

32. Kreuzkonjugierte Cyanine und Merocyanine aus Salzen 1-substituierter 2,3-Dimethylchinoxaline

3. Mitteilung¹⁾

Über die Indikatoreigenschaften der Farbbasen und die Tautomerie der konjugaten Farbsäuren

von Dieter Schelz

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

(4. XII. 81)

Crossconjugated Cyanines and Merocyanines, Obtained from Salts of 1-Substituted
2,3-Dimethylquinoxalines: On the Properties of the Dye Bases in Acidic Media

Summary

UV./VIS. and ¹H-NMR. spectra of the indicator bases **1** in acidic solutions are presented. The solutions of the dye acids N and NN' (*Scheme 2*) are in general not stable due to tautomerism. The relative pK_a-values are set in relation to data of equilibria and half-life periods. The latter ones depend on the substituents and on the acidity of the solutions. An inverse substituent effect observed in protic solvents is ascribed to solvolytic reactions.

The dye base **1S** (X = SO₃Na, R = C₆H₅) was synthesized starting with chlorobenzene. The cyanines **2** were obtained on treatment of **1** with HClO₄ in CH₃CN; solutions of **1** in H₂SO₄, however, yielded on dilution tautomeric salts that were isolated as the perchlorates **3**.

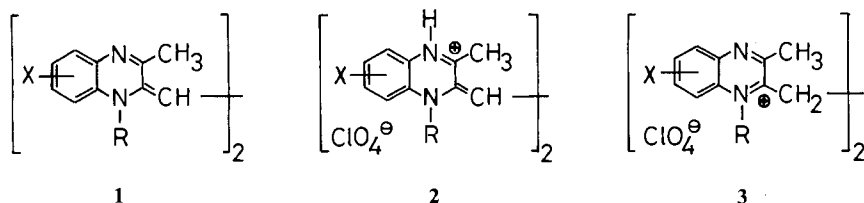
1. Einleitung. – In einer vorangegangenen Mitteilung [2] ist die Synthese der indigoiden Farbbasen **1** mit einer umfassenden Substituentenpalette X und ihre spektroskopische Charakterisierung in neutralen Lösungsmitteln beschrieben worden. Ein wesentlicher Bestandteil des chromophoren Systems von **1** sind die N-Atome in den Positionen 4 und 4'. Die Aufnahme eines Protons an einem dieser Zentren, die durch Konjugation mit den Donorgruppen RN(1) und RN(1') begünstigt wird, müsste deshalb eine merkliche Farbänderung zur Folge haben. Bestimmte strukturelle Voraussetzungen in **1** [2] sollten andererseits die Bildung von Radikalen erleichtern. Als Ursache für den beim Ansäuern der Lösungen von **1** zu beobachtenden Farbumschlag von rot- bis blautichig violett nach blau sind grundsätzlich beide Möglichkeiten zu diskutieren (vgl. [3]).

¹⁾ 2. Mitteilung s. [1].

Nach dem Farbumschlag bleichen die sauren Lösungen von **1** häufig mehr oder weniger rasch aus. Eine besonders schnelle, zu vollständigem Verlust der langwelligen Absorption führende Extinktionsabnahme wurde an gepufferten wässrigen Lösungen eines Sulfonates **1S** ($=\mathbf{1}$, $X=6-\text{SO}_3\text{Na}$, $R=\text{C}_6\text{H}_5$), beobachtet, wobei die Ausbleichgeschwindigkeit bei pH 5,0 ein Maximum durchlief. Auch isolierte Farbsalze **2** sind gelegentlich instabil (vgl. [1–3] und *Exper. Teil*).

In konzentrierter Schwefelsäure zeigten nur Farbbasen **1** mit Akzeptorsubstituenten ($X=\text{NO}_2$, SO_2CH_3 , CN und CF_3) eine langwellige Extinktion; in den meisten anderen Fällen liessen sich durch Ausfällen mit verdünnter wässriger Natriumperchloratlösung isomere Salze **3** gewinnen, wobei in den schwefelsauren Lösungen vermutlich die Spezies NCC' dominiert²⁾, deren N-Atom in Stellung 4 beim Verdünnen mit Wasser ein Proton verliert. In Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid lösten sich die farblosen Perchlorate **3** mit intensiv blauer Farbe. Da aus **3** auch in protischen Lösungsmitteln farbige Molekeln (partiell) gebildet wurden, durften beim Isolieren mitgefällte anorganische Salze nicht durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Dies erschwerte die Gewinnung reiner Proben von **3** zur Elementaranalyse, doch ermöglichten ¹H-NMR.-Spektren in D_3 -Nitromethan einen zweifelsfreien Strukturnachweis.

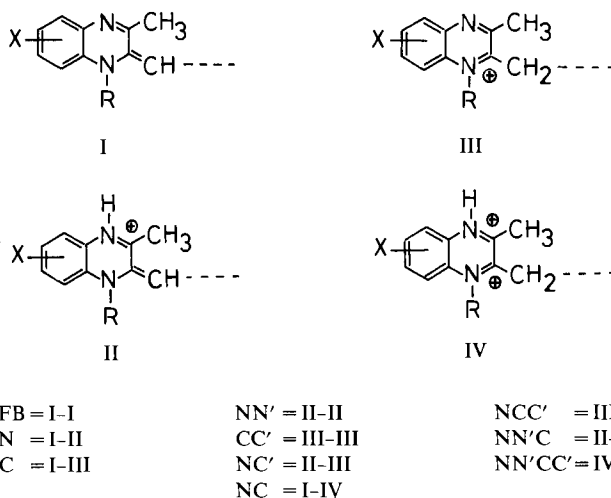
Schema 1



Die oben beschriebenen Beobachtungen führten schliesslich zur Hypothese, das Ausbleichverhalten der Farbstoffe **1** in sauren Lösungen werde generell durch Bildung kurzweilig absorbierender Tautomerer verursacht. Obwohl Farbstoffe mit vergleichbaren Strukturelementen, nämlich Vinyloge des Indigos [4] [5] und des Thioindigos [4] [6] [7] sowie vinyloge indigoide Farbstoffe aus der Thiazin- und Oxazinreihe [8] bekannt sind, wurde vergeblich nach einem veröffentlichten Beispiel für eine analoge Tautomerie gesucht. Das Ziel der folgenden spektroskopischen Untersuchungen war deshalb, die farbgebende Komponente der angesäuerten Lösungen zu identifizieren und festzustellen, ob und unter welchen Voraussetzungen sich Gleichgewichte zwischen **1**, den mit **1** korrespondierenden Farbkationen N und NN' und den Tautomeren C , CC' und NC' einstellen.

²⁾ Die Elementsymbole N , N' , C und C' bezeichnen die Zentren, an welchen Protonen gebunden wurden; mit FB =Farbbase bedeuten also: N =an $\text{N}(4)$ protonierte FB , C =an $\text{C}-\text{C}(2)$ protonierte FB , NN' =an $\text{N}(4)$ und $\text{N}(4')$ protonierte FB , usw., $\text{NN}'\text{CC}'$ schliesslich=an allen vier basischen Zentren protonierte FB ; mit FB korrespondieren so insgesamt neun Kationen, die sich auf je eine Zweierkombination der Bausteine I bis IV zurückführen lassen (*Schema 2*). Die Bezeichnung mit Ziffern wie **1** ($=\text{FB}$), **2** ($=\text{NN}' + 2 \text{ClO}_4^-$) und **3** ($=\text{CC}' + 2 \text{ClO}_4^-$) soll den isolierten Verbindungen vorbehalten bleiben; ferner bedeutet FS =Farbsäure (N und/oder NN').

Schema 2



2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. – Für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in der Regel Lösungen der Farbbasen **1** in CDCl_3 [2] mit wenigen Tropfen Trifluor- oder Deuteriotrifluoressigsäure angesäuert (*Tab. 1*).

