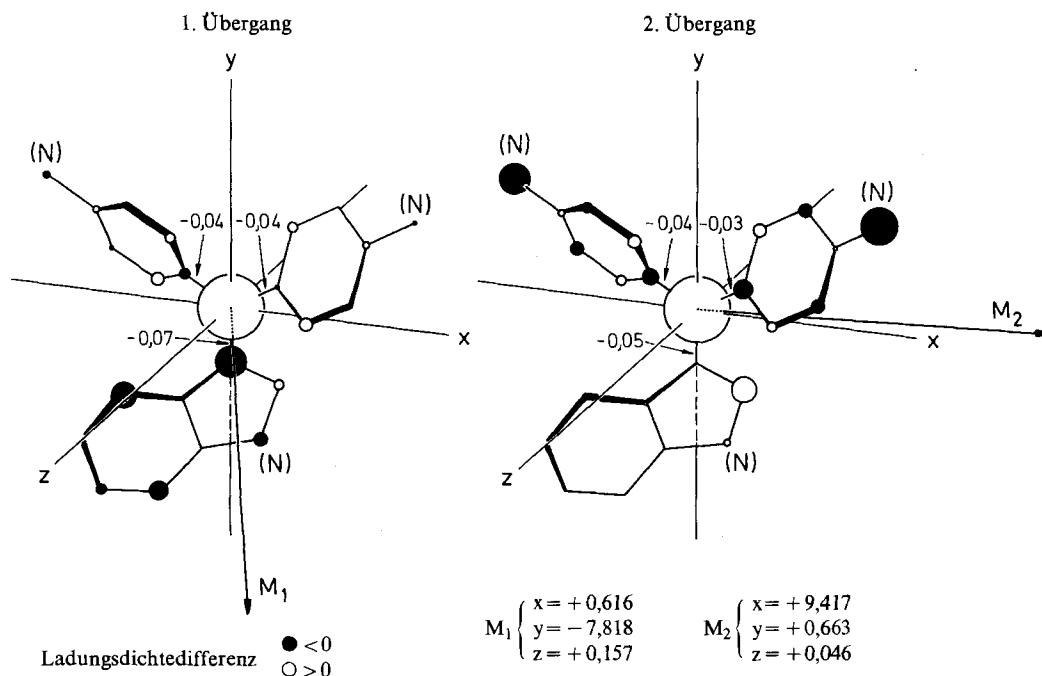


Fig. 1. Ladungsdichtedifferenzen für den $S_0 \rightarrow S_1$ - und $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang im Diaryl-indol-3-yl-carbenium-System (zusätzlich eingezeichnet sind die Vektoren der Übergangsmomente)

Absorption mit einer Schulter im kurzwelligen Teil des Spektrums. Dass es sich hier nicht um eine Assoziatbande - wie im Falle des Kristallvioletts [31] - handelt, wurde mit Hilfe des *Lambert-Beerschen* Gesetzes gezeigt, wo in einem Konzentrationsbereich von $9,4 \cdot 10^{-4}$ - $6,7 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³ keine Abweichungen auftreten. Bei der Auswertung wurden solche stark überlappende Banden dekonvolviert.

Die Verbindung **24** weist erwartungsgemäss eine ins nahe IR.-Gebiet verschobene Absorption auf. Dies wurde schon bei fluorensubstituierten Farbstoffen beobachtet [32] und auch MO-theoretisch untersucht [33].

Alle Spektren wurden in 64proz. methanolisch wässrigen Pufferlösungen - eventuell 64proz. Methanol/36proz. wässrige Schwefelsäure - aufgenommen [34] [35]. Der pH* wurde so gewählt, dass die Absorption auch bei glockenförmigen ϵ_{pH^*} -Profilen (vgl. 4.2.1) ein Maximum erreichte, wobei in solchen Fällen oft die theoretisch mögliche Absorption für 100proz. Carbeniumsalz nicht erreicht wird (vgl. [12]). Die Methode der pH*-Messung wird in 4.2 beschrieben. In *Tabelle 2* sind die gefundenen Messwerte, geordnet nach abnehmender Donorsubstitution, zusammengestellt.

Wegen der gegenseitigen Vermischung der beiden Übergänge ist eine qualitative Voraussage der spektralen Änderung durch Substituentenvariation schwierig,

Tabelle 2. UV./VIS.-Messdaten der substituierten Diaryl-indol-3-yl-carbenium-Salze in 64proz. Methanol/Wasser (gepuffert) bei 25° (pH), bzw. 64proz. Methanol/36proz. wässrige Schwefelsäure (H⁺). (Sich stark überlappende Banden sind teilweise dekonvolviert; Diaryl-indol-3-yl-carbenium-Salze, die nicht in Substanz isoliert wurden, tragen die Nummer der konjugaten Base gefolgt von einem H⁺)*

Nr.	pH* bzw. H ⁺	λ_1 (log ϵ_1)	λ_2 (log ϵ_2)
31 [30]	6,20	582 (4,79)	530 (4,66)
32 [30]	7,44	584 (4,75)	541 (4,73)
2/11	1,75	589 (4,92)	nicht dekonvolviert
1/10	3,74	590 (4,65)	551 (4,62)
12	5,15	593 (4,74)	554 (4,64)
3H⁺	1,47	585 (4,33)	459 (3,94)
13	6,29	585 (4,62)	461 (4,25)
4H⁺	1,25	597 (3,63)	415 (3,07)
14	2,40	595 (4,58)	418 (4,03)
5H⁺	(4M HCl)	~ 613 (praktisch keine Ringöffnung)	
18H⁺	5,25	607 (4,53)	407 (3,96)
6H⁺	- 2,0	527 (4,22)	435 (4,44)
19H⁺	1,27	526 (4,22)	437 (4,44)
8H⁺	- 3,5	515 (4,14)	398 (4,12)
20H⁺	2,25	516 (4,14)	397 (4,11)
7H⁺		(keine Ringöffnung)	
21H⁺	0,00	513 (4,15)	384 (4,01)
9H⁺	- 4,5	457 (4,07)	~ 370 (3,89)
22H⁺	0,06	455 (4,03)	364 (3,86)
23/24	3,18	879 (3,98)	619 (4,23)
		812S (3,92)	475 (3,81)
			446S (3,70)

doch sollte gemäss *Figur 1* vor allem der zweite Übergang durch Änderung der Donorsubstituenten in den beiden Phenylresten stark beeinflusst werden. Dies wird bestätigt durch λ_2 in der Reihe **12** (554 nm), **13** (461 nm), **14** (418 nm) und **18H[⊕]** (407 nm) bzw. **10** (551 nm), **3H[⊕]** (459 nm), **4H[⊕]** (415 nm).

Die Verbindungen **12**, **13**, **14** sowie **31** und **32** werden in stärker saurem Gebiet an einer Dimethylaminogruppe protoniert; dabei wird λ_2 stark hypsochrom und λ_1 schwach bathochrom verschoben. Das Spektrum von **12H[⊕]** (607: 4,57, 406: 4,01) ist praktisch identisch mit jenem von **18H[⊕]** (*Tab. 2*), analog zu den Beobachtungen am Kristallviolett [36] und seinen Methylderivaten [37].

Die Verbindungen ohne 2-(2-Hydroxyphenyl)-indol-3-yl-Gruppe werden bei Erhöhung der Basenkonzentration, da kein Ringschluss möglich ist, am Indolteil deprotoniert und bilden die rot bis braun gefärbten Merocyanine **15-22**, die in Substanz isoliert wurden. *Figur 2* zeigt die Spektren der protonierten/deprotonierten Form am Beispiel des Gleichgewichts **12H[⊕]** \rightleftharpoons **12** \rightleftharpoons **15**.

