

133. Halochrome Molekeln

3. Mitteilung [1]

Thermodynamische und kinetische Untersuchungen zum acidobasischen Verhalten substituierter 6,6-Diphenyl-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indole

von Bruno Hellrung und Heinz Balli¹⁾

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

(29.IV.80)

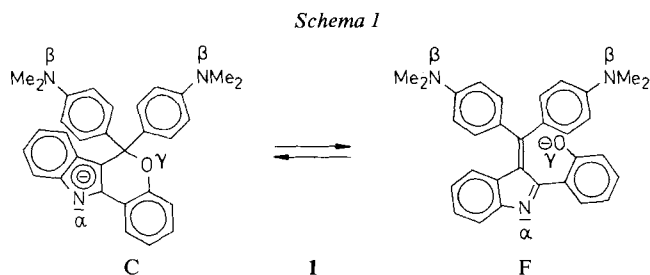
Halochromic Molecules. Thermodynamics and Kinetics of the Acidobasic Behaviour of Substituted 6,6-Diphenyl-6*H*-Chromeno[4,3-*b*]Indoles

Summary

The complex halochromic behaviour of substituted 6,6-Diphenyl-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indoles was investigated by stopped flow techniques and spectrometric methods in 64% methanol/water mixtures at 25°. *pK*-values are determined, rates and mechanisms of coloration reaction are investigated and results are discussed.

1. Einleitung und Problemstellung. - In der vorstehenden Mitteilung [1] wurde die ausgeprägte halochrome Eigenschaft der 6,6-Bis(4-X-phenyl)-6*H*-chromeno[4,3-*b*]indole aufgezeigt. Die Messungen lassen einen komplexen Zusammenhang der Aciditäts- und Tautomeriekonstanten der halochromen Gleichgewichte vermuten.

In dieser Arbeit soll versucht werden, die experimentellen Aciditätskonstanten aus Protonierungsschemata abzuleiten und aus kinetischen Messungen der Colorierungsreaktion weitere Informationen zu den Einzelkonstanten und zum Mechanismus der Colorierung zu erhalten.



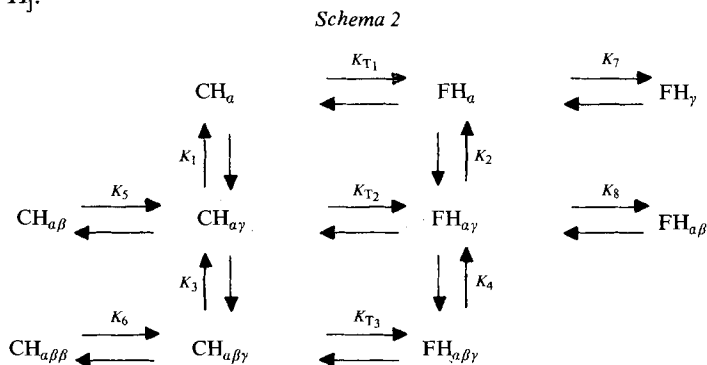
¹⁾ Korrespondenz-Autor.

2. Thermodynamische Untersuchungen, Ableitung der Gleichungen und Diskussion der Ergebnisse. - Die Verbindung **1C/F** besitzt vier protonier- bzw. alkylierbare Stellen, die nachfolgend mit α , β und γ bezeichnet werden (vgl. *Schema 1*). Mit diesen vier Protonierungsstellen lassen sich jeweils maximal zwölf mögliche protonierte Formen für die Chromenverbindung **1C** und den Farbstoff **1F** ableiten. In *Tabelle 1* sind die protonierten Formen der Chromenverbindung aufgeführt.

Tabelle 1. Protonierte Formen der Chromenverbindung **1C**

Protonierte Formen				Protonenzahl	Gesamtladung
C				0	-1
CH _{α}	CH _{β}	CH _{γ}		1	0
CH _{$\alpha\beta$}	CH _{$\beta\beta$}	CH _{$\beta\gamma$}	CH _{$\alpha\gamma$}	2	+1
CH _{$\alpha\beta\beta$}	CH _{$\beta\beta\beta$}	CH _{$\alpha\beta\gamma$}		3	+2
CH _{$\alpha\beta\beta\gamma$}				4	+3

Von diesen protonierten Formen lassen sich einige im untersuchten pH-Bereich (-1 bis +12) vernachlässigen; gleiches gilt für die entsprechenden protonierten Formen **1FH_j**.