Hinsichtlich des Aufspaltungsschemas sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit denen der Farbbasen in neutralen Lösungen identisch. Die charakteristischen Singulette für die Protonen der Methinkette und der Methylgruppen an C(3) und N(1) werden durch die Salzbildung jedoch um *ca.* 0,4 bzw. 0,2 und 0,1 ppm nach tieferem Feld verschoben. Separate Signale für die HN-Protonen der Farbsalze werden nicht registriert; sie erscheinen zusammen mit denjenigen der überschüssigen Trifluoressigsäure als breites Singulett, in der Regel oberhalb 10,2 ppm. Mit steigender Säurekonzentration verstärkt sich die Signalverschiebung nach tieferem Feld (*Tab. 1*, Beispiele **1b**, **1g** und **1o**).

Diese Befunde lassen sich wie folgt interpretieren: Die vergleichsweise langsame Protonenaufnahme an C-Atomen [9] bewirkt, dass beim Ansäuern der Lösungen ausschliesslich die Cyaninstrukturen N und NN' entstehen. Wegen der hohen Austauschgeschwindigkeit an den Heteroatomen [10] findet die niedrigere Symmetrie von N keine Entsprechung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Ein Hinweis auf Radikalbildung fehlt (vgl. [1]).

3. UV./VIS.-Spektren. – Die UV./VIS.-Spektren von stärker sauren Lösungen von **1** (Mischungen mit Trifluoressigsäure oder Mineralsäuren) zeigen im langwelligeren Absorptionsbereich je eine unterschiedlich strukturierte Bande (s. *Tab. 2*). Im Normalfalle erscheint auf der zur kurzwelligen Seite abfallenden Flanke eine schwach ausgeprägte Schulter. Mit zunehmendem Akzeptorcharakter des Substituenten X in **1** und abnehmender Acidität der Lösungen finden sich alle Übergangsformen bis zu vereinzelt auftretenden Doppelmaxima. Im Einklang mit den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden kann hieraus auf Gleichgewichte unter

Tabelle 1. FT-¹H-NMR-Daten der Farbbasen **1** in Säuren und angesäuerten Lösungsmitteln

Nr.	X	R	Lösungsmittel	Chemische Verschiebungen (in ppm, rel. zu TMS)				
				H ₃ C–C(3)	HC=C(2)	H–C(8)	übrige aliph. H	übrige arom. H
1a	6-NO ₂	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,91	5,39	6,42	-	6,8–8,2
	6-NO ₂	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOD	1,83	5,29	6,32	-	7,2–8,1
1b	6-SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CF ₃ COOD ^{a)}	2,09	5,67	6,64	-	7,4–8,1
1c	6-CN	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,87	5,31	6,37	-	7,2–8,1
1d	6-CF ₃	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,88	5,29	6,43	-	7,3–7,8
1e	6-COOEt	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOD	1,90	5,27	6,35	1,35, 4,33	7,3–8,0
1f	6-Br	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,85	5,25	6,20	-	7,2–7,9
1g	6-Cl	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,85	5,25	6,27	-	7,0–7,9
	6-Cl	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH (1:1 ^{b)})	1,91	5,39	6,33	-	7,2–8,1
1h	H	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,87	5,25	6,34	-	7,0–7,8
1i	6-CH ₃	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOH	1,83	5,21	6,23	2,26	6,9–7,8
1k	^{c)}	C ₆ H ₅	CDCl ₃ /CF ₃ COOD	1,91	~5,3	-	-	7,0–8,0
1l	H	4-Cl–C ₆ H ₄	CD ₂ Cl ₂ /CF ₃ COOD	2,05	~5,3	6,46	-	7,1–7,8
			CF ₃ COOD ^{a)}	2,89	6,84	7,38	3,90	8,4–8,6
1n	6-NO ₂	CH ₃	CDCl ₃ /CF ₃ COOH ^{b)}	2,68	6,37	7,16	3,59	7,53
1o	6,7-Cl ₂	CH ₃	CF ₃ COOD	2,81	6,71	7,36	3,76	7,58
1q	6,7-(CH ₃) ₂	CH ₃	CDCl ₃ /CF ₃ COOH ^{b)}	2,64	6,35	6,77	2,30, 2,35, 3,35	7,16

a) In CDCl₃/CF₃COOH unlöslich.

b) Zusätzliche Signale von Umwandlungsprodukten.

c) In Formel **1** ist HC(8) durch N(8) zu ersetzen (X = H).

Tabelle 2. UV/VIS.-Daten der Farbbasen **1** in Chloroform/Trifluoressigsäure 10:1 (v/v) und hypsochrome Verschiebung beim Übergang zum polareren und zum protischen Lösungsmittel

Nr.	X	R	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹] (log ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{ϵ} (Å) ^{a)}	$\bar{\nu}_{\text{CH}_3\text{CN}}^{\text{b)}$	$\bar{\nu}_{\text{ROH}}^{\text{c)}$
1a	6-NO ₂	C ₆ H ₅	14490 (4,56)	23530 (4,18)	30770 (4,31)	14860
1b	6-SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	14490 (4,50)	26110 (4,27)	31950 (4,33)	14900
1c	6-CN	C ₆ H ₅	14390 (4,49)	25840 (4,28)	31950 (4,32)	14790
1d	6-CF ₃	C ₆ H ₅	14290 (4,33)	27030 (4,15)	33000 (4,27)	14790
1e	6-COOEt	C ₆ H ₅	14230 (4,47)	25770 (4,29)	31950 (4,31)	14390
1f	6-Br	C ₆ H ₅	13560 (4,63)	27030 (4,21)	31750 (4,45)	14090
1g	6-Cl	C ₆ H ₅	13480 (4,52)	27250 (4,18)	31950 (4,37)	14210
1h	H	C ₆ H ₅	13830 (4,37)	27030 (4,23)	32470 (4,20)	-
1i	6-CH ₃	C ₆ H ₅	13330 (4,50)	27170 (4,23)	31950 (4,31)	13930
1j	6-OCH ₃	C ₆ H ₅	12610 (4,49)	25640 (3,98)	30580 (4,23)	-
1k	e)	C ₆ H ₅	16750 (4,37)	26250 (4,05)	37450 (4,26)	15240
1l	H	C ₆ H ₄ Cl	13990 (4,52)	27780 (4,13)	32260 (4,37)	14180
1m	3-C ₆ H ₅ f)	C ₆ H ₄ Cl	12903 (4,26)	25770 (3,98)	32260 (4,26)	-

a) λ_{ϵ} = Extinktionsabnahme (in %) des Maximums bei tiefsten Wellenzahlen nach Δt [Min.].

b) Maximum bei tiefsten Wellenzahlen, in CH₃CN/H₂SO₄ 5:2.

c) Maximum bei tiefsten Wellenzahlen, in CH₃OCH₂CH₂OH/konz. wässr. HCl-Lösung 10:1.

d) Maximum bei tiefsten Wellenzahlen, in CH₃CN/CF₃COOH 4:1.

e) S. Tabelle 1, Fussnote c.