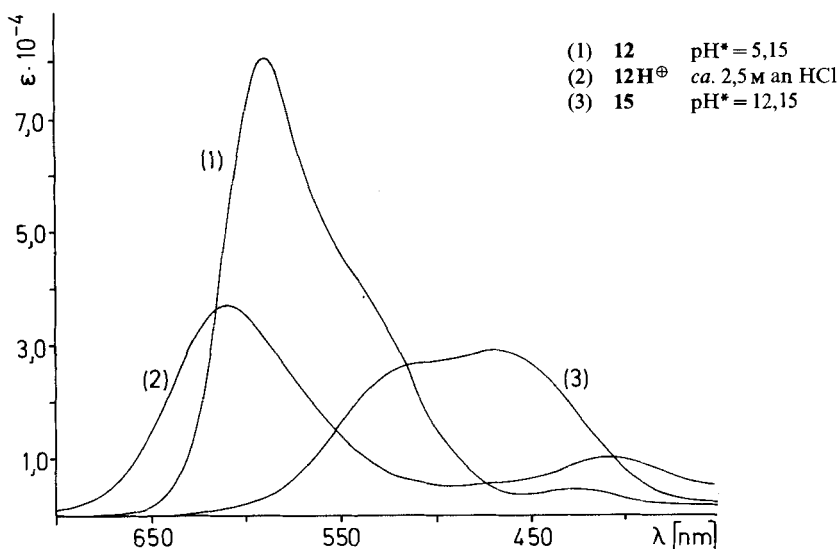


Fig. 2. pH*-Abhängigkeit des UV./VIS.-Spektrums von **12** in 64proz. Methanol/Wasser

Tabelle 3. UV./VIS.-Daten der substituierten Diaryl-indol-3-ylidenmethane **15-22** in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° (gepuffert)

Nr.	pH*	λ_{max} (log ϵ)	λ_{max} (log ϵ)
15	12,58	512 (4,43)	478 (4,45)
16	12,77	498 (4,27)	395 (4,09)
17	10,45	503 (4,23)	374 (3,83)
18	10,37	508 (4,03)	367 (3,63)
19	8,53	425 (4,15)	353 (4,02)
20	10,44	411 (4,04)	334 S (3,78)
21	12,28	407 (3,36)	
22	12,76	384 (3,89)	

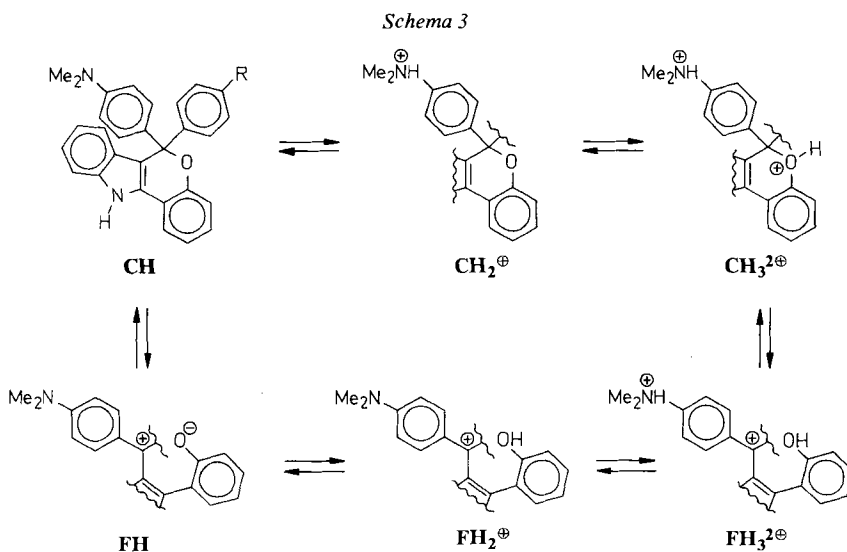
326 S (3,98)

Die Spektren von **15-22** wurden in 64proz. Methanol/Wasser aufgenommen und die Messdaten in *Tabelle 3* zusammengestellt.

4.2. Acido-basisches Verhalten (Halochromie). - Alle Verbindungen ausser **5** und **7** zeigen in alkoholisch-wässriger Lösung stark pH-abhängige VIS.-Spektren (vgl. z. B. *Fig. 2*). Die gemessenen pH-Werte wurden nach (1) [38] mit $\delta = 0,15$ [39] korrigiert.

$$\text{pH}^* = \text{pH}_{\text{gemessen}} - \delta \quad (1)$$

4.2.1. Glockenförmige ϵ_{pH} -Profile. Die farblosen Verbindungen **1-4** und **23** besitzen mehrere protonierbare Stellen. Die Chromeno[4,3-*b*]indole (CH) stehen mit den farbigen, zwitterionischen, substituierten 2-(3-Diphenylcarbenio-2-indolyl)-phenolaten (FH) (s. *Schema 3*) in einem Tautomeriegleichgewicht, das stark auf der Seite von CH liegt. Durch Protonierung der Phenolatgruppe wird die farbige Carbeniumverbindung (FH_2^{\oplus}) stabilisiert; zusätzliche Protonierung der Dimethylaminofunktion ($\text{FH}_3^{2\oplus}$) und damit Verschwinden des Donorsubstituenten führt zu einem ebenfalls farblosen Ringschlussprodukt $\text{CH}_3^{2\oplus}$, das unter rascher Deprotonierung am O-Atom in CH_2^{\oplus} übergeht.



In *Figur 3* sind die ϵ_{pH} -Profile der Verbindungen **1-4** und **23** eingezeichnet.

Die Form der ϵ_{pH} -Profile wird von der Grösse der Konstanten bestimmt, die ihrerseits vom Lösungsmittel abhängen. Beim Wechsel zu Äthanol/Wasser-Gemischen werden die $\epsilon_{\text{pH},\text{max}}$ -Werte kleiner. Die Analyse dieser komplexen Gleichgewichte ist Ziel der nachstehenden Mitteilung [12].

4.2.2. ϵ_{pH} -Profile und pK^* -Werte von **15-22.** Die Verbindungen **15-22** lassen sich am N-Atom des 3-*H*-Indol-Teils protonieren und bilden dabei stark gefärbte rotbraune bis blauviolette Carbeniumsalze. Verbindung **15**, die bei der Protonie-

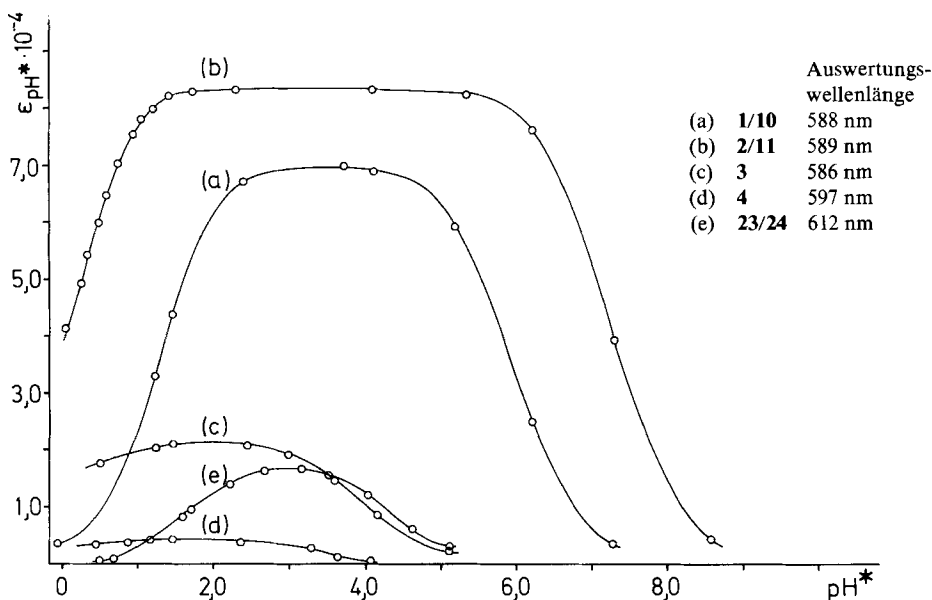
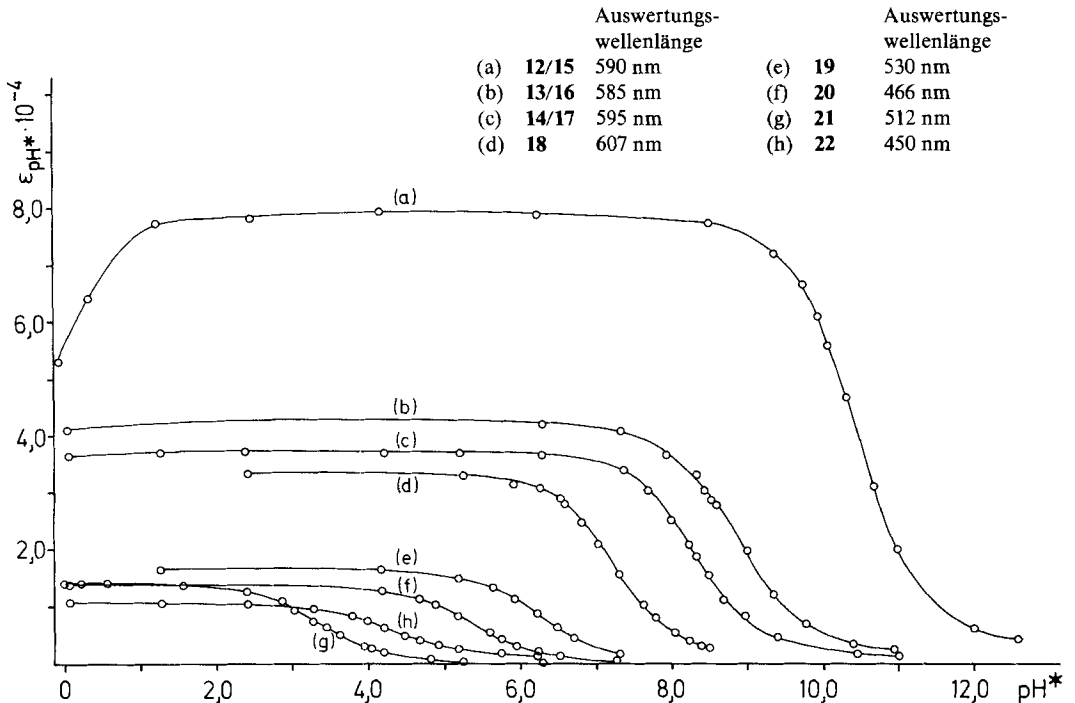
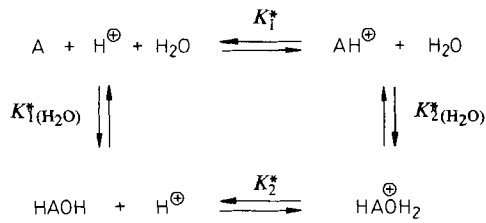