In *Schema 2* ist ein mögliches, nach den Messergebnissen wahrscheinliches Protonierungsschema für **1C/F** zusammengestellt. Aus *Schema 2* folgen für den Gleichgewichtszustand die Gleichungen (1) bis (3) und die Umformungen (4) bis (7) mit den Pseudokonstanten K'_1 bis K''_2 :

$$[\text{FH}_{\alpha}]/c_{\text{tot.}} = \left[a + \frac{b}{K_2} [\text{H}^+] + \frac{c}{K_2 K_4} [\text{H}^+]^2 \right]^{-1} \quad (1)$$

$$[\text{FH}_{\alpha\gamma}]/c_{\text{tot.}} = \left[\frac{K_2 a}{[\text{H}^+]} + b + \frac{c}{K_4} [\text{H}^+] \right]^{-1} \quad (2)$$

$$[\text{FH}_{\alpha\beta\gamma}]/c_{\text{tot.}} = \left[\frac{K_2 K_4 a}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_4 b}{[\text{H}^+]} + c \right]^{-1} \quad (3)$$

$$c_{\text{tot.}} = \sum_j [\text{CH}_j] + [\text{FH}_j]; \quad a = 1 + K_7 + \frac{1}{K_{T1}}; \quad b = 1 + K_8 + \frac{1}{K_{T2}} \left(1 + \frac{1}{K_5} \right); \quad c = 1 + \frac{1}{K_{T3}} \left(1 + \frac{1}{K_6} \right)$$

$$[\text{FH}_a]/c_{\text{tot.}} = \frac{1}{a} \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1'} + \frac{[\text{H}^+]^2}{(K_2')^2} \right]^{-1} \quad (4)$$

$$K_1' = \frac{K_2 a}{b}; \quad (K_2')^2 = \frac{K_2 K_4 a}{c}; \quad \left(\frac{[\text{FH}_a]}{c_{\text{tot.}}} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{a}$$

$$[\text{FH}_{a\gamma}]/c_{\text{tot.}} = \frac{1}{b} \left[1 + \frac{K_1''}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2''} \right]^{-1} \quad (5)$$

$$K_1'' = \frac{K_2 a}{b}; \quad K_2'' = \frac{K_4 b}{c}; \quad \left(\frac{[\text{FH}_{a\gamma}]}{c_{\text{tot.}}} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{b}$$

$$[\text{FH}_{a\beta\gamma}]/c_{\text{tot.}} = \frac{1}{c} \left[1 + \frac{(K_1''')^2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_2'''}{[\text{H}^+]} \right]^{-1} \quad (6)$$

$$(K_1''')^2 = \frac{K_2 K_4 a}{c}; \quad K_2''' = \frac{K_4 b}{c}; \quad \left(\frac{[\text{FH}_{a\beta\gamma}]}{c_{\text{tot.}}} \right)_{\text{max}} = \frac{1}{c}$$

$$[\text{FH}_\gamma]/c_{\text{tot.}} = \frac{K_7}{a} \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{(K_2)^2} \right]^{-1} \quad (7)$$

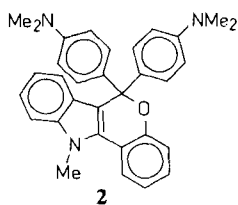
Durch Methylierung von **1** C/F in Stellung *a* und/oder *γ* bzw. Ersatz der Dimethylamino- (*β*) durch Methoxygruppen oder je ein H-Atom werden die Konstanten a-c vereinfacht.

Nachstehend werden für einige, später diskutierte Beispiele die resultierenden Faktoren angegeben.

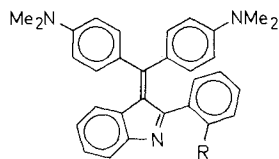
α-Methylierung	γ-Methylierung	Ersatz einer Me₂N-Gruppe	Ersatz beider Me₂N-Gruppen
a = 1 + (1/K _{T1})	a = K ₇	a: unverändert	a = unverändert
b: unverändert	b = 1	b: unverändert	b = 1 + (1/K _{T2})
c: unverändert	c = 1	c = 1 + (1/K _{T3})	[FH _{aβγ}] = 0

Für die Verbindung **1** und den strukturverwandten Methyläther **15** sind in den *Figuren 1-3* die pH*-abhängigen UV./VIS.-Spektren in 64proz. Methanol/Wasser und die gemessenen Extinktions/pH*-Profile dargestellt.