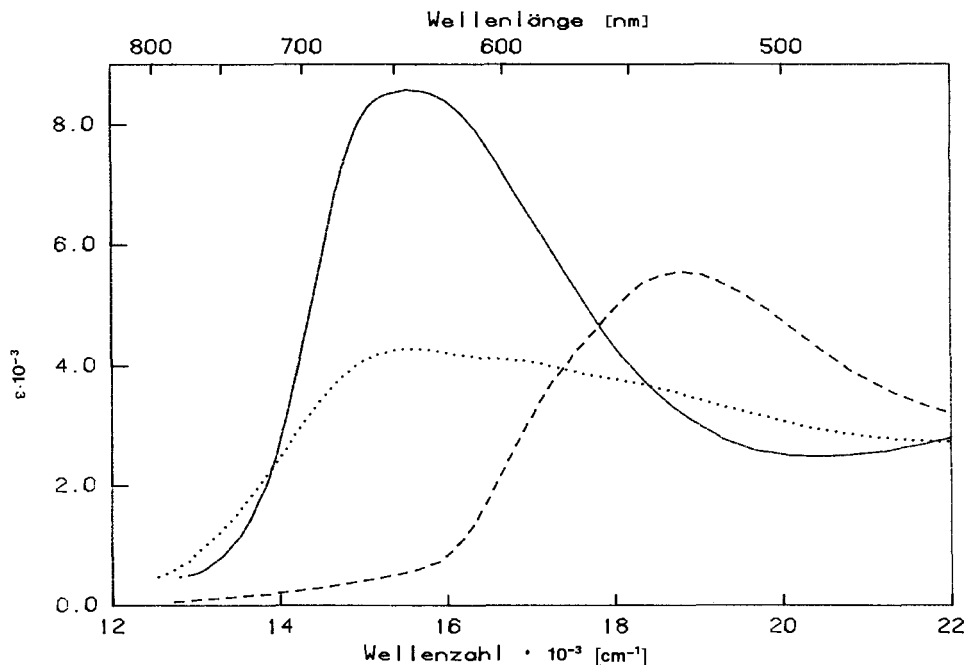
f) In Formel **1** ist CH₃ an C(3) durch C₆H₅ zu ersetzen.

Beteiligung von (mindestens) zwei im langwelligen Bereich absorbierenden Komponenten ($\Delta \tilde{\nu}$ ca. 1000 cm^{-1}) geschlossen werden.

Die Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{FS}}^2$ des langwelligen Absorptionsmaximums dieser sauren Lösungen von **1** wird systematisch durch die Substituenten X beeinflusst. Entsprechendes gilt für die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NP}}$ von Naphthophenazinonfarbstoffen [11] [12], die aufgrund ihrer Synthese analoge Strukturmerkmale aufweisen. Die Korrelation von $\tilde{\nu}_{\text{FS}}$ (CHCl_3 /Trifluoressigsäure) mit $\tilde{\nu}_{\text{NP}}$ (CHCl_3) ergibt eine annähernd lineare Regression: $\tilde{\nu}_{\text{FS}} = 1,2 \cdot \tilde{\nu}_{\text{NP}} - 3300 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$; $n = 7$, $r = 0,97$. Hingegen führt Korrelation von $\tilde{\nu}_{\text{FS}}$ mit Hammettschen σ_p -Werten [13] bei **1g** ($X = 6\text{-Cl}$) und **1f** ($X = 6\text{-Br}$) zu stärkeren Abweichungen ($r = 0,94$, $n = 10$). Wie der Vergleich mit den Spektren von **1** (= FB) in Dimethylformamid zeigt [2], besteht zusätzlich ein Zusammenhang zwischen dem Korrelationsfaktor und der Ansprechbarkeit: $\rho_{\text{FB}}/\rho_{\text{FS}} \approx 0,5$; $r_{\text{FB}}/r_{\text{FS}} \approx 0,75$. Eine Korrelation von $\tilde{\nu}_{\text{FB}} - \tilde{\nu}_{\text{FS}}$ mit σ_p aber ergibt $r = 0,92$.

Um die Zuverlässigkeit der ermittelten Mindestwerte der Extinktion abschätzen zu können, ist auch der nach einem geeignet erscheinenden Zeitintervall Δt ermittelte Extinktionsabfall $\Delta \epsilon$ in Tabelle 2 vermerkt. Für längere Zeit gelagerte Mischungen von z.B. CHCl_3 , Glycoläthern und Acetonitril mit Säuren ergeben sich wesentlich grössere $\Delta \epsilon(\Delta t)$ -Werte. Offenbar bilden sich aus den Lösungsmittelmolekeln unter Säurekatalyse Zersetzungsprodukte, deren Konzentration in der Regel bereits nach 24 Std. ausreicht, analytische Mengen der Farbstoffe rasch und irreversibel zu zerstören. Vergleichbare Effekte wurden auch bei anderen indigoiden Farbstoffen gefunden [14].

Der Übergang vom aprotischen zum protischen Medium verursacht eine hypsochrome Verschiebung (letzte Spalte in Tab. 2). Zum Vergleich werden in der Figur UV./VIS.-Spektren des Disulfonates **1S** wiedergegeben, wobei auf eine Extrapolation von $\epsilon_{\text{gem}} = f(t)$ auf $\epsilon_{t=0}$ verzichtet wurde (vgl. Kap. I). Die Lösungen von **1S** in 0,01N HCl zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (die schnell ausbleichenden Lösungen wurden nicht überprüft); ein Versuch, die $\text{p}K_a$ -Werte der mit **1S** korrespondierenden Farbsäuren N und NN' zu ermitteln, muss nicht zuletzt aus diesem Grund problematisch erscheinen (vgl. Exper. Teil).



Figur. UV./VIS.-Spektren des Dinatrium-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-(äthandiyli- den)dichinoxalin-disulfonates (**1S**) in 0,01N HCl (—; $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 15600 \text{ cm}^{-1}$), 0,01N KOH (---; $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 18800 \text{ cm}^{-1}$) und wässriger Pufferlösung pH 4,68 (.....).

Tabelle 3. Halbwertszeiten und Gleichgewichtslagen von Lösungen der Farbbasen **1** in CHCl_3 /Trifluoressigsäure^{a)}

Nr.	X	R	T [°C]	Ein- waage ^{b)}	n ^{c)}	t _{1/2} [Min.]	$\frac{E_0 - E_\infty}{E_0}$ ^{d)}
1f	6-Br	C ₆ H ₅	40	0,20-0,39	3	8,8 ± 0,42	(0,30/0,28) 0,31 ± 0,035
1g	6-Cl	C ₆ H ₅	40	0,18-0,20	3	10,4 ± 0,85	(0,44/0,42) 0,43 ± 0,008
1h	H	C ₆ H ₅	40	0,23-0,46	3	16,9 ± 0,45	(0,36/0,42) 0,38 ± 0,028
1i	6-CH ₃	C ₆ H ₅	40	0,24-0,34	3	24,0 ± 1,9	(0,96/0,84) 0,88 ± 0,056
1j	6-OCH ₃	C ₆ H ₅	40	0,31-0,76	4	7,2 ± 0,21	(1,00/1,00) 1,00
1k	e)	C ₆ H ₅	40	0,24-0,42	3	110 ± 30	
1l	H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	40	0,24-0,63	3	5,7 ± 0,12	(0,08/0,12) 0,10 ± 0,011
1o	6,7-Cl ₂	CH ₃	40	0,15-0,36	3	3,29 ± 0,07	(0,20/0,24) 0,22 ± 0,021
1q	6,7-(CH ₃) ₂	CH ₃	40	0,15-0,31	3	12,3 ± 0,21	(1,00/1,00) 1,00
1j	6-OCH ₃	C ₆ H ₅	20	0,35-0,51	3	56,0 ± 2,3	

a) 2 ml CF₃COOH in 20 ml Endvolumen.

b) In mg pro 20 ml Endvolumen.

c) Anzahl Einzelmessungen.

d) Ermittelt aus der Extinktionsabnahme pro Halbwertszeit; in Klammern angegeben sind die Werte für die jeweils kleinste und grösste Farbstoffkonzentration.

e) Siehe Tabelle 1, Fussnote c.