Fig. 3. ϵ_{pH^*} -Profile von 1-4, 23 in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° (gepuffert)

rung in **12** übergeht, wird in stärker saurem Gebiet ein zweites Mal an einer der beiden Dimethylaminogruppen protoniert ($12H^{\oplus}$) und verändert dabei ihre rötlich-violette Farbe nach blau (vgl. Fig. 2). Dies macht sich im ϵ_{pH^*} -Profil durch Absinken der Extinktion bei 590 nm bemerkbar. Auch **16** und **17** zeigen bei niedrigerem pH^* ein ähnliches, aber etwas abgeschwächtes Verhalten. Mit abnehmender Donor-substitution machen sich störende Folgereaktion stärker bemerkbar. So ist z. B. bei $pH^* < pK^*$ eine Ausbleichung der Carbeniumsalze feststellbar, die jedoch sehr langsam abläuft und die Auswertung der ϵ_{pH^*} -Kurven nicht beeinflusste, wenn die Messungen direkt nach Ansatz der Lösungen durchgeführt wurden. Eine weitere, säurekatalysierte Folgereaktion, die jedoch nicht weiter untersucht wurde, tritt bei **18-22** immer stärker in Erscheinung. Dabei ändert sich bei $pH^* > pK^* + 2$ die Extinktion bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts. Die gemessenen Endwerte im ϵ_{pH^*} -Profil stimmen deshalb nicht überein mit jenen, die für die reinen Merocyanine **18-22** bei sehr hohen pH^* -Werten erhalten wurden. Vermutlich handelt es sich hier um ein Wasseranlagerungsgleichgewicht der Merocyanine A zum substituierten Diphenyl-[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yl]methanol HAOH, wie es in *Schema 4* formuliert ist. In diesem Fall wären die erhaltenen pK^* -Werte für **18-22** nicht dem einfachen Protonierungsgleichgewicht $A + H^+ \xrightleftharpoons{K^{\dagger}} AH^+$ zuzuordnen, sondern komplex.

In *Figur 4* ist die ϵ_{pH^*} -Abhängigkeit von **15-22** aufgezeichnet, wobei nur eine der ausgewerteten Wellenlängen benutzt wurde.

Schema 4

Fig. 4. ϵ_{pH^*} -Profile von 15–22 in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° (gepuffert)

Die Auswertung der Stufen erfolgte nach (2) [40] [41]

$$\log(E_I - E)/(E - E_{II}) = n \cdot (pH^* - pK^*) \quad (2)$$

(E_I Grenzwert sauer, E_{II} Grenzwert alkalisch, E Extinktion bei pH^*)

bei mehreren Wellenlängen und ergab $n=1,0$, d.h. Einprotonengleichgewichte. Zusätzlich wurde die Einheitlichkeit der Stufen mit Hilfe von E- und EDQ-Diagrammen überprüft [42] und durch Umformung von (2) zu (3) [43]

$$10^{+pH^*} \cdot (E - E_{II}) = \frac{1}{K^*} \cdot E_I - \frac{1}{K^*} \cdot E = 10^{+pH^*} \cdot \Delta E \quad (3)$$

Tabelle 4. Auswertung der ϵ_{pH^*} -Profile von 15-22

Nr.	$pK^* \pm \sigma_{pK^*}$ ^{a)}	$n \pm \sigma_n$	Nr.	$pK^* \pm \sigma_{pK^*}$ ^{a)}	$n \pm \sigma_n$
12/15	10,40 ± 0,02	1,01 ± 0,04	19	6,28 ± 0,01	1,01 ± 0,01
13/16	8,85 ± 0,01	1,01 ± 0,01	20	5,34 ± 0,01	1,00 ± 0,01
14/17	8,30 ± 0,01	1,00 ± 0,01	21	3,32 ± 0,01	0,98 ± 0,02
18	7,26 ± 0,01	1,07 ± 0,01 ^{b)}	22	4,26 ± 0,01	1,00 ± 0,02

a) Gewichtete Mittelwerte nach Auswertung bei mehreren Wellenlängen analog *Figur 4*.

b) Diese grössere Abweichung ist wahrscheinlich auf Spuren von entmethylertem Produkt zurückzuführen.

eventuell nicht ganz erreichbare Grenzwerte ermittelt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4* zusammengefasst.

4.2.3. $\epsilon_{H_0^*}$ -Profile. Bei 5-9 liegt das Gleichgewicht auf Seite der Chromeno-[4,3-*b*]indole. Die Verbindungen 6, 8 und 9 lassen sich bei hohen Säurekonzentrationen zu den roten bis braunen Carbeniumsalzen $6H^+$, $8H^+$ und $9H^+$ öffnen, während bei 5 und 7 erwartungsgemäss wegen der noch ungünstigeren Gleichgewichtslage praktisch keine Ringöffnung stattfindet, weshalb UV./VIS.-spektrometrisch keine pK_0^* -Werte ermittelt werden konnten.

Für das verwendete Lösungsmittelsystem 64proz. Methanol/wässrige Schwefelsäure wurde die volle Gültigkeit des *Hammett*-Postulats und die Existenz einer H_0 -Funktion nachgewiesen [34], wobei als Bezugspunkt der H_0^* -Skala der im wässrigen System bestimmte pK -Wert von *p*-Nitranilin ($pK = +0,99$ [46]) zugrunde gelegt wurde. Für das 64proz. Methanol/Wasser-Gemisch lässt sich aus den in [35] aufgeführten thermodynamischen Daten für *p*-Nitranilin aber $pK = 0,00$ er rechnen, weshalb die Eichung der H_0^* -Skala neu mit Hilfe der Daten $H_{0, gemessen}$ [34] nach (4) vorgenommen wurde.

$$H_0^* = H_{0, gemessen} - 0,99 \quad (4)$$

Eine Zweitprotonierung am C(3) des Indolrestes, die bei hohen Säurekonzentrationen in Betracht gezogen werden muss [44] [45], würde einen Ladungstransfer von Indolrest zum *meso*-C-Atom verhindern, was nach *Figur 1* zu einer signifikanten Änderung der I. Absorptionsbande führen sollte. Die auftretenden Störungen im $\epsilon_{H_0^*}$ -Profil (*Fig. 5*), bewirkt durch leichte bathochrome Verschiebung der Banden um ca. 10 nm unter geringer Extinktionsänderung, sind aber zu schwach; daher erscheint aus den erwähnten Gründen eine Protonierung am C(3) des Indolrestes unwahrscheinlich.

Die rechnerische Auswertung erfolgte durch iterative Anpassung der theoretischen an die experimentellen Kurven, wobei mehrere Wellenlängen berücksichtigt wurden. Die gewichteten Mittelwerte sind in *Tabelle 5* zusammengestellt. Eine Erklärung für den überhöhten n -Wert in der Kurve von 9 liegt nicht vor.

Der Ersatz einer Methoxygruppe durch Wasserstoff verschiebt pK_0^* um etwa 1,2 Einheiten nach tieferen H_0^* -Werten, analog zu der Reihe 19-20-22 (*Tab. 4*), wo ΔpK^* ca. 1 beträgt. Die Endextinktionen sind in der *Tabelle 2* aufgeführt und stimmen mit jenen von $19H^+$, $20H^+$ und $22H^+$ ebenfalls gut überein.