Schema 3



(Modell für **1** CH_a)

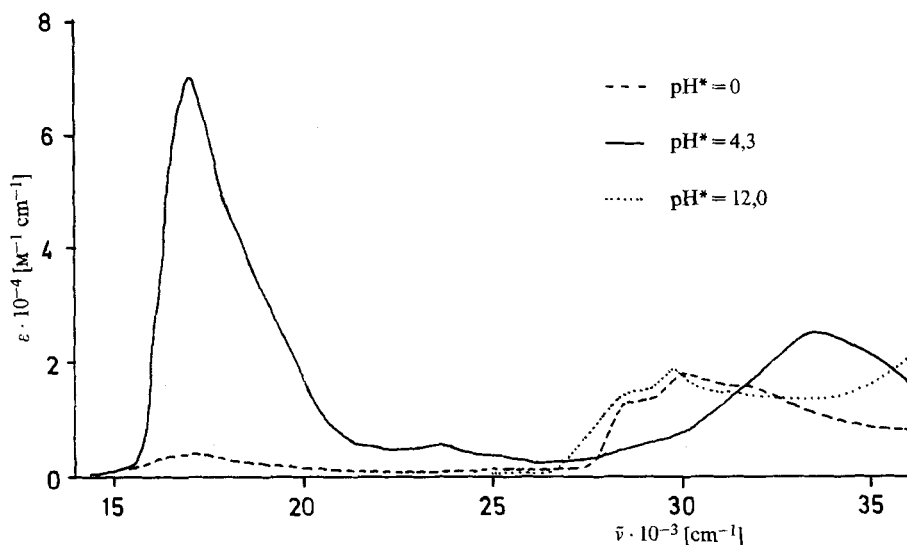


15 R = OMe

16 R = H

17 R = Cl

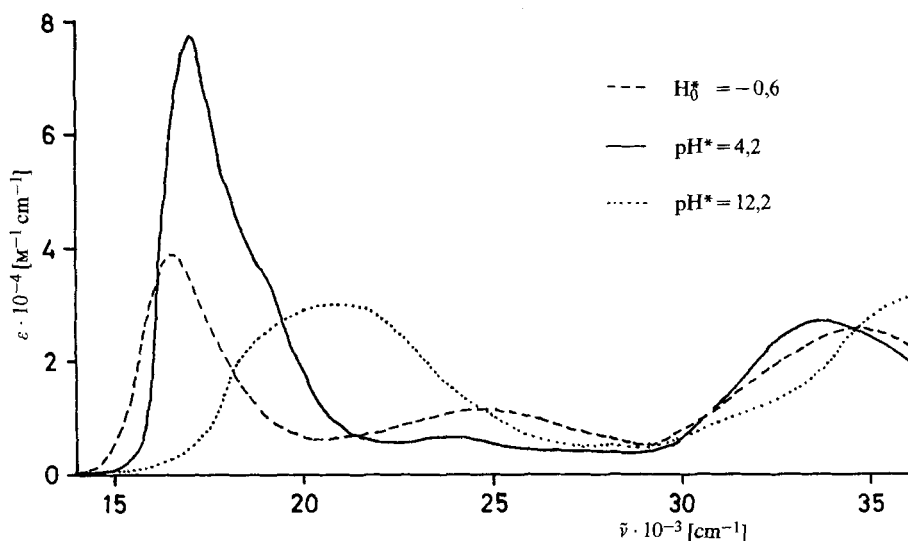
(Modell für **1** FH_γ)


 Fig. 1. pH^* -Abhängigkeit des UV./VIS.-Spektrums von **1** in 64proz. Methanol/Wasser

Wie auch in den meisten anderen Fällen [1] - ausgenommen Störungen durch Folgereaktionen oder sehr langsame Gleichgewichtseinstellung - zeigt die Auswertung nach (8), dass immer *Einprotonengleichgewichte* auftreten ($n=1$), trotz der komplizierten Zusammenhänge nach (1) bis (7).

$$\log \frac{(E_{\lambda}^{\text{S}} - E_{\lambda})}{(E_{\lambda} - E_{\lambda}^{\text{B}})} = n \cdot (\text{pH}^* - \text{p}K^*) \quad (8)$$

E_{λ}^{S} : Ext. beim Grenzwert (sauer); E_{λ}^{B} : Ext. beim Grenzwert (basisch); E_{λ} : Ext. bei pH^*


 Fig. 2. pH^* -Abhängigkeit des UV./VIS.-Spektrums von **15** in 64proz. Methanol/Wasser