4. Gleichgewichtslagen in CHCl_3 /Trifluoressigsäure. - Da bei einer Protonenaufnahme an N(4) von **1** eine wesentlich grössere Anzahl von π -Zentren zur Delokalisierung der Ladung angeboten wird, sind für die konkurrierenden Reaktionen an den Zentren N(4) und C-C(2) unterschiedliche Ansprechbarkeiten auf Substituenteneffekte und für akzeptorsubstituierte Farbbasen **1** eine die farbigen Molekeln begünstigende Gleichgewichtslage vorhersehbar (s. auch Gl. 2a-d). Tatsächlich unterscheiden sich bei **1a-1e** (R=C₆H₅, X=NO₂ bis COOEt) die Gleichgewichtsextinktionen nur unwesentlich von den Anfangswerten, wobei die Gleichgewichtslage sehr schnell erreicht wird und sich verlässliche Messdaten nicht ermitteln lassen. Gelegentlich ist die Konstanz des Endwertes danach über mehrere Stunden verfolgt worden. Eine zusätzliche Extinktionsabnahme liess sich nur feststellen, wenn weniger reine Lösungsmittel verwendet wurden, ein Effekt, der zur Überprüfung der Lösungsmittelqualität diene.

Mit zunehmendem Donorcharakter der Substituenten verschiebt sich die Gleichgewichtslage zuungunsten der farbigen Molekeln; andererseits steigt die Halbwertszeit des Ausbleichvorganges zunächst an, um nach Durchlaufen eines Maximums, das bei den *N*-Phenylderivaten mit **1i** (X=6-CH₃) erreicht wird, wieder abzufallen (Tab. 3). Die Extinktion/Zeit-Kurven wurden einer logarithmischen Analyse nach der Differenzenmethode [9] [15] unterzogen. In der Regel - Ausnahme **1f** (X=Br, R=C₆H₅) - liess sich keine Abweichung von der für Reaktionen (pseudo)erster Ordnung erwarteten linearen Beziehung feststellen.

Die Verbindungen **4** und **5** (Schema 4) sind die Modellsbstanzten, deren UV./VIS.-Spektren Rückschlüsse auf die Eigenschaften der kurzweilig absorbierenden Molekeln zulassen. Zeitabhängige Spektren vom Ausbleichvorgang in sauren

Lösungen von **1** zeigen, dass anstelle der langwelligen Absorptionsbande der farbigen Spezies FB, N und NN' in der Regel eine neue Bande bei *ca.* $27\,000\text{ cm}^{-1}$ (CHCl_3) erscheint. Da in diesem Bereich nur die Basen **5** absorbieren – *ca.* $26\,300\text{ cm}^{-1}$ (CH_3CN) [16] – nicht aber die Salze von **4**, muss angenommen werden, dass sich die Spezies C (oder NC') während des Ausbleichvorganges anreichert.

Vorversuche hatten gezeigt, dass in Dichloräthan/Trifluoressigsäure mit vergleichbaren Ergebnissen zu rechnen ist; allerdings ist bei Verwendung aprotischer, nicht mit Wasser mischbarer Lösungsmittel zu berücksichtigen, dass kleine, nicht definierte Mengen Wasser, die durch Zugabe einer hygroskopischen Säure in die Messlösungen gelangen, die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen. Durch Verwendung einer mit definierten Mengen Äthanol stabilisierten Qualität des Lösungsmittels liessen sich die erwarteten Störungen auf ein vertretbares Mass reduzieren. Um zusätzliche unerwünschte Effekte auszuschliessen (s. oben), wurde die Trifluoressigsäure stets erst kurz vor Messbeginn zugegeben.

5. Ausbleichverhalten in protischen Lösungsmitteln. – Nach Zusatz von Mineralsäure zu Suspensionen der Farbbasen **1** in Äthanol, Propanol oder Eisessig erreichen die makroskopisch homogenen Lösungen eine maximale Extinktion erst nach längerem Stehenlassen, wobei in bestimmten Fällen (Basen **1** mit Akzeptor-substituenten in Eisessig/Salzsäure) die Extinktionskoeffizienten aller Messpunkte zwischen $12\,500$ und $40\,000\text{ cm}^{-1}$ mit einem nahezu konstanten (Abweichungen maximal 9%) Faktor anwachsen. Bei Raumtemperatur bleibt die Extinktion danach konstant. Bei höherer Temperatur folgt ein langsamer Ausbleichvorgang, wobei den Lösungen von **1a–1d** ($X = \text{NO}_2$, SO_2CH_3 , CN und CF_3) die langwellige Absorption nahezu vollständig verloren geht.

Die logarithmische Analyse ergibt hier zwei einander im Übergangsbereich schneidende Geraden. Die beiden aus deren Steigung ermittelten Halbwertszeiten wachsen mit zunehmendem Donorcharakter von X bis zum Durchlaufen maximaler Werte an, wobei Messungen in 2-Propanol/konz. wässr. HCl-Lösung 10:1 bei 50° folgende Werte für $t_{1/2}$ ergaben: für **1a** ($X = \text{NO}_2$) 59 und 83 Min., für **1c** ($X = \text{CN}$) 94 und 150 Min., für **1g** ($X = \text{Cl}$) 213 und 562 Min. und für **1i** ($X = \text{CH}_3$) 152 und 325 Min.³⁾ Diese von den Ergebnissen mit CHCl_3 /Trifluoressigsäure-Lösungen von **1** stark abweichenden Befunde deuten darauf hin, dass 1) ein Teil des Farbstoffes anfangs in kolloidal gelöster Form vorliegt (vgl. [14]), dass 2) die Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes während des Nachlöseprozesses erfolgt und dass 3) mindestens eine der tautomeren Spezies diesem Gleichgewicht durch solvolytische Folgereaktionen entzogen wird.

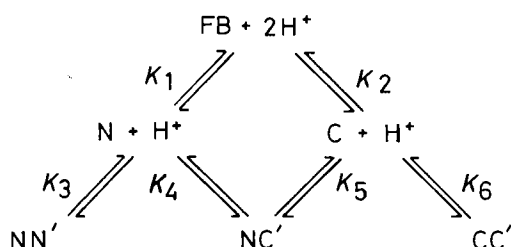
6. Potentiometrische Titration. – Bei der Titration von **1d** ($X = \text{CF}_3$, $R = \text{C}_6\text{H}_5$) in Nitrobenzol/Dichloräthan mit Perchlorsäure zeigt die Titrationskurve zwei dicht beieinander liegende Stufen, wobei bereits die Zugabe des der ersten Stufe entsprechenden Säureäquivalentes die Lösungsfarbe nach blau umschlagen lässt. Da in vergleichbaren aprotischen Lösungsmitteln die Titrationskurven der meisten Diamine und Amingemische deutlich voneinander abgesetzte Stufen aufweisen [17] [18], mit nivellierenden Effekten also nicht zu rechnen ist, deutet die Kurvenform hier auf eine geringe pK_a' -Differenz von N und NN' (s. auch Gl. 4).

7. Diskussion der Dissoziationskonstanten. – Die für das Ausbleichverhalten relevanten Dissoziationskonstanten der einbasischen und zweibasischen Kationensäuren werden durch *Schema 3* und *Gleichung 1* definiert⁴⁾.

3) Wird der Nachlöseprozess nicht abgewartet, so ergibt die Auswertung der dem Extinktionsmaximum folgenden Messpunkte eine zusätzliche Gerade.

4) Das Ladungszeichen der H^+ -Ionen wird wie bei N, NN' usw. weggelassen: $[\text{H}] \equiv [\text{H}^+]$.