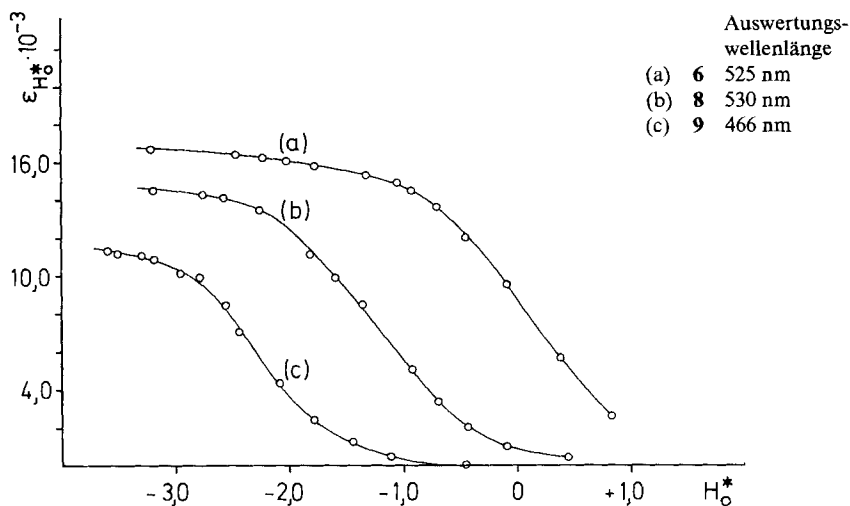


Fig. 5. $\epsilon_{H_0^*}$ -Profile von 6, 8 und 9 in 64proz. Methanol/wässrige Schwefelsäure bei 25°
(je eine Wellenlänge ausgewertet)

Tabelle 5. Auswertung der $\epsilon_{H_0^*}$ -Profile von 6, 8 und 9 (gewichtete Mittel aus 5 Messreihen)

	$pK_0^* (\pm 2\sigma)$	$n (\pm 2\sigma)$
6	+ 0,09 ± 0,01	0,97 ± 0,03
8	- 1,19 ± 0,04	0,99 ± 0,02
9	- 2,26 ± 0,02	1,33 ± 0,01

4.3. *Diskussion der UV./VIS.-spektroskopischen Messungen.* Unter den substituierten, farblosen Chromeno[4,3-*b*]indolen 1-9 und 23 lassen sich einige sehr leicht durch schwache Säuren in die intensiv rot bis blau gefärbten Carbeniumsalze überführen. Sie scheinen deshalb als Chromogene in druckempfindlichen und - da durch Wärmeeinwirkung ebenfalls eine Farbbildung eintritt - auch in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien geeignet zu sein [5] [6]. Sie weisen eine verbesserte Lichtechtheit auf und besonders 1/10 zeichnet sich durch hohe Farbintensität aus. Diese hohen Extinktionen sind bedingt durch zwei nahe beieinander liegende, sich überlappende Banden, die nach PPP-Rechnungen senkrecht zueinander polarisiert sind (Fig. 1); zudem liegen die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten so günstig, dass $\epsilon_{pH^*,max}$ im glockenförmigen Extinktions-pH*-Profil ca. 90% der theoretisch möglichen Absorption erreicht (vgl. [12]). Mit abnehmender Donorsubstitution wandern die beiden Banden auseinander und pK^* nach tieferen Werten. Die Absorption nimmt ab und die Chromogene 6, 8 und 9 lassen sich erst bei hohen Säurekonzentrationen (H_0^* -Funktion) in die farbigen Carbeniumsalze überführen. Die Glockenform der ϵ_{pH^*} -Profile lässt sich bei allen Verbindungen mit mindestens einer leicht protonierbaren Dimethylaminogruppe beobachten. Durch Protonierung wird diese Donorfunktion aufgehoben, die Elektro-

philie am *meso*-C-Atom steigt und der Ring schliesst sich wieder. Dies erklärt, weshalb **5** und **7** unter den gewählten Bedingungen nicht geöffnet werden können.

Die 2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yl-substituierten Verbindungen können den Ring nicht schliessen, lassen sich jedoch unter Farbänderung am Indol deprotonieren. Die gemessenen pK^* -Werte werden mit abnehmender Donorsubstitution wie erwartet kleiner. Bei tiefem pH^* ändert sich das Spektrum von **12** und wird identisch mit jenem von **18H⁺** (oder ähnlich jenem von **14** bzw. **13**), d.h. die «Beinahe»-Entartung der beiden Banden wird aufgehoben und die 2. Absorption stark hypsochrom verschoben. Dies steht im Einklang mit der Protonierung einer Dimethylaminogruppe und wird auch am Kristallviolett [36] [47] bzw. beim Übergang vom Kristallviolettspektrum zu jenem des Malachitgrün [20] beobachtet. Verbindung **24** besitzt zusätzlich im nahen IR.-Bereich Banden, was an 3,6-Bis-(dimethylamino)-9-phenyl-fluorenylium-Salzen schon gefunden wurde [32] [33]. Bedingt durch die protonierbaren Dimethylaminogruppen weist sein ϵ_{pH^*} -Profil aus den schon erwähnten Gründen eine Glockenform auf.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung [Projekt Nr. 2.417.0.75 und 2.118.78] gefördert.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch (Reichert, Wien) bestimmt und sind korrigiert. Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG ausgeführt. Die Aufnahme der UV./VIS.-Spektren wurde auf einem Acta-C-III- und Acta-M-IV-Gerät der Firma Beckman durchgeführt. IR.-Spektren wurden auf einem Gerät Perkin-Elmer 337 im Kaliumbromid-Pressling registriert; Angabe in cm^{-1} . Die Aufnahme der ¹H-NMR.-Spektren erfolgte auf einem Bruker WH-90-Gerät; Angaben in ppm (*J* in Hz) (Interner Standard: Tetrametylan, *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett)). Für die Massenspektren stand ein Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7-Gerät zur Verfügung. pH^* -Werte wurden nach [39] [48] mit einer Glaselektrode Typ EA 147 und dem Digital-pH-Meter E 532 (Metrohm) geeicht gegen wässrige Standardpuffer nach Bates [49] bestimmt und nach (1) [38] [39] korrigiert. Die Aciditätskonstanten pK^* wurden nach (2) mit Hilfe eines programmierbaren Rechners CompuCorp 145-E (interne Rechenprogramme « pK -Werte») berechnet und Iterationsrechnungen zur Bestimmung von pK_{β} , E_1 und E_{II} wurden auf einem Minc-11 durchgeführt. Zur Kurvendekonvolution stand ein HP-9830 zur Verfügung und PPP-MO-Rechnungen erfolgten auf einer Univac-1108-Maschine. Für die Messungen wurden Methanol («Uvasol») und Puffersubstanzen (zur Analyse) der Firma Merck verwendet. Säulenchromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel 60 SC (Merck) 0,063–0,20 mm. Schichtchromatographische Trennungen wurden auf PSC-Fertigplatten, Kieselgel F 254 (Merck) durchgeführt. Die bei den Analysen aufgeführten Mol-Gewichte wurden mit dem gefundenen Wassergehalt berechnet.

4-(4-Dimethylaminobenzoyl)phenyl-trimethylammoniumtetrafluoroborat (**27**) bzw. -hexafluorophosphat (**29**). Die Lösung von 2,5 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in 15 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan und 0,5 ml Diisopropyläthylamin wurde mit 4,5 g (16,8 mmol) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon in 25 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan versetzt und 90 Min. bei RT. gerührt, anschliessend mit wenig Methanol versetzt, mit Äther ausgefällt und filtriert. Der Niederschlag wurde in Aceton gelöst, mit 4 g Kieselgel versetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf eine Säule von 100 g Kieselgel aufgetragen, nichtumgesetzter Reaktant mit Chloroform, Nebenprodukte mit 15% Aceton in Chloroform und das gelbe Produkt mit Aceton eluiert. Nach dem Eindampfen wurde aus Methanol unter Zusatz von Natriumtetrafluoroborat kristallisiert. Es wurden 1,95 g (38%) **27** erhalten, das zur weiteren Umsetzung direkt verwendet wurde. Zur Analyse wurden 100 mg **27** in Wasser gelöst und mit Natriumhexafluorophosphat in wässriger NaOH-Lösung

versetzt. Der Niederschlag wurde bei 70°/1,3 Pa getrocknet. - $^1\text{H-NMR}^2)$ (DMSO- d_6): 3,06 (s, NMe $_2$); 3,66 (s, NMe $_3$); 6,79 (d, J' =9,1, 2 H *ortho* zu NMe $_2$); 7,64 (d, J' =9,1, 2 H *meta* zu NMe $_2$); 7,84 (d, J' =9,2, 2 H *meta* zu NMe $_3$); 8,10 (d, J' =9,2, 2 H *ortho* zu NMe $_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}$	Ber. C 50,47	H 5,41	F 26,61	N 6,54%
(428,36)	Gef. ,, 50,51	,, 5,50	,, 26,41	,, 6,65%