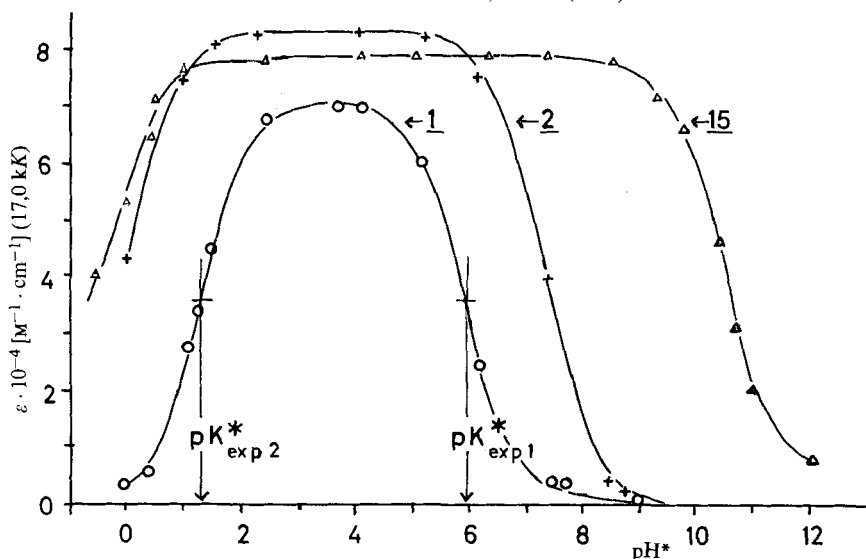


Fig. 3. Extinktions/pH*-Profile von 1, 2 und 15 in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° und $\mu = 0,04 \pm 0,01$ (für $\text{pH}^* \geq 1,5$)

Dieser Umstand erleichtert die Auswertung der Messungen beträchtlich. Für «Glockenkurven», die durch starke Überlagerungen beider Flanken des Extinktions/pH*-Profils zustandekommen, z. B. bei 23 [1], ist diese einfache Auswertungsmethode allerdings irreführend. Solche «Glockenkurven» lassen sich besser durch graphische Methoden nach Blume *et al.* [2] oder durch Ausgleichsrechnungen auswerten.

Die UV./VIS.-Spektren von 1, 2 und 15 im pH*-Bereich 1 bis 6 bzw. 0 bis 10 sind fast identisch und somit den protonierten Formen $\text{FH}_{a\gamma}$, $\text{FMe}_a\text{H}_\gamma$ bzw. $\text{FH}_a\text{Me}_\gamma$ (bei 1, 2 bzw. 15) zuzuordnen (FMe_γ für 15: $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 30000$ bei $\text{pH}^* \geq 11$). Die Form FH_a tritt im Gleichgewicht von 1 praktisch nicht auf, d. h. $K_{T_1}^* \ll 1$.

Tabelle 2. Experimentelle Daten aus dem Extinktions/pH*-Profil für 1, 2 und 15 in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° und $\mu = 0,04 \pm 0,01 \text{ M}$ (für $\text{pH}^* \geq 1,5$)

Verbindung	$\text{pK}_{\text{exp 1}}^*$	$\text{pK}_{\text{exp 2}}^*$	ϵ_{max} (bei 17,0 kK)
1	5,93	1,29	70000
2	7,32	$-0,08 \pm 0,20$	82000
15	10,55	$-0,15 \pm 0,10$	80000

Die grossen Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} von 7×10^4 bis $8,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ für 1, 2 und 15 (vgl. Tab. 2) und die gute Basenstabilität bestätigen, dass unter den Arbeitsbedingungen die anderen Tautomeren ($K_{T_2}^* \gg 1$) und auch die Farbstoffbasen vernachlässigbar sind. Daraus folgt, dass $\text{pK}_{\text{exp 1}}^*$ von 1 (5,93) dem pK_1^* bzw. $\text{pK}_1^{*''}$ in (4) bzw. (5) mit $K_1^* = K_2^* a/b \approx K_2^*/K_{T_1}^*$ zuzuordnen ist. Entsprechend ist $\text{pK}_{\text{exp 2}}^*$ (1,29) dem pK_2^* bzw. $\text{pK}_2^{*''}$ in (5) bzw. (6) mit $K_2^* = K_4^* b/c \approx K_4^* K_{T_3}^* K_6^*$ zuzuordnen.

Aus den Maximalextinktionen von **1** und dem voll ringgeöffneten **15** errechnet sich für **1** nach (5) unter der Annahme, dass keine Extinktionsänderung durch die Einführung der γ -Methylgruppe verursacht wird, was durch Übereinstimmung der VIS.-Spektren von FH_a bei **15**, **16** und **17** [3] bestätigt wird: $b \approx 1,14$, d. h. $K_{T_2}^*, K_5^* \geq 7$.