Schema 3



$$K_1 \cdot K_4 = K_2 \cdot K_5$$

$$\begin{array}{ll}
 K_1 = \frac{[\text{FB}]_\infty [\text{H}]}{[\text{N}]_\infty} & K_2 = \frac{[\text{FB}]_\infty [\text{H}]}{[\text{C}]_\infty} \\
 K_3 = \frac{[\text{N}]_\infty [\text{H}]}{[\text{NN}']_\infty} & K_4 = \frac{[\text{N}]_\infty [\text{H}]}{[\text{NC}']_\infty} \\
 K_5 = \frac{[\text{C}]_\infty [\text{H}]}{[\text{NC}']_\infty} & K_6 = \frac{[\text{C}]_\infty [\text{H}]}{[\text{CC}']_\infty}
 \end{array} \quad (1)$$

Nach *Strier & Cavagnol* lassen sich Halbstufenpotentiale 6-substituierter Chinoxaline mit «gemischten» σ -Konstanten korrelieren [19]. Setzt man voraus, dass sich die Substituenteneffekte auf K_1 bis K_6 durch analoge *Hammett*-Beziehungen beschreiben lassen (*Gl. 2a* und *2b*), so lässt sich zeigen, dass für die $[\text{H}]$ -unabhängigen Quotienten K_C/K_N zumindest annähernd lineare Beziehungen gelten sollten (im Grenzfall mit vernachlässigbar kleinem Δx fällt das Korrekturglied $\rho_N \cdot \Delta\sigma$ in *Gl. 2c* fort).

$$\log K_C - \log K_N = \sigma_C \rho_C; \sigma_C = x_C \sigma_p + (1 - x_C) \sigma_m \quad (2a)$$

$$\log K_N - \log K_N = \sigma_N \rho_N; \sigma_N = x_N \sigma_p + (1 - x_N) \sigma_m \quad (2b)$$

$$\log K_C - \log K_N = \text{konst.} + \sigma_C (\rho_C - \rho_N) + \rho_N \Delta\sigma \quad (2c)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_C - \sigma_N = (x_C - x_N) (\sigma_p - \sigma_m) \quad (2d)$$

7.1. «Normalfall» (ohne Berücksichtigung von Farbstoffen **1** mit extremen Donor- oder Akzeptorsubstituenten). Ausgehend von der Farbbase FB sei zunächst die Aufnahme des ersten Protons diskutiert, das zwischen den Bindungsstellen N(4) und C–C(2) differenzieren muss. Da optimale Konjugation in den Farbstoffen **1** nur bei planarer Anordnung erreicht wird und die Verdrillung der beiden Molekelhälften von **1** um die zentrale Bindung mit zunehmender Raumerfüllung der Substituenten an N(1) und C(3) ansteigt, wird die Aufnahme eines Protons am Zentrum C–C(2) mit einer energetisch günstigen Änderung der Geometrie einhergehen, wobei zusätzlich ein Rotationsfreiheitsgrad (partiell) gewonnen wird. Die Tendenz zur Dissoziation eines Protons wird deshalb in C wesentlich kleiner sein

als in N (Gl. 3). Der Anteil von N am Gleichgewicht wird also im Normalfall – unabhängig von der $[H]$ -Konzentration – stets vernachlässigbar klein sein.

$$\frac{[N]_{\infty}}{[C]_{\infty}} = \frac{K_2}{K_1} \ll 1 \quad (3)$$

Mit steigender Acidität der Lösungen muss schliesslich die Aufnahme eines zweiten Protons diskutiert werden: Da in NN' die zusätzliche Ladung wiederum über das gesamte π -System delokalisiert wird, wird in NN' die Tendenz zur Dissoziation voraussichtlich nur wenig grösser sein als in N (Gl. 4).

$$\frac{K_1}{K_3} = \frac{[FB]_{\infty} [NN']_{\infty}}{[N]_{\infty}^2} \approx 10^{-1} \text{ bis } 10^{-2} \quad (4)$$

Um den Quotienten $[NN']_{\infty}/[CC']_{\infty}$ abschätzen zu können, muss zusätzlich davon ausgegangen werden, dass bei Bis-ammoniumsalzen [20–22] und zwei-basischen Carbonsäuren [23] der Gleichung 6 entsprechende Quotient K_b/K_a aus zweiter und erster Dissoziationskonstante stets (viel) kleiner als eins ist, ein Effekt, der die Tendenz zur Dissoziation eines Protons aus CC' erheblich verstärken wird.

Wie an homologen Reihen gezeigt wurde [20] [24], ist dieser Effekt eindeutig auf eine durch den Abstand der ladungstragenden Zentren bestimmte Coulomb-Wechselwirkung zurückzuführen. In NN' wird sich dieser Effekt deshalb nur in abgeschwächter Form auf die Dissoziation auswirken, da dieser Abstand dort vergleichsweise gross ist und eine viel geringere Partialladung berücksichtigt werden muss.

Sieht man von extremen Beispielen mit stark raumerfüllenden Substituenten um die zentrale Bindung ab, so kommt man zum Schluss, dass die Coulomb-Abstossung die sterischen Effekte überkompensieren wird (Gl. 5):

$$\frac{[CC']_{\infty}}{[NN']_{\infty}} = \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_6} \ll 1 \quad (5)$$

Wird ferner berücksichtigt, dass der oben diskutierte, auf sterische Faktoren zurückzuführende Energiegewinn nur einmal eingebracht werden kann, folgt Gleichung 6:

$$\frac{K_2}{K_6} = \frac{[FB]_{\infty} [CC']_{\infty}}{[C]_{\infty}^2} \ll 1 \quad (6)$$

Die analoge Gleichung 7 wird durch Kombination von Gleichung 3 und Gleichung 4 erhalten:

$$\frac{K_2^2}{K_1 \cdot K_3} = \frac{[FB]_{\infty} [NN']_{\infty}}{[C]_{\infty}^2} \ll 1 \quad (7)$$

Bei «optimaler» $[H]$ -Konzentration werden also im Normalfall auch die Gleichgewichtskonzentrationen von FB , NN' und CC' vernachlässigbar klein sein (vgl. den exper. Befund mit **1S**, Kap. 1). Umgekehrt hat die Forderung nach $[C]_{t=\infty}/[NN']_{t=\infty} \leq 1$ zur Voraussetzung, dass $[N]_{t=0}/[NN']_{t=0} \leq K_2/K_1$ sein muss, eine Beziehung, die sich mit $[H]_{t=0} = [H]_{t=\infty}$ aus den durch Gleichung 1 definierten Konstanten ergibt (vgl. die exper. Befunde in Kap. 4).

Die gesuchte optimale $[H]$ -Konzentration lässt sich aus dem Quotienten Q^C durch Differentiation nach $d[H]$ herleiten (Gl. 8 und 9), wobei $Q^C = f([H])$ eine «Glockenkurve» beschreibt.

$$Q^C = \frac{[C]_{\infty}}{[FB]_{\infty} + [N]_{\infty} + [C]_{\infty} + [NN']_{\infty} + [CC']_{\infty}} \quad (8a)$$

$$Q^C = \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot K_6 [H]}{K_1 K_2 K_3 K_6 + (K_1 + K_2) K_3 K_6 [H] + (K_1 K_3 + K_2 \cdot K_6) [H]^2} \quad (8b)$$

$$[H]_{\text{opt}}^C = \left(\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6}{K_1 \cdot K_3 + K_2 \cdot K_6} \right)^{1/2} \quad (9)$$

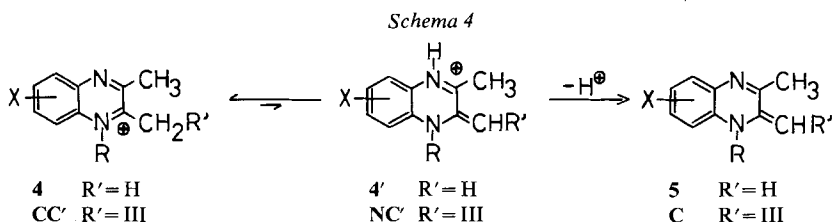
Im Grenzfall mit vernachlässigbar kleinen Gleichgewichtskonzentrationen von CC geht Gleichung 9 in 10a über, zusätzlich gilt dann Gleichung 10b.

$$[H]_{\text{opt}}^C = (K_1 \cdot K_3)^{1/2}, \text{ wenn } K_2 \cdot K_6 \gg K_1 \cdot K_3 \quad (10a)$$

$$(\text{pH})_{\text{opt}}^C = (\text{pH})_{\text{opt}}^N, \text{ wenn } K_2 \cdot K_6 \gg K_1 \cdot K_3 \quad (10b)$$