4-(4-Methoxybenzoyl)phenyltrimethylammoniumtetrafluoroborat (**28**) bzw. -hexafluorophosphat (**30**). Ca. 4 g Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Überschuss) wurden in 10 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan aufgeschlämmt, 0,5 ml Diisopropyläthylamin und 2,55 g (10 mmol) 4-Dimethylamino-4-methoxybenzophenon in 25 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan wurden zugefügt und der Ansatz 90 Min. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde mit etwas Fluoroborsäure und Methanol versetzt und das Rohprodukt mit Äther gefällt. Der Niederschlag wurde aus Aceton/Äther umkristallisiert und ergab 2,65 g (74%) leicht verunreinigtes **28**, das zur weiteren Umsetzung verwendet wurde. Zur Analyse wurden 100 mg in Wasser gelöst und mit Natriumhexafluorophosphat in wässriger NaOH-Lösung versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 70°/1,3 Pa getrocknet. - $^1\text{H-NMR}^2)$ (DMSO- d_6): 3,66 (s, NMe $_3$); 3,88 (s, MeO); 7,13 (d, J' =8,8, 2 H *ortho* zu MeO); 7,76 (d, J' =8,8, 2 H *meta* zu MeO); 7,91 (d, J' =9,1, 2 H *meta* zu NMe $_3$); 8,14 (d, J' =9,1, 2 H *ortho* zu NMe $_3$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}$	Ber. C 49,16	H 4,85	F 27,45	N 3,37%
(415,32)	Gef. ,, 49,20	,, 4,86	,, 27,37	,, 3,40%

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der substituierten 2H-Chromeno[4,3-b]indole, Diphenyl-3-indolyl-carbeniumperchlorate und Diphenyl[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yliden]methane. - *Vorschrift 1.* Äquimolare Mengen (je 10 mmol) substituiertes Benzophenon und **25** bzw. **26** wurden in Phosphoroxchlorid (10 ml) 2-6 Std. unter Rückfluss erhitzt, auf Eis/Wasser gegossen, mit Ammoniak oder Natriumhydroxid basisch gestellt und bis zur vollständigen Hydrolyse bei RT. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und weiter gereinigt wie untenstehend beschrieben. - *Vorschrift 2:* Je 1 mmol substituiertes Benzophenon und **25** wurden in 20 ml Äthanol mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt und 4-6 Std. unter Rückfluss erwärmt, anschliessend mit Ammoniak basisch gestellt, das Rohprodukt mit Wasser gefällt und wie nachstehend beschrieben weiter gereinigt.

Reinigung der Rohprodukte. - *Methode A.* Die Rohprodukte wurden an 250 g Kieselgel säulen-chromatographiert und anschliessend kristallisiert. - *Methode B.* Chromatographie an PSC-Kieselgel-platten, Eluierung und nachfolgende Kristallisation. - *Methode C.* Aufnahme in Methanol, Behandlung mit Aktivkohle, Filtration, Einengen des Filtrates und Kristallisation. Weitere Details werden bei den entsprechenden experimentellen Daten gegeben.

6,6-Bis(4-dimethylaminophenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol (**1**). Nach *Vorschrift 1* aus **25** und 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon hergestellt und nach *Methode A* gereinigt: Eluierung mit Benzol/Essigester 9:1 und Kristallisation aus Methanol unter Zusatz von verdünntem Ammoniak ergab 63% weisse Kristalle, die sich beim Trocknen bei 90°/1,3 Pa leicht rosa anfärbten. Smp. 147-151°. - IR.: 3415 (Indol-NH), 3040 (Aromat-H), 2875, 2850, 2795 (Aryl-NMe $_2$), 815 (*p*-disubst. Aromat), 743 (*o*-disubst. Aromat). - MS.: 459 (M^+), 339 (M^+ -Phenyl-NMe $_2$), 229,5 (M^{2+}), Übergangssignale bei m_1^+ =250,37 (459 $^+$ →339 $^+$ +120) und m_2^+ =307,76 (339 $^+$ →323 $^+$ +16).

$\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O} + 0,25 \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 80,23	H 6,41	N 9,06	H $_2$ O 0,97%
(464,07)	Gef. ,, 80,45	,, 6,75	,, 9,17	,, 1,03%

11-Methyl-6,6-bis(4-dimethylaminophenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol (**2**). Die Lösung von 1,1 mmol **1** in 30 ml Toluol wurde mit 5 g KOH in 30 ml Wasser und mit 3 ml Dimethylsulfat versetzt und bei RT. 1 Std. kräftig gerührt. Anschliessend wurden noch 100 ml Toluol zugefügt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert, eingengt und

2) Die AA'BB'- bzw. AA'XX'-Systeme der aromatischen Protonen wurden hier in grober Vereinfachung wie AB-Systeme interpretiert, da wegen der zu geringen Auflösung nur die vier Hauptlinien im Spektrum sichtbar sind. J' entspricht der Differenz von je zwei Hauptlinien und ist ca. J_{ortho} .

nach *Methode B* gereinigt. Fliessmittel: Toluol/Aceton 96:4, Eluierung der Frontzone mit Methanol/Eisessig. Das Eluat wurde mit Ammoniak basisch gestellt, das mit Wasser gefällte Produkt abfiltriert. Zur Entfernung von Kieselgel-Beimengungen wurde der Rückstand in Benzol gelöst, als Trocknungsmittel wasserfreies Kaliumcarbonat zugefügt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Es blieben nach Trocknung bei 110°/1,3 Pa 61% weisses Produkt vom Smp. 265–266° zurück. – IR.: 3050 (Aromat), 2950, 2880, 2805 (NMe₂, Indol-NMe), 825 (*p*-disubst. Aromat), 743 (*o*-disubst. Aromat). – MS.: 473 (M⁺), 353 (Basispik, M⁺ – Phenyl-NMe₂).

C₃₂H₃₁N₃O Ber. C 81,15 H 6,60 N 8,87 O 3,38%
(473,60) Gef. „ 81,14 „ 6,71 „ 8,79 „ 3,37%

6-(4-Dimethylaminophenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol (3). Nach *Vorschrift 1* hergestellt aus **25** und 4-Dimethylamino-4'-methoxybenzophenon und nach *Methode A* (durch Eluierung mit Benzol und Kristallisation aus Methanol/Wasser gereinigt: 61% weisse Kristalle, nach Trocknung bei 90°/1,3 Pa, Smp. 137–140°. – IR.: 3410 (Indol-NH), 3050 (Aromat), 2835 (MeO), 2800 (NMe₂), 825 und 815 (*p*-disubst. Aromat), 745 (*o*-disubst. Aromat). – MS.: 446 (M⁺), 339 (M⁺ – Phenyl-OMe), 326 (M⁺ – Phenyl-NMe₂), 223 (M²⁺), Übergangssignale: m₁⁺ = 257,7 (446⁺ → 339⁺ + 107), m₂⁺ = 238,3 (446⁺ → 326⁺ + 120), m₃⁺ = 307,8 (339⁺ → 323⁺ + 16).

C₃₀H₂₆N₂O₂ (446,53) Ber. C 80,69 H 5,87 N 6,28% Gef. C 80,73 H 5,98 N 6,28%

6-(4-Dimethylaminophenyl)-6-phenyl-6H-chromeno[4,3-b]indol (4). Nach *Vorschrift 1* aus **25** und 4-Dimethylaminobenzophenon. Das Rohprodukt wurde nach *Methode A* mit Essigester eluiert und aus Essigester/Äthanol oder 2-Methoxyäthanol/Methanol umkristallisiert: 81% weisse Kristalle, Smp. 227–229° nach Trocknung bei 110°/1,3 Pa. – IR.: 3420 (Indol-NH), 3050 (Aromat), 2800 (N-Me₂), 820 (*p*-disubst. Aromat), 764, 753, 745 (*o*-disubst. und monosubst. Aromat), 700 (monosubst. Aromat). – MS.: 416 (M⁺), 339 (Basispik, M⁺ – Phenyl), 296 (M⁺ – Phenyl-NMe₂), 208 (M²⁺), Übergangssignale: m₁⁺ = 276,3 (416⁺ → 339⁺ + 77), m₂⁺ = 307,8 (339⁺ → 323⁺ + 16).

C₂₉H₂₄N₂O (416,50) Ber. C 83,62 H 5,81 N 6,73% Gef. C 83,54 H 5,80 N 6,85%

4-{6-(4-Dimethylaminophenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol-6-yl}phenyltrimethylammoniumperchlorat (5). Aus **25** und **27** nach *Vorschrift 1*. Zur Fällung des Rohprodukts nach der Hydrolyse wurden 4 g Natriumperchlorat zugesetzt und der Niederschlag nach *Methode C* und Kristallisation aus Methanol/Natriumperchlorat unter Zusatz von sehr verdünntem wässrigem Ammoniak gereinigt: 78% weisse, flockige Substanz, die bei 100°/1,3 Pa getrocknet wurde. – IR.: 3400 (br., Indol-NH), 3060 (Aromat), 2805 (NMe₂), 1100 (br., Perchlorat), 850, 823 (*p*-disubst. Aromat), 750 (*o*-disubst. Aromat).