Ganz analog lassen sich für **2** und **15** die experimentellen Daten zuordnen:

Für **2**: $pK_{exp 1}^* = 7,32 \approx pK_2^* - pK_{T_1}^*$; $pK_{exp 2}^* = -0,08 \approx pK_4^* + pK_6^* + pK_{T_3}^*$

Für **15**: $pK_{exp 1}^* = 10,55 \approx pK_2^* + pK_7^*$; $pK_{exp 2}^* = -0,15 \approx pK_4^*$

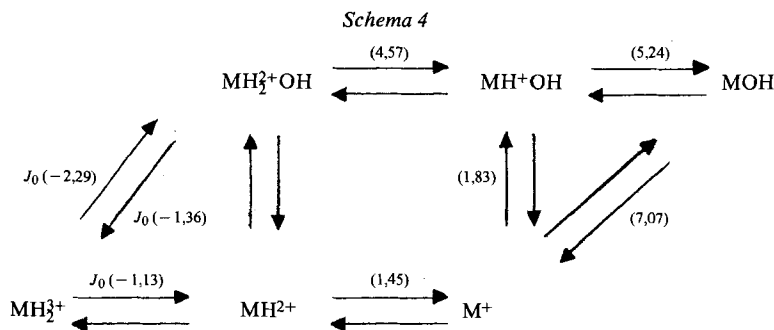
Der pK^* von ca. 10,6 für die Indol-NH-Deprotonierung ($pK_2^* + pK_7^*$ bei **15**) wird auch bei **16** gefunden. Die VIS.-Spektren von **2** bei $pH^* > 10$ zeigen, dass $K_{T_1}^* \leq 5 \cdot 10^{-4}$ ist; daraus folgt $pK_2^* = 10,8 \pm 0,2$ und $pK_7^* \leq 0$.

Mit $pK_2^* = 11,0$ (2-(2-Hydroxyphenyl)-indol) und $pK_4^* = -0,15$ (**15**) erhält man:

Für **1**: $pK_{T_1}^* \approx 5$; $pK_7^* \approx -0,48$; $pK_{T_3}^* + pK_6^* \approx 1,40$

Für **2**: $pK_{T_1}^* \approx 3,7$; $pK_{T_2}^* \ll 0$ (aus ϵ_{max}); $pK_{T_3}^* + pK_6^* \approx 0,07$

Es sollte möglich sein, diese Ergebnisse mit Messergebnissen an Malachitgrün zu vergleichen, dessen Protonierungsschema mit den experimentellen pK -



Abkürzungen: M^+ = Malachitgrün; MOH = Carbinol; () = pK -Werte bzw. J_0 -Werte.

Werten in Wasser bei 20° und der Ionenstärke $0,50 M$ nach Untersuchungen von *Cigen* [4] und nach *Anthony-Barbier & Rumpf* [5] in *Schema 4* zusammengestellt ist. Mit $pK_{exp 1}^*$ und $pK_{exp 2}^*$ vergleichbar sind die Aciditätskonstanten MOH/M^+ (pK 7,07) und MH_2^+OH/M^+ (pK 2,74). Berücksichtigt man die unterschiedlichen Bedingungen der Messung (Temperatur, Ionenstärke, Ausbleichmechanismus und Medium), so ist die Übereinstimmung mit den Werten für $pK_{exp 1}^*$ (5,93) und $pK_{exp 2}^*$ (1,29) von **1** erstaunlich gut.

Mit zunehmendem Ersatz der Dimethylamino- durch Methoxygruppen oder durch je ein H-Atom im Stammsystem **1** wird der Einfluss von $K_{T_1}^*$ stärker, d. h. $pK_{exp 1}^*$ wird zunehmend kleiner (vgl. *Tab. 3*).

Tabelle 3. Zusammenstellung der Daten pK_{exp}^* und ϵ_{max} aus Figur 3 und [1]

Verbindung ^{a)}	R ¹	R ²	$pK_{exp 1}^*$	$pK_{exp 2}^*$	ΔpK^*	$\epsilon_{max} \cdot 10^{-4}$
1	Me ₂ N	Me ₂ N	5,93	1,29	4,64	7,00
2	Me ₂ N	Me ₂ N	7,32	-0,08	7,40	8,20
3	Me ₂ N	MeO	3,98	0,31	3,67	2,16
4	Me ₂ N	H	3,65	-0,18 ± 0,2	3,83	0,416
6	MeO	MeO	0,10 ± 0,1			1,75
8	MeO	H	-1,1 ± 0,1 ^{b)}			1,42
9	H	H	-2,3 ± 0,1 ^{b)}			1,15

a) Verbindungs-Nr. entsprechend der Bezeichnung in [1].

b) H_0^+ -Werte [6] [7].

Für eine Anwendung der Chromogene in Durchschreibesystemen ist eine grosse Farbstärke (ϵ_{max}) und ein günstiger pH-Arbeitsbereich (ΔpK^*) von Bedeutung. Beide Grössen lassen sich, wie die Beispiele in *Tabelle 3* zeigen, durch Wahl der Substituenten R¹ und R² steuern.