Mit analogen Argumenten lässt sich schliesslich die Acidität von NC' abschätzen (Gl. 11): Da nach Unterbruch der Konjugation (C' -Protonierung) eine Delokalisierung der am Zentrum $N(4)$ aufgenommenen Ladung nicht mehr möglich ist, liegt trotz ungleicher Ladung der Reste R' (Schema 4) ein Vergleich mit den Salzen von **4** nahe, in deren Lösungen die Tautomeren **4'** spektroskopisch nicht nachweisbar waren.

$$\frac{[NC']_{\infty}}{[NN']_{\infty}} = \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_5} = \frac{K_3}{K_4} < \frac{[CC']_{\infty}}{[NN']_{\infty}} = \frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 \cdot K_6} \ll 1 \quad (11)$$



7.2. *Verallgemeinerung.* Für Farbbasen **1** mit Akzeptorsubstituenten (Fall 2) erwartet man, dass die für «Normalfälle» (Fall 1) gültige Gleichung 3 in Gleichung 3', für Farbbasen mit Donorsubstituenten (Fall 3) dass Gleichung 5 in

Gleichung 5' übergeht. Im Übergangsbereich zwischen Fall 1 und Fall 2 gilt dann Gleichung 3'', zwischen Fall 1 und Fall 3 Gleichung 5''.

Schema 5

Grenzfälle

Fall 1 («Normalfall»):



Fall 2 (Akzeptorsubstituenten X):



Fall 3 (Donorsubstituenten X):



Übergangsbereiche

Fälle 1/2:



Fälle 1/3:



8. Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten. – Es ist zweckmässig, ebenfalls vom oben beschriebenen «Normalfall» auszugehen, für den vernachlässigbar kleine Gleichgewichtskonzentrationen von CC' vorhergesagt wurden. So sind sowohl auf der Seite der Reaktanten als auch auf der Seite der Produkte ausschliesslich Molekeln beteiligt, die untereinander durch schnelle Säure-Base-Gleichgewichte verknüpft sind; in *Schema 6* wird deshalb zwischen dem Protonenaustausch an Heteroatomen (K_1, K_3, K_5) und dem an C-Atomen (k_2, k_{-2}, k_4, k_{-4}) unterschieden. Die Ausbleichgeschwindigkeit der Farbstofflösungen sollte dann durch die stationären Konzentrationen von FB und N (Hinreaktion) sowie C und NC' (Rückreaktion) bestimmt werden (Gl. 12):

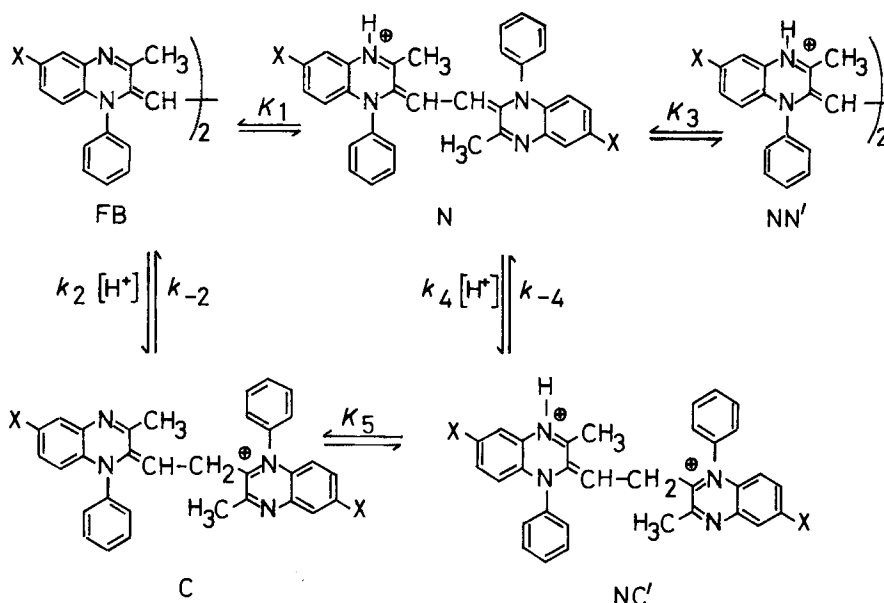
$$-\frac{d[F]}{dt} = k_2[FB][H] + k_4[N][H] \quad (12a)$$

$$+\frac{d[F]}{dt} = k_{-2}[C] + k_{-4}[NC'] \quad (12b)$$

Da die Aktivierungsenthalpien, die zur Ablösung eines Protons aus C bzw. NC' aufgebracht werden müssen, in *erster Näherung* gleich gross sein sollten, lässt sich mit $k_{-2} \approx k_{-4}$ ⁵⁾ die relative Grösse der Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_4 mit Hilfe von K_2 und K_4 abschätzen. Für den oben definierten Normalfall mit $K_2 \ll K_4$ gilt dann $k_2 \gg k_4$, so dass sich das Reaktionsgeschehen mit den vereinfachten Gleichungen 13 und 14 beschreiben lässt.

⁵⁾ Die Ablösung des Protons erfolgt in beiden Fällen vom Zentrum $---CH_2-C(2)$ der Teilstruktur III (*Schema 2*). Da III im Kation C mit I (Ladung ± 0), in NC' jedoch mit II (Ladung $+1$) verknüpft ist, gilt selbstverständlich $k_{-2} \neq k_{-4}$.

Schema 6



Nach dem Vorangegangenen kann diese umkehrbare Reaktion kinetisch wie eine einfachere Reaktion mit nur je einem Reaktant und Produkt behandelt werden (Gleichgewichtsnäherung). Das Symbol F in *Gleichung 13* steht dann für die drei farbigen Molekelsorten, deren stationäre Konzentrationen sich zu [F] summieren lassen, das Symbol P analog für die Produkte. Durch Anwendung der allgemeinen Lösung für eine Reaktion mit Rückreaktion auf *Gleichung 13* erhält man *Gleichung 14*, wobei in die messbare Konstante k_{brutto} sowohl k_a als auch k_{-a} eingehen. Während nach *Gleichung 14c* k_{-a} von [H] unabhängig ist, beschreibt die Funktion $k_a = f([H])$ wiederum eine Glockenkurve mit einem Maximum bei $(K_1 \cdot K_3)^{1/2}$ (vgl. den exper. Befund mit dem Sulfonat **1S**, *Kap. 1*).



$$-\frac{d[F]}{dt} = k_a[F] - k_{-a}[P] \quad (13b)$$

$$K_a = \frac{[P]}{[F]} = \frac{k_a}{k_{-a}} \quad (13c)$$

$$[F] = [F]_{\infty} + [P]_{\infty} e^{-k_{\text{brutto}} t} \quad (14a)$$

$$k_{\text{brutto}} = k_a + k_{-a} = k_a(1 + 1/K_a) \quad (14b)$$

$$k_{-a}[\text{P}] = k_{-2}[\text{C}] \quad (14c)$$

$$k_a[\text{F}] = k_2[\text{H}][\text{FB}] = \frac{k_2 K_1 K_3 [\text{H}]}{K_1 K_3 + K_3 [\text{H}] + [\text{H}]^2} \quad (14d)$$

Betrachten wir nun Lösungen von Farbbasen bei gleicher Säurekonzentration (Tab. 3 und 4), so muss man, um den Einfluss der Substituenten auf k_{brutto} zu verstehen, vier paarweise gegenläufige Effekte berücksichtigen: 1) Beim Übergang von akzeptor- zu donorsubstituierten Farbstoffen wächst K_a an (Gl. 13c, Tab. 4), so dass nach Gl. 14b der Beitrag von k_{-a} zur Bruttoausbleichgeschwindigkeit *abnimmt*. 2) Das Gleichgewicht zwischen den farbigen Spezies verschiebt sich mit steigendem Donorcharakter von X zuungunsten der Farbbase; entsprechend wird nach Gleichung 14d (mit abnehmendem [FB]) die Geschwindigkeitskonstante k_a und damit auch k_{brutto} *abnehmen*. 3) Die mit steigendem Donorcharakter von X anwachsende Elektronendichte am Zentrum C–C(2) der Farbbase wird andererseits die Aufnahme eines Protons erleichtern, so dass k_2 und k_{brutto} *zunehmen*. 4) Bei stark donorsubstituierten Farbstoffen darf schliesslich auch der Beitrag von k_4 nicht mehr vernachlässigt werden, d. h. die Gleichung 14d sollte dann ihre Gültigkeit einbüßen und k_{brutto} *überproportional anwachsen*.