C₃₂H₃₂ClN₃O₅ + 0,50 H₂O Ber. C 65,91 H 5,70 N 7,21 Cl 6,08 H₂O 1,54%
(583,07) Gef. „ 65,94 „ 5,79 „ 7,49 „ 5,84 „ 1,67%

6,6-Bis(4-methoxyphenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol (6). Nach *Vorschrift 1* aus **25** und 4,4'-Dimethoxybenzophenon hergestellt, nach *Methode A* mit Toluol eluiert und aus Toluol/Cyclohexan umkristallisiert: 36% gelblich-weisses Produkt vom Smp. 176–177° (Trocknung bei 110°/1,3 Pa). – IR.: 3395 (Indol-NH), 2950, 2930, 2900, 2835 (MeO), 1248, 1238, 1229 (C–O–C), 835, 828 (*p*-disubst. Aromat), 747 (*o*-disubst. Aromat). – MS.: 433 (M⁺), 418 (M⁺ – Me), 402 (M⁺ – OMe), 388 (M⁺ – 43, aromat. Methyläther), 326 (M⁺ – Phenyl-OMe), 216,5 (M²⁺), Übergangssignale: m₁⁺ = 245,5 (433⁺ → 326⁺ + 107), m₂⁺ = 296,7 (326⁺ → 311⁺ + 15).

C₂₉H₂₃NO₃ (433,48) Ber. C 80,35 H 5,35 N 3,23% Gef. C 80,48 H 5,45 N 3,21%

4-{6-(4-Methoxyphenyl)-6H-chromeno[4,3-b]indol-6-yl}phenyltrimethylammoniumperchlorat (7). Nach *Vorschrift 1* aus **25** und **28** hergestellt; nach der Hydrolyse durch Zusatz von Natriumperchlorat gefällt und nach *Methode C* aufgearbeitet. Dabei wurde das Rohprodukt vor der Kristallisation in Aceton aufgelöst und mit Äther gefällt, um Beimengungen von **3** zu entfernen, dann erst wurde aus Methanol/Natriumperchlorat/Wasser kristallisiert. 42% weisses Produkt, das bei 100°/1,3 Pa getrocknet wurde. – IR.: 3340 (br., Indol-NH), 3050 (Aromat), 2950, 2925 (Me), 2830 (MeO), 1250, 1230 (C–O–C), 1100 (br., Perchlorat), 830 (*p*-disubst. Aromat), 750 (*o*-disubst. Aromat).

C₃₁H₂₉ClN₂O₆ + 0,40 H₂O Ber. C 65,52 H 5,29 Cl 6,24 N 4,93 H₂O 1,27%
(568,23) Gef. „ 65,54 „ 5,32 „ 6,19 „ 5,05 „ 1,55%

6-(4-Methoxyphenyl)-6-phenyl-6H-chromeno[4,3-b]indol (8). Hergestellt aus **25** und 4-Methoxybenzophenon nach *Vorschrift 1*. Bei der Aufarbeitung nach *Methode A* (Eluierung mit Toluol) und Kristallisation aus Äthanol wurden 71% weisse Prismen erhalten, die nach Trocknung bei 120°/1,3 Pa den Smp. 178-179° aufweisen. - IR.: 3422 (Indol-NH), 3055, 3020 (Aromat), 2965, 2930, 2905, 2835 (MeO), 1250, 1230 (C-O-C), 850, 830, 818 (*p*-disubst. Aromat), 755 (*o*-disubst. und monosubst. Aromat), 700 (monosubst. Aromat). - MS.: 403 (M^+), 326 (M^+ - Phenyl), 296 (M^+ - Phenyl-OMe), 201,5 (M^{2+}), Übergangssignale: $m^*_1 = 263,7$ ($403^+ \rightarrow 326^+ + 77$), $m^*_2 = 217,4$ ($403^+ \rightarrow 296^+ + 107$).

$C_{28}H_{21}NO_2$ (403,46) Ber. C 83,35 H 5,25 N 3,47% Gef. C 83,45 H 5,38 N 3,56%

6,6-Diphenyl-6H-chromeno[4,3-b]indol (9). Nach *Vorschrift 1* aus **25** und Benzophenon hergestellt und nach *Methode A* gereinigt (Eluierung mit Toluol/Kristallisation aus Toluol): 56% weisse Kristalle (Trocknung bei 140°/1,3 Pa) vom Smp. 239-240°. - IR.: 3430 (Indol-NH), 3056 (Aromat), 1228 (C-O-C), 763, 749, 742 (*o*-disubst. und monosubst. Aromat), 702 (monosubst. Aromat). - MS.: 373 (M^+), 296 (M^+ - Phenyl), 186,5 (M^{2+}), Übergangssignal: $m^* = 234,9$ ($373^+ \rightarrow 296^+ + 77$).

$C_{27}H_{19}NO$ (373,43) Ber. C 86,84 H 5,13 N 3,75% Gef. C 86,87 H 5,26 N 3,76%

Bis(4-dimethylaminophenyl)-[2-(2-hydroxyphenyl)-indol-3-yl]carbeniumperchlorat (10). Aus **1** ergaben sich nach Auflösen in Eisessig, Zugabe von Natriumperchlorat, Ausfällung mit Wasser und Trocknung bei 90°/1,3 Pa 71% hygroskopische, grünlänzende Kristalle. - IR.: 3320 (br., OH, Indol-NH), 2920, 2860, 2810 (NMe₂), 1188, 1170 (C-OH), 1110 (br., Perchlorat), 828 (*p*-disubst. Aromat), 750 (*o*-disubst. Aromat).

$C_{31}H_{30}ClN_3O_5$ Ber. C 66,48 H 5,40 N 7,50 Cl 6,33%
(560,04) Gef. „ 66,5 „ 5,5 „ 7,5 „ 6,1%

Bis(4-dimethylaminophenyl)-[1-methyl-2-(2-hydroxyphenyl)-indol-3-yl]carbeniumperchlorat (11). Herstellung analog zu **2**. Der PSC-Kieselgelplatten-Extrakt wurde aus Methanol/Perchlorsäure/Wasser umkristallisiert und ergab nach Trocknung bei 80°/1,3 Pa 81% Produkt. - IR.: 2925, 2860, 2815 (NMe₂, Indol-NMe), ca. 1110 (br., Perchlorat), 827 (*p*-disubst. Aromat), 750 (*o*-disubst. Aromat).

$C_{32}H_{32}ClN_3O_5 + 0,53 H_2O$ Ber. C 65,85 H 5,71 Cl 6,08 N 7,20 H₂O 1,64%
(583,61) Gef. „ 65,78 „ 5,82 „ 6,16 „ 7,06 „ 1,38%

Bis(4-dimethylaminophenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yl]carbeniumperchlorat (12). Nach *Vorschrift 1* aus **26** und 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon hergestellt und nach *Methode C* aufgearbeitet. Aus Methanol/wässriger Perchlorsäure-Lösung kristallisierten nahezu quantitativ metallisch grünlänzende Kristalle (Trocknung bei 65°/1,3 Pa). - IR.: 3240 (br., Indol-NH), 2920, 2855 (Me), 1170 (C-O-C), 1100 (br., Perchlorat), 824 (*p*-disubst. Aromat), 750 (*o*-disubst. Aromat).

$C_{32}H_{32}ClN_3O_5 + 0,41 H_2O$ Ber. C 66,10 H 5,69 Cl 6,10 N 7,23 H₂O 1,27%
(581,45) Gef. „ 66,10 „ 5,45 „ 6,19 „ 7,25 „ 1,33%

(4-Dimethylaminophenyl)-(4-methoxyphenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yl]carbeniumperchlorat (13). Nach *Vorschrift 1* aus **26** und 4-Dimethylamino-4'-methoxybenzophenon hergestellt, nach *Methode C* aufgearbeitet und aus Methanol/wässriger Perchlorsäure-Lösung umkristallisiert. Trocknung bei 110°/1,3 Pa: 75% reines Produkt. - IR.: 3240 (Indol-NH), 3070 (Aromat), 2940, 2845 (Me), 1270, 1195, 1175 (Ar-OMe), 1110 (br., Perchlorat), 840 (*p*-disubst. Aromat), 756 (*o*-disubst. Aromat).

$C_{31}H_{29}ClN_2O_6$ Ber. C 66,36 H 5,21 O 17,11 N 4,99 Cl 6,32%
(561,02) Gef. „ 66,29 „ 5,28 „ 17,17 „ 5,08 „ 6,10%

4-Dimethylaminophenyl-phenyl-[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yl]carbeniumperchlorat (14). Nach *Vorschrift 2* aus 4-Dimethylaminobenzophenon und **26** hergestellt, mit Toluol extrahiert und nach *Methode A* gereinigt (Kieselgel mit 7% Wasserzusatz deaktiviert). Zuerst wurde der Reaktant mit Essigester und dann das Produkt **14** mit Essigester/Methanol 9:1 eluiert. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Acetonitril gelöst, mit 5 ml Perchlorsäure und 10 g Natriumperchlorat versetzt und durch Zugabe von Wasser gefällt. Es wurde zentrifugiert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 50°/1,3 Pa getrocknet: 60% **14**. - IR.: 3065 (Aromat), 2935, 2850 (Me), 1270,

1258 (Ar-OMe), ca. 1100 (br., Perchlorat), 835 (*p*-disubst. Aromat), 758, 740 (*o*-disubst. und monosubst. Aromat).