Ersatz der Donor-Dimethylaminogruppen durch Methoxygruppen oder durch je ein H-Atom verschiebt den Colorierungsbereich ΔpK^* durch Verkleinerung von $K_{T_1}^*$ in den stärker sauren Bereich. Durch eine zunehmende Verengung des Colorierungsbereichs («Glockenkurve») und mit $K_{T_1}^*$ parallelgehende Verkleinerung von $K_{T_2}^*$ nimmt ϵ_{max} jedoch ab. Ebenso können durch Änderungen an der Indolteilstruktur die Eigenschaften gesteuert werden. Durch *N*-Methylierung des Indols vergrössert sich der Colorierungsbereich und ϵ_{max} wird optimal. Schliesslich könnte durch Einführung geeigneter Substituenten am Phenolteil der pK^* -Wert des Phenols (pK_2^*) und damit die Ringschlussstendenz ($K_{T_1}^*$ und $K_{T_2}^*$) variiert werden.

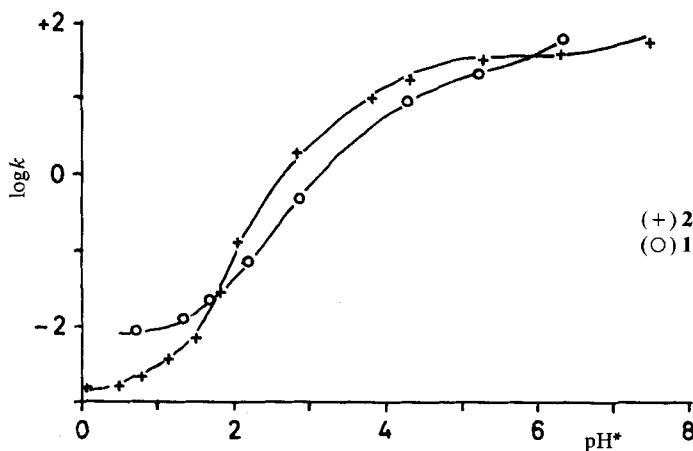


Fig. 4. $\log k/pH^*$ -Diagramm der Colorierungsreaktion von 1 und 2 in 64proz. Methanol/Wasser bei 25° und $\mu = 0,04 \pm 0,01 M$ (für $pH^* > 1,5$); k in s^{-1} ; Ausgleichskurve nach (18)

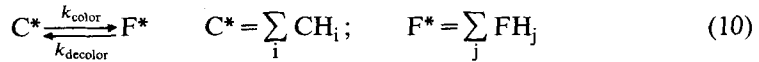
3. Kinetische Untersuchung der Colorierung, Ableitung der Gleichungen und Diskussion der Ergebnisse. - Mischt man farblose, schwach alkalische Lösungen von 1 oder 2 mit Pufferlösung bestimmter pH^* -Werte, so lässt sich die Colo-

rierungsreaktion VIS.-spektroskopisch mit *Stopped-Flow-Technik* verfolgen. Dabei ergibt sich ein $\log k/pH^*$ -Diagramm (Fig. 4), das Informationen über den Reaktionsmechanismus der Colorierung und die pK^*/pH^* -Abhängigkeit der Reaktanten enthält.

Die Colorierungsreaktion ist erster Ordnung, folgt also streng dem Zeitgesetz:

$$\ln(E_\infty - E_t) = \text{konst} - k_{\text{exp}} \cdot t \tag{9}$$

Für das Gegenreaktionssystem:



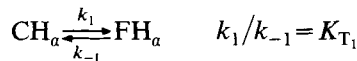
ist dann:

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{color}} + k_{\text{decolor}} \tag{11}$$

Nach *Schema 2* sind mehrere Wege der Colorierung denkbar, von Bedeutung können allerdings nur die Wege $CH_a \rightarrow FH_a$ und $CH_{ay} \rightarrow FH_{ay}$ sein (Wege 1 und 2).

Bei Anwendung der Methode der «Gleichgewichtsnäherung» [8] erhält man die folgenden Gleichungen (12) bis (17):

a) Für Weg 1:

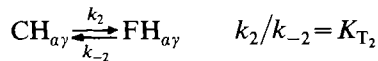


$$k_{\text{exp}} = k_1 \left(\frac{[CH_a]}{[C^*]} + \frac{1}{K_{T_1}} \frac{[FH_a]}{[F^*]} \right) \tag{12}$$

$$\frac{[CH_a]}{[C^*]} = \left[1 + \frac{[H^+]}{K_1} (1 + 1/K_5) + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_3} (1 + 1/K_6) \right]^{-1} \tag{13}$$

$$\frac{[FH_a]}{[F^*]} = \left[(1 + K_7) + \frac{[H^+]}{K_2} (1 + K_8) + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_4} \right]^{-1} \tag{14}$$

b) Für Weg 2:



$$k_{\text{exp}} = k_2 \left(\frac{[CH_{ay}]}{[C^*]} + \frac{1}{K_{T_2}} \frac{[FH_{ay}]}{[F^*]} \right) \tag{15}$$

$$\frac{[CH_{ay}]}{[C^*]} = \left[\frac{K_1}{[H^+]} + (1 + 1/K_5) + \frac{[H^+]}{K_3} (1 + 1/K_6) \right]^{-1} \tag{16}$$

$$\frac{[FH_{ay}]}{[F^*]} = \left[\frac{K_2}{[H^+]} (1 + K_7) + (1 + K_8) + \frac{[H^+]}{K_4} \right]^{-1} \tag{17}$$