Nach Gleichung 14b lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_{-a} aus den experimentell bestimmten Grössen ableiten. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt beim Übergang von X = Br zu X = CH₃ nur k_{-a} ab, während k_a annähernd konstant bleibt. Erst beim Übergang von X = CH₃ zu X = OCH₃ wächst auch k_a – dann aber sprunghaft – an. *Dieses sprunghafte Ansteigen stützt die Modellvorstellung, dass der Beitrag von k_4 zur Bruttoausbleichgeschwindigkeit im «Normalfall» vernachlässigbar klein ist und erst bei stärker donorsubstituierten Farbstoffen wirksam wird.*

Beim Übergang vom «Normalfall» zu donorsubstituierten Farbstoffen sollten sich die zu erwartenden höheren Gleichgewichtskonzentrationen an CC' durch Abweichungen vom Zeitgesetz 1. Ordnung zu erkennen geben (umkehrbare Reaktion mit einer sich anreichernden Zwischenstufe, vgl. z. B. [9]). Da k_{brutto} aber bis X = CH₃ abnimmt, dürfte für die zu erwartenden Grenzfälle die Gleichgewichtsnäherung auch auf das durch K_6 definierte Gleichgewicht anwendbar werden. Bei **1j** (X = OCH₃, R = C₆H₅) und **1q** (X = 6,7-(CH₃)₂, R = CH₃) mit CC' als voraussichtlichem Endprodukt (vgl. auch *Exper. Teil* in [1]) ist die Reaktion schliesslich nicht mehr umkehrbar und der erste Umwandlungsschritt geschwindigkeitsbestimmend.

Da k_{-a} die Ablösung eines Protons aus der einbasischen tautomeren Säure C beschreibt, sollte sich die Grösse $\log k_{-a}$ über einen grösseren Bereich mit *Hammetschen* σ -Werten korrelieren lassen und ein Knick in der Korrelationsgeraden anzeigen, ab welchen Werten für σ die für den «Normalfall»

Tabelle 4. *Substituentenabhängigkeit der aus den experimentell ermittelten Daten E_0/E_x und k_{brutto} berechneten Grössen K_a , k_a und k_{-a}*

Nr.	X	R	K_a	$1 + 1/K_a$	$k_{\text{brutto}}[\text{Min.}^{-1}]$	$k_a[\text{Min.}^{-1}]$	$k_{-a}[\text{Min.}^{-1}]$	$-\log k_{-a}$
1f	6-Br	C ₆ H ₅	0,45	3,22	0,078	0,024	0,055	1,26
1g	6-Cl	C ₆ H ₅	0,75	2,33	0,067	0,030	0,037	1,43
1h	H	C ₆ H ₅	0,61	2,64	0,041	0,016	0,025	1,66
1i	6-CH ₃	C ₆ H ₅	7,33	1,14	0,029	0,025	0,004	2,40
1j	6-OCH ₃	C ₆ H ₅	> 10 ³	1,00	0,096	0,096	0,000	

postulierte Voraussetzung von vernachlässigbar kleinen Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies CC' nicht mehr zutrifft. Um den durch *Tabelle 4* erhaltenen Hinweis auf eine Unstetigkeit von $\log k_{-a} = f(\sigma)$ zwischen $X=H$ und $X=CH_3$ zu erhärten, scheint es sinnvoll, in dem durch die Substituenten $X=OCH_3$ und $X=COOEt$ abgegrenzten Bereich zusätzliche Wertepaare $\sigma/\log k_{-a}$ zu gewinnen.

Der Autor dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Prof. H. Balli, Dr. B. Hellrung und Dr. R. Naef gebührt Dank für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben. S. [2] [12].

¹H-NMR.-Spektren. S. [2].

UV./VIS.-Spektren. - Spektrophotometer *Beckman Acta C III* und *Unicam SP 800*, kombiniert mit Potentiometerschreiber *Servogor RE 511*. Lösungsmittel und Säuren: *Merck Uvasol* oder *p. A.*

a) *Messungen*. Herstellung der Messlösungen: die Farbbasen **1** [2] wurden in ca. 15 ml Lösungsmittel suspendiert (gelöst), die Säuren (2 ml) zupipettiert, das Endvolumen (20 ml) eingestellt und der Lösevorgang, wenn nötig, durch Ultraschall beschleunigt. Zeitabhängige Spektren von **1n** [$X=6-NO_2$, $R=CH_3$; Eisessig/konz. wässr. HCl-Lösung 10:1; Angabe von λ (nm) und in Klammern $\log \epsilon$ und $E_{t=0}/E_{max}$]: 645 (4,65, 0,531), 513 (4,11, 0,538), 446 (4,20, 0,568), 370 (3,85, 0,539), 326 (4,32, 0,571), 290 (4,14, 0,576), 259 (4,33, 0,583); logarithmische Auswertung der Extinktion/Zeit-Kurve (40°) [9] [15]: zwei Geraden, entsprechend $t_{1/2}^A = 3,3$ Min., $t_{1/2}^B = 4,8$ Min.

b) *Spektren der Tabelle 2*. Für je eine Serie von Spektren wurden die auf 10:1 (v/v) eingestellten Gemische von Lösungsmittel und Säure maximal 8 Std. aufbewahrt (aufgenommen von Herrn W. Kirsch). Aus den Lösungen von H₂SO₄ in CH₃CN begann nach wenigen Std. eine farblose Substanz zu kristallisieren (vgl. [25] [26]).

c) *Ausleichverhalten wässriger Lösungen von 1S* (= **1**, $X=6-SO_3Na$, $R=C_6H_5$). Angabe des für ein Zeitintervall $\Delta t = 10$ Min. aus zeitabhängigen Spektren ermittelten Extinktionsabfalles $100 \Delta E/E_{t=0}$ und in Klammern pH der Pufferlösung nach [27] bei einer Ionenstärke von 0,01 sowie der durch Extrapolation gewonnenen Anfangsextinktionen $E_{korr} = E_{t=0}/C$ für die Messwellenzahlen $\bar{\nu} = 18800$ cm⁻¹ und $\bar{\nu} = 15600$ cm⁻¹ ($d = 1$ cm, $c = 1,0$ mg/25 ml): 2,9 (0,01N KOH; 0,325; 0,036); 12,0 (5,85; 0,308; 0,090); 11,0 (5,66; 0,302; 0,110); 11,6 (5,38; 0,269; 0,143); 13,6 (5,05; 0,254; 0,187); 12,7 (4,68; 0,215; 0,264); 11,9 (4,41; 0,194; 0,318); 11,5 (4,09; 0,170; 0,364); 10,5 (3,79; 0,172; 0,399); < 1 (0,01N HCl; 0,173; 0,452).

d) *Auswertung der extrapolierten Anfangsextinktionen E_{korr} von 1S nach [28]*. Nach Antragen von $y = \log[(E_{korr}(HCl) - E_{korr}(pH)) / (E_{korr}(pH) - E_{korr}(KOH))] = \log[(\epsilon_{HCl} - \epsilon_{pH}) / (\epsilon_{pH} - \epsilon_{KOH})]$ gegen den pH resultierte für die Messwellenzahl $\bar{\nu} = 18800$ cm⁻¹ eine Gerade mit der Steigung $\Delta y/\Delta pH = 1,1$, welche die Parallele zur pH-Skala ($y = 0$) bei pH 5,1 schneidet. Die analoge Auswertung ergab für $\bar{\nu} = 15600$ cm⁻¹ eine Steigung $\Delta y/\Delta pH = -0,8$ und einen Schnittpunkt bei pH 4,8.