$C_{30}H_{27}ClN_2O_5 + 0,55 H_2O$	Ber. C 66,61	H 5,24	Cl 6,56	N 5,18	O 16,42%
(540,90)	Gef. ,, 66,61	,, 5,27	,, 6,28	,, 5,35	,, 16,50%

Bis(4-dimethylaminophenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)-indol-3-yliden]methan (**15**). Aus seiner Lösung in Acetonitril wurde **12** mit Natriumcarbonat in Wasser gefällt und anschliessend aus 2-Methoxyäthanol/Wasser unter Zusatz von etwas NaOH-Lösung umkristallisiert. Nach Trocknung bei 65°/1,3 Pa verblieben 96% rote Kristalle mit metallisch grünem Glanz, die oberhalb 220° sehr undefiniert schmolzen. - IR.: 2955, 2890, 2850, 2825, 2805 (NMe₂, OMe), 1190, 1182 (C-O-C), 825, 818 (*p*-disubst. Aromat), 749, 743 (*o*-disubst. Aromat). - MS.: 473 (M⁺), 442 (M⁺-OMe), 353 (M⁺-Phenyl-NMe₂), 339 (Basispik, M⁺-MeO-Phenyl-C=NH); Übergangssignale: m_f⁺ = 263,4 (473⁺ → 353⁺ + 120), m_f⁺ = 243,5 (473⁺ → 339⁺ + 134).

$C_{32}H_{31}N_3O + 0,4 H_2O$	Ber. C 79,93	H 6,67	N 8,74	H ₂ O 1,5%
(480,81)	Gef. ,, 79,94	,, 6,68	,, 8,79	,, 0,9%

(*E,Z*)-(4-Dimethylaminophenyl)-(4-methoxyphenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methan (**16**). Durch Umkristallisation von **13** aus Methanol/Natriumhydroxid/Wasser und Waschen der abfiltrierten Kristalle mit verd. Ammoniak verblieben nach dem Trocknen bei 40°/1,3 Pa (bei höheren Temperaturen erfolgt Sublimation) quantitativ dunkelrote Kristalle, die bei 101-112° schmolzen (reversibles (*E,Z*)-Isomerengemisch, vgl. dazu [13]). - IR.: 3065, 3055 (Aromat), 2935, 2840 (MeO, Me₂N), 1255, 1192, 1175 (C-O-C), 836, 822 (*p*-disubst. Aromat), 759, 755 (*o*-disubst. Aromat). - MS.: 460 (M⁺), 429 (M⁺-OMe), 353 (M⁺-Phenyl-OMe), 340 (M⁺-Phenyl-NMe₂), 326 (M⁺-MeO-Phenyl-C=NH), 239 (Me₂N-Phenyl-C⁺-Phenyl-OMe), 230 (M²⁺).

$C_{31}H_{28}N_2O_2 + 0,27 H_2O$	Ber. C 79,99	H 6,18	N 6,02	O 7,80%
(465,42)	Gef. ,, 79,92	,, 6,41	,, 5,82	,, 7,56%

(*E,Z*)-(4-Dimethylaminophenyl)-phenyl-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methan (**17**). Aus **14** erhielt man durch Kristallisation aus 3-Methoxyäthanol/wässrige NaOH- und NaCl-Lösung nach Filtration, Waschen des Rückstandes mit verd. Ammoniak und anschliessender Trocknung bei RT./1,3 Pa quantitativ das ziegelrote Produkt ((*E,Z*)-Isomerengemisch, vgl. dazu [13]) mit Schmelzintervall 95-106°. - IR.: 3060 (Aromat), 2930, 2860, 2835, 2808 (MeO, Me₂N), 1192, 1123 (C-O-C), 821 (*p*-disubst. Aromat), 770, 751, 735 (*o*-disubst. und monosubst. Aromat), 702 (monosubst. Aromat). - MS.: 430 (Basispik, M⁺), 399 (M⁺-OMe), 353 (M⁺-Phenyl), 310 (M⁺-Phenyl-NMe₂), 296 (M⁺-MeO-Phenyl-C=NH), 215 (M²⁺), 209 (Me₂N-Phenyl-C⁺-Phenyl).

$C_{30}H_{26}N_2O + 0,54 H_2O$	Ber. C 81,84	H 6,20	N 6,36	O 5,60%
(440,26)	Gef. ,, 81,85	,, 6,34	,, 6,00	,, 5,49%

4-[(4-Dimethylaminophenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methyl]phenyl-trimethylammonium-perchlorat (**18**). Hergestellt aus **26** und **27** nach *Vorschrift 1* und nach *Methode C* gereinigt: durch Kristallisation aus Methanol/wässrigem Ammoniak unter Zusatz von Natriumperchlorat (Trocknung bei 110°/1,3 Pa) wurden 90% von **18** erhalten. - IR.: 3040 (Aromat), 2930, 2835 (Me), 1192 (C-O-C), ca. 1100 (br., Perchlorat), 845, 820 (*p*-disubst. Aromat), 755 (*o*-disubst. Aromat). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆ + CF₃COOH): 3,16 (s, NMe₂); 3,33 (s, MeO); 3,61 (s, NMe₃).

$C_{33}H_{34}ClN_3O_5 + 0,5 H_2O$	Ber. C 66,39	H 5,91	Cl 5,94	N 7,04	O 14,74%
(597,10)	Gef. ,, 66,35	,, 5,79	,, 5,83	,, 6,96	,, 14,62%

Bis(4-methoxyphenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methan (**19**). Nach *Vorschrift 1* aus 4,4'-Dimethoxybenzophenon und **26** hergestellt und nach *Methode A* aufgearbeitet (Eluierung mit Essigester und Umkristallisation aus Essigester/Äther): 53% rote Kristalle (Trocknung bei 110°/1,3 Pa), Smp. 195-195,5°. - IR.: 3060 (Aromat), 2995, 2960, 2930, 2900, 2830 (MeO), 1252, 1170 (C-O-C), 830 (*p*-disubst. Aromat), 765, 758 (*o*-disubst. Aromat). - MS.: 447 (M⁺), 417 (M⁺-CH₂O), 340 (M⁺-Phenyl-OMe), 223,5 (M²⁺).

$C_{30}H_{25}NO_3$	Ber. C 80,51	H 5,63	N 3,39	O 10,73%
(447,51)	Gef. ,, 80,46	,, 5,62	,, 3,13	,, 10,92%

(*E,Z*)-(4-Methoxyphenyl)-phenyl-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methan (**20**). Nach *Vorschrift 1* aus 4-Methoxybenzophenon und **26** hergestellt und nach *Methode B* gereinigt (Fließmittel: Toluol/Essigester, Eluierung mit Methanol oder Aceton, Umkristallisation aus Methanol/wässrige Ammoniumchlorid-Lösung): 44% des rotbraunen (*E,Z*)-Isomergemisches, das auf Kieselgelschichten in die beiden Komponenten aufgetrennt wurde, die sich jedoch bei der Aufarbeitung leicht isomerisierten (vgl. dazu [13]). Schmelzintervall: 81–96° (getrocknet bei RT./1,3 Pa). - IR.: 3060 (Aromat), 2960, 2935, 2910, 2835 (MeO), 1255, 1178 (Aryl-O-Me), 837 (*p*-disubst. Aromat), 755 (*o*-disubst. Aromat). - MS.: 417 (M^+), 340 (Basispik, M^+ - Phenyl), 310 (M^+ - Phenyl-OMe), 196 (MeO-Phenyl-C⁺-Phenyl), 170,5 (M^{2+}), Übergangssignal: $m^* = 277,2$ ($417^+ \rightarrow 340^+ + 77$).

$C_{29}H_{23}NO_2 + 0,19 H_2O$	Ber. C 82,75	H 5,60	N 3,33	O 8,32	H_2O 0,81%
(420,90)	Gef. „ 82,47	„ 5,76	„ 3,44	„ 8,01	„ 0,48%

4-{(4-Methoxyphenyl)-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methyl}phenyl-trimethylammoniumperchlorat (**21**). Nach *Vorschrift 1* aus **26** und **28** hergestellt, nach der Hydrolyse durch Zusatz von Natriumperchlorat gefällt und nach *Methode C* gereinigt. Umkristallisation aus Methanol/Natriumperchlorat/Wasser ergab nach Trocknung bei RT./1,3 Pa 34% gelbes Produkt. - IR.: 3040 (Aromat), 2935, 2900, 2830 (Me), 1255, 1180 (Aryl-OMe), 1100 (br., Perchlorat), 835 (*p*-disubst. Aromat), 755 (*o*-disubst. Aromat).