Keines der Reaktionssysteme (12) bzw. (15) kann einzeln die experimentellen $\log k/pH^*$ -Diagramme befriedigend beschreiben. Wahrscheinlich wird der Mechanismus der Colorierungsreaktion nur durch Kombination beider Wege beschrieben, wobei Änderungen in den pK^* -Werten stark eingehen. So hat die Einführung der Methylgruppe in **1** zu **2** eine Vergrößerung von K_{T1}^* um den Faktor 20 zur Folge (siehe unter Kap. 2); dies führt dazu, dass der Summand $(1/K_{T1}^*) \cdot ([FH_a]/[F^*])$ in (12) entsprechend weniger Einfluss gewinnt. In *Figur 4* ist dies als stärker ausgeprägte pH^* -Abhängigkeit der Kurve für **2** relativ zu **1** zu erkennen.

Die maximale Geschwindigkeitskonstante der Colorierung für **2** beträgt (unter den Messbedingungen) etwa 80 s^{-1} . Nach einem Übergangsbereich mit der Steigung $d \log k/d pH^* \leq 1$ wird bei $pH^* \approx 2$ eine Steigung von 2 erreicht; danach flacht die Messkurve mit einem Endwert von $\log k \approx -3$ bei $pH^* \approx 0$ wieder ab. Diese Abflachung lässt sich durch Beteiligung von Weg 2 erklären. Für **1** sind dagegen durch Anteiligerwerden *aller* Summanden die Verhältnisse viel unübersichtlicher, aber auch hier ist die Abflachung der Messkurve bei tiefen pH^* -Werten offensichtlich.

Die Messkurven lassen sich durch Ausgleichsrechnung ausgezeichnet anpassen. Ausgehend von der vollständigen, siebenparametrischen, aus (12) und (15) abgeleiteten Gleichung (18) wurden die Gleichungen vereinfacht und jeweils die Ausgleichsrechnung durchgeführt.

$$\log k = \log [k_a (1/(1 + a_1 + a_2) + 1/a_3) + k_b (a_1/(1 + a_1 + a_2) + 1/K_E (1 + a_4))] \quad (18)$$

$$a_1 = 10^{pK_A - pH^*}; \quad a_2 = 10^{pK_B - 2pH^*}; \quad a_3 = 10^{pK_C - pH^*}; \quad a_4 = 10^{pK_D - pH^*}$$

$$\log k = \log [k_a (1/(1 + a_1 + a_2) + 1/a_3) + k_b (a_1/(1 + a_1 + a_2) + 1/K_E)] \quad (19)$$

$$\log k = \log [k_a (1/(1 + a_1 + a_2) + 1/a_3) + k_b/K_E (1 + a_4)] \quad (20)$$

$$\log k = \log [k_a (1/(1 + a_1 + a_2) + 1/a_3) + k_b/K_E] \quad (21)$$

Die Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen) mit den Funktionsgleichungen (18) bis (21) ergibt die folgenden Werte (vgl. *Tab. 4*).

Tabelle 4. Ergebnisse der Ausgleichsrechnung

	1			2		
	(18)	(19)	(20)	(18)	(20)	(21)
pK_A	$4,42 \pm 0,05$	$4,44 \pm 0,03$	$4,49 \pm 0,05$	$4,04 \pm 0,07$	$4,05 \pm 0,12$	$4,07 \pm 0,12$
pK_B	$6,83 \pm 0,10$	$6,74 \pm 0,06$	$6,49 \pm 0,06$	$6,54 \pm 0,11$	$6,56 \pm 0,07$	$6,54 \pm 0,08$
pK_C	$6,08 \pm 0,05$	$6,09 \pm 0,03$	$6,11 \pm 0,08$	$7,31 \pm 0,23$	$7,33 \pm 0,16$	$7,33 \pm 0,18$
pK_D	nicht signifikant	-	-	$-0,29 \pm 0,5$	$-0,20 \pm 0,4$	-
K_E	ca. 10	4 ± 2	-	> 10 nicht signifikant	-	-
k_a	$22,2 \pm 0,5$	$22,4 \pm 0,8$	$23,2 \pm 0,4$	$35,0 \pm 5$	$35,7 \pm 4,6$	$36,0 \pm 5$
k_b	ca. 0,06	$0,028 \pm 0,01$	-	nicht signifikant	-	-
k_b/K_E	ca. $6 \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	nicht signifikant	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$

K_D und k_b können wegen des eingeschränkten Messbereichs nicht genügend genau berechnet werden.

Die errechneten Parameter der *Tabelle 4* lassen sich durch (12) bis (17) interpretieren:

$$\begin{array}{lll} pK_A \approx pK_1^* + pK_5^* & pK_C \approx pK_2^* - pK_{T_1}^* & K_E \approx K_{T_2}^* \cdot K_3^* \\ pK_B \approx pK_1^* + pK_3^* + pK_6^* & pK_D \approx pK_4^* & k_a = k_1; \quad k_b = k_2 \cdot K_5^* \end{array}$$

Ein Vergleich der Werte zeigt für **1** die Übereinstimmung der aus thermodynamischen Messungen ($pK_{\text{exp}1}^* = 5,93$) und kinetischen Messungen ($pK_C = 6,09$) erhaltenen Daten; entsprechendes gilt für **2** ($pK_{\text{exp}1}^* = 7,32$, $pK_C = 7,33$ und $pK_4^* = ca. -0,20$, $pK_D = ca. -0,25$). Die Unterschiede in den pK_A -Werten (4,45 und 4,05) für **1** und **2** können mit der Einführung der Methylgruppe erklärt werden; daraus resultieren auch die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten.

Aus den Messungen der Colorierungsreaktion kann geschlossen werden, dass die Reaktion vor allem durch die Chromenringöffnung über Weg 1 ($\text{CH}_a \rightarrow \text{FH}_a$), gefolgt von schneller Protonierung gesteuert wird. Im stark sauren Bereich wird Weg 2 ($\text{CH}_{a\gamma} \rightarrow \text{FH}_{a\gamma}$) dominierend.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.118.0.78) unterstützt.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen wurden dankenswerterweise von *S. Gunzenhauser* zur Verfügung gestellt [1].

Die Messungen wurden in den Lösungsmittelgemischen 64proz. Methanol/Wasser bei 25° und der Ionenstärke $\mu \leq 0,04 \pm 0,01 \text{ M}$ (für $\text{pH}^* \geq 1,5$), die pH^* -Messungen mit einer Glaselektrode (geeicht gegen wässrige Eichpuffer) durchgeführt. Der Elektrodenfehler wurde korrigiert. Messmethoden, Messgeräte, Reagenzien und Symbole sind in [8] beschrieben.

Die Ausgleichsrechnungen wurden mit einem Computer *Digital MINC II* (mit Diskettenleser RX-02 und Display VT-105) mit einem Ausgleichsprogramm von *R. Naef* (nach *Newton-Gauss-Marquart* [9]) und Funktionsprogrammen (Kurzbezeichnungen: «Bell 1», «Bell 2», «Color» und «Kin 1-T») durchgeführt.

Die Fehler der pK^* -Werte betragen (wenn nicht angegeben) $\pm 0,05$ bis 0,10, diejenigen der Geschwindigkeitskonstanten ± 5 –10%. Die H_0^* -Werte ($\text{H}_2\text{SO}_4/64\% \text{ MeOH}$) sind [6] entnommen (mit $pK^* = 0,00$ für *p*-Nitranilin nach [7]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitt.: *S. Gunzenhauser & H. Balli*, *Helv.* 63, 1264 (1980).
- [2] *R. Blume, H. Lachmann, H. Mauser & F. Schneider*, *Z. Naturforsch.* 29b, 500 (1974); *R. Blume & J. Polster*, *ibid.* 29b, 734 (1974); 30b, 358 (1975); *R. Blume, H. Lachmann & J. Polster*, *ibid.* 30b, 263 (1975) und weitere Arbeiten in *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 97, 104.
- [3] *S. Gunzenhauser*, unveröffentlicht.
- [4] *R. Cigen*, Dissertation Universität Lund 1956.
- [5] *A. M. Anthony-Barbier & P. Rumpf*, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1474.
- [6] *K. Unverferth, D. Zschiesche & K. Schwetlick*, *Z. physik. Chem. (Leipzig)* 247, 302 (1971).
- [7] *P. Letellier, R. Gaboriand & R. Schaal*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C* 271, 1208 (1970).
- [8] *S. Gunzenhauser, B. Helrbrug & H. Balli*, *Helv.* 62, 171 (1979).
- [9] *D. W. Marquardt*, *Soc. Ind. Appl. Math. J.* 11, 431 (1963); (entnommen: *Hoffmann & Hofmann*, «Einführung in die Optimierung», Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 187ff).