Potentiometrische Titration. - Potentiograph *E 436* mit Dosimat der *Metrohm AG*, Herisau. Die Lösung von **1d** (ca. 13 mg) in C₆H₅NO₂/ClCH₂CH₂Cl 2:1 (30 ml) wurde mit HClO₄ in AcOH (ca. 0,1N) titriert; $M_{ber.} = 603$, $M_{gef.} = 623$ (Mittelwert aus zwei Messungen).

Synthesen. - *Herstellung des Betains 4S* (= **4**, $X=6-SO_3^-$, $R=C_6H_5$) und der Farbbase **1S** (= **1**, $X=6-SO_3Na$, $R=C_6H_5$)⁶⁾. a) *Anilinium-4-chlor-3-nitrobenzolsulfonat (6S)*. (In Anlehnung an eine Vorschrift für Natrium-4-chlor-3-nitrobenzolsulfonat [30]). Unter Rühren und Temperaturkontrolle wurden 115 g (1,02 mol) Chlorbenzol allmählich in einem auf 70–85° gehaltenen (2:1)-Gemisch (v/v) aus rauchender und konz. Schwefelsäure gelöst. Nach weiteren 4 Std. bei 110° und Prüfung auf vollständigen Umsatz (homogene Lösung nach Verdünnen einer Probe mit H₂O) wurden analog bei 18°

⁶⁾ Die Unstetigkeit von $\Delta E/E_{t=0} = f(\text{pH})$ oberhalb pH 5,66 weist im Einklang mit der Extinktionsabnahme der Lösung in 0,01N KOH auf eine solvolytische Konkurrenz- bzw. Folgereaktion (vgl. die analogen Befunde in *Kap. 5*).

⁷⁾ Reaktionsschema und alternative Synthesewege für Salze 1-substituierter Dimethylchinoxaline **4**: siehe [16] [29]; Herstellung der Farbbasen **1a-q**: siehe [2].

88 g rauchende Salpetersäure zutropft. Die Lösung wurde dann 2 Std. bei RT. gerührt. Nach allmählicher Zugabe von 200 ml H₂O und Zutropfen von 102 g (1,1 mol) Anilin wurde das Gemisch in verd. wässr. NaCl-Lösung eingetragen und der Niederschlag aus H₂O umkristallisiert: 233 g (69%) **6S**, Smp. 250–255° (Zers.).

C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₅ S	Ber. C 43,6	H 3,4	Cl 10,7	N 8,5	S 9,7%
(330,7)	Gef. „ 43,7	„ 3,2	„ 10,9	„ 8,5	„ 9,7%

b) *Anilinium-4-anilino-3-nitrobenzolsulfonat* (**7S**). Ein Gemisch von 21,6 g **6S** und 78 g Anilin wurde 3 Std. bei 160° gerührt, das überschüssige Anilin durch H₂O-Dampf entfernt und das Rohprodukt unter Zusatz von Aktivkohle aus H₂O/EtOH 4:1 umkristallisiert: 19,4 g (77%) **7S**, Smp. 263–267° (Zers.).

C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₅ S	Ber. C 55,8	H 4,4	N 10,8	S 8,3%
(387,4)	Gef. „ 55,7	„ 4,5	„ 10,9	„ 8,3%

c) *3-Ammonio-4-anilinobenzolsulfonat* (**8S**). Eine Lösung von 9,28 g **7S** in 500 ml CH₃OH/30proz. wässr. HCl-Lösung 9:1 wurde bei RT. an 0,77 g 5proz. Pd/Al₂O₃ hydriert (6 Std.). Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit DMF aufgenommen, die Lösung filtriert, eingeeengt und das Produkt mit verd. wässr. HCl-Lösung gefällt: 5,79 g (92%) **8S**. Analysenprobe aus DMF/H₂O, Smp. 329–330° (Zers.).

C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃ S	Ber. C 54,5	H 4,6	N 10,6	S 12,1%
(264,3)	Gef. „ 54,7	„ 4,7	„ 10,6	„ 12,2%

d) *1-Phenyl-2,3-dimethylchinoxalinium-6-sulfonat* (**4S**). Eine Suspension von 6,09 g (23,0 mmol) **8S** in 40 ml CF₃COOH wurde mit 1,99 g (23,1 mmol) 2,3-Butandion versetzt. Rühren bei RT. ergab nach ca. 5 Std. eine homogene Lösung. Nach schonendem Eindampfen und Aufnehmen mit Aceton: 6,22 g (86%) **4S**, hygroskopische Kristalle, Smp. > 360° (Zers.). – ¹H-NMR. (60 MHz, CF₃COOH): 2,95 (s, H₃C–C(3)); 3,20 (s, H₃C–C(2)); 7,4–8,1 (m, 8 arom. H).

Analysenprobe aus Eisessig (getrocknet 120 Std. bei 115°/0,1 Torr):

C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S + 1 H ₂ O	Ber. C 57,8	H 4,9	N 8,4	S 9,6	H ₂ O 5,4%
(332,4)	Gef. „ 57,6	„ 4,6	„ 8,6	„ 9,4	„ 5,5%

Rohprodukt (getrocknet 65 Std. bei 115°/0,1 Torr):

C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₃ S + 0,5 H ₂ O	Ber. C 59,4	H 4,7	N 8,7	S 9,9	H ₂ O 2,8%
(323,4)	Gef. „ 59,2	„ 4,7	„ 9,1	„ 10,2	„ 2,9%

e) *Dinatrium-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-(äthandiyliiden)dichinoxalin-6,6'-disulfonat* (**1S**). Ein Gemisch aus 10 ml Eisessig, 0,73 g (2,32 mmol) **4S** und 0,19 g (2,32 mmol) Natriumacetat wurde 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Kühlen und Abziehen des Lösungsmittels wurde mit Pyridin aufgenommen, reichlich Aceton zugesetzt, das Rohprodukt abgesaugt und der Farbstoff durch Lösen in wenig Aceton/CH₃OH 5:1 von den zurückbleibenden Verunreinigungen befreit. Der Eindampfrückstand der Farbstofflösung wurde mit Aceton/Pyridin ca. 20:1 aufgenommen, abgesaugt, mit Aceton und Et₂O gewaschen und getrocknet: 0,38 g (49%) **1S**, Smp. > 360° (Zers. ab ca. 200°); Probe mit begrenzter Lagerbeständigkeit. DC. an Cellulose mit CH₃OH. – FT.-¹H-NMR. (D₆-DMSO): 1,67 (s, H₃C–C(3)); 4,86 (s, HC=C(2)); 6,30 (d, H–C(8)); 7,0–7,7 (m, 7 arom. H).

C ₃₂ H ₂₄ N ₄ Na ₂ O ₆ S ₂ + 1,5 H ₂ O	Ber. C 55,1	H 3,9	N 8,0	S 9,2	H ₂ O 3,9%
(697,7)	Gef. „ 55,0	„ 4,1	„ 8,0	„ 8,8	„ 3,6%

Umsetzung von **4S** unter Zugabe externer Oxydationsmittel (vgl. [2]) führte hier nicht zum Ziel; nach Erhitzen von **4S** in Pyridin sowie nach Einwirkung wässr. Pufferlösungen (vgl. [3]) und Aussalzen von **1S** mit NaCl resultierten stärker verunreinigte Proben. Für die Aufnahme der zeitabhängigen Spektren (s. oben) wurde eine säulenchromatographisch (Cellulose/CH₃OH) aufbereitete