$C_{32}H_{31}ClN_2O_6 + 0,70 H_2O$	Ber. C 65,40	H 5,56	Cl 6,03	N 4,77	O 18,24%
(587,66)	Gef. „ 65,21	„ 5,54	„ 5,91	„ 4,88	„ 18,09%

Diphenyl-[2-(2-methoxyphenyl)indol-3-yliden]methan (**22**). Nach *Vorschrift 1* aus Benzophenon und **26** hergestellt, nach Hydrolyse durch Zusatz von Kaliumchlorid gefällt und nach *Methode B* gereinigt (Fließmittel: Toluol/Essigester 3:1, mit Aceton eluiert und aus Propanol/Ammoniumchlorid/Wasser umkristallisiert). Nach dem Trocknen 50%/1,3 Pa betrug die Ausbeute 51%. Das gelb-braune Produkt schmolz bei 165–168°. - IR.: 3055 (Aromat), 2955, 2930, 2865, 2825 (MeO), 1260, 1240 (Aryl-OMe), 757 (*o*-disubst. Aromat), 699 (monosubst. Aromat). - MS.: 387 (M^+), 310 (Basispik, M^+ - Phenyl), 280 (M^+ - Phenyl-OMe), 193,5 (M^{2+}), 165 (Phenyl-C⁺-Phenyl), Übergangssignal: $m^* = 248,3$ ($387^+ \rightarrow 310^+ + 77$).

$C_{28}H_{21}NO + 0,25 H_2O$	Ber. C 85,79	H 5,53	N 3,57	O 5,10%
(391,96)	Gef. „ 85,54	„ 5,73	„ 3,75	„ 4,86%

3,6-Bis(dimethylamino)-spiro(fluoren-9,6'-6'H-chromeno[4,3-b]indol) (**23**). Nach *Vorschrift 2* aus 3,6-Bis(dimethylamino)fluoren-9-on [11] und **25** hergestellt und nach *Methode A* gereinigt (Umkristallisation aus Propanol/Wasser unter Zugabe von wenig verd. Ammoniak) - bis zur Entfärbung - und Trocknen bei 120°/1,3 Pa: 60% weisse Kristalle vom Smp. 279–281°. - IR.: 3445 (Indol-NH), 3050 (Aromaten), 2885, 2845, 2803 (NMe₂), 1230 (C-O-C), 742 (*o*-disubst. Aromaten). - MS.: 457 (Basispik, M^+), 413 (M^+ - NMe₂), 228,5 (M^{2+}).

$C_{31}H_{27}N_3O + 0,1 H_2O$	Ber. C 81,05	H 5,97	N 9,15	O 3,83%
(459,36)	Gef. „ 81,01	„ 6,15	„ 9,21	„ 3,69%

3,6-Bis(dimethylamino)-9-[2-(2-hydroxyphenyl)-indol-3-yl]fluorenyliumperchlorat (**24**). Analog zu **23** nach *Vorschrift 2* hergestellt, sauer aus 2-Methoxyäthanol/Natriumperchlorat/Eisessig/Wasser umkristallisiert und bei 110°/1,3 Pa getrocknet: 60% an **24**. - IR.: 3340 (br., OH, Indol-NH), 2925, 2810 (NMe₂), 1210 (C-OH), 1100 (br., Perchlorat), 842, 798, 752, 726 (Aromaten).

$C_{31}H_{28}ClN_3O_5$	Ber. C 66,72	H 5,06	Cl 6,35	N 7,53	O 14,34%
(558,02)	Gef. „ 66,73	„ 5,18	„ 6,01	„ 7,56	„ 14,34%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Mitteilung: S. Gunzenhauser, B. Hellrung & H. Balli, *Helv.* 62, 171–184 (1979).
- [2] U.S.P. 2,417,897 Re. 23024.
- [3] G. Schwarzenbach & O. Hagger, *Helv.* 20, 1591–1600 (1937).
- [4] A. Egger, Dissertation, Universität Basel 1974.

- [5] *Ciba-Geigy AG*, DOS 2724682 (1976).
- [6] *Fuji Photo Film Co., Ltd.*, DOS 2738191 (1978).
- [7] *Farbenfabriken Bayer AG*, DOS 1619528 (1971).
- [8] *Farbenfabriken Bayer AG*, Belg. P. 713385 (1968).
- [9] *J. Bourdais & A. Lorre*, *J. heterocycl. Chemistry* 12, 6, 1111–1115 (1975).
- [10] *A. Calvaire & R. Pallaud*, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* 250, 3194–3195 (1960).
- [11] *A. Barker & C. C. Barker*, *J. chem. Soc.* 1954, 870–873.
- [12] *B. Hellrung & H. Balli*, *Helv.* 63, 1284 (1980).
- [13] *S. Gunzenhauser*, unveröffentlicht.
- [14] *S. S. Gandhi, H. Hallas & J. Thomasson*, *J. Soc. Dyers & Colorists* 1977, 451–454.
- [15] *G. Hallas, K. N. Paskins, D. R. Waring, J. R. Humpston & A. M. Jones*, *J. chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977 (4), 450–457.
- [16] *G. Hallas, K. N. Paskins & D. R. Waring*, *J. chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, 2281–2286.
- [17] *R. W. Castellino & G. Hallas*, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 1471–1473.
- [18] *G. Hallas*, *J. Soc. Dyers & Colorists* 86, 6, 237–242 (1970).
- [19] *G. Hallas*, *J. Soc. Dyers & Colorists* 83, 368–373 (1967).
- [20] *J. Griffiths*, in 'Colour and Constitution of Organic Molecules', Academic Press London, New York, San Francisco 1976, S. 250–270.
- [21] *A. H. Gomes de Mesquita, C. H. MacGillavry & K. Eriks*, *Acta crystallogr.* 18, 437 (1965).
- [22] *K. Mislow*, *Accounts chem. Res.* 1976, 9, 26–33.
- [23] *P. Andersen*, *Acta chem. scand.* 1965, 19, 629.
- [24] *G. Lewis & J. Bigeleisen*, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 520–526 (1943), *ibid.* 65, 2102–2106 (1943).
- [25] *Å. Davidsson & B. Nordén*, *Chemica Scripta* 1977, 11, 68–75.
- [26] *F. C. Adam & W. T. Simpson*, *J. mol. Spectr.* 3, 363 (1959).
- [27] *M. J. S. Dewar*, *J. chem. Soc.* 1950, 2329–2334.
- [28] *K. N. Paskins*, Ph. D. Thesis, University of Leeds 1975.
- [29] *R. Naef*, unveröffentlicht.
- [30] *S. Gunzenhauser*, unveröffentlicht.
- [31] *C. C. Barker, M. H. Bride & A. Stamp*, *J. chem. Soc.* 1959, 3957–3963.
- [32] *A. Barker & C. C. Barker*, *J. chem. Soc.* 1954, 1307–1309.
- [33] *D. A. Brown & M. J. S. Dewar*, *J. chem. Soc.* 1954, 2134–2136.
- [34] *K. Unverferth, D. Zschiesche & K. Schwetlick*, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 247, 5/6, 302–312 (1971).
- [35] *P. Letellier, R. Gabouriaud & R. Schaal*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 271 C, 1208–1211 (1970).
- [36] *H. Walba & G. Branch*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 3341 (1951).
- [37] *C. C. Barker, G. Hallas & A. Stamp*, *J. chem. Soc.* 1960, 3790–3800.
- [38] *R. G. Bates*, in 'Determination of pH', 2nd Ed., Wiley & Sons, New York, London 1973, S. 244ff.
- [39] *C. L. de Ligny & M. Rehbach*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 727 (1960); *W. J. Gelsema, C. L. de Ligny & H. A. Blijleven*, *ibid.* 86, 852 (1967); *R. G. Bates, M. Paabo & R. A. Robinson*, *J. phys. Chemistry* 67, 1833 (1963).
- [40] *A. Albert & E. P. Sergeant*, in 'Determination of Ionization Constants, 2nd Ed., Chapman & Hall, London 1971, Kap. 4, S. 44ff.
- [41] *C. L. de Ligny, P. F. M. Luykx, M. Rehbach & A. A. Wienecke*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 699 (1960); *M. Paabo, R. A. Robinson & R. G. Bates*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 415 (1965).
- [42] *R. Blume, H. Lachmann, H. Mauser & F. Schneider*, *Z. Naturforsch.* 29b, 500–513 (1974).
- [43] *R. Blume & J. Polster*, *Z. Naturforsch.* 29b, 734–741 (1974).
- [44] *R. Hinman & E. Whipple*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2534 (1962).
- [45] *L. G. Yudin, V. A. Budylin, A. N. Kost & V. I. Minkin*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 176, 1096 (1967).
- [46] *M. A. Paul & F. A. Long*, *Chem. Rev.* 57, 1ff. (1957).
- [47] *G. Branch & H. Walba*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1564–1569 (1954).
- [48] *M. Alfenaar & C. L. de Ligny*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 86, 1185 (1967); *A. van Veen, A. J. Hoefnagel & B. M. Wepster*, *ibid.* 90, 289 (1971); *R. F. Cookson*, *Chem. Rev.* 74, 5 (1974).
- [49] *R. G. Bates*, *J. Res. Bur. Stand* 66A, 197 (1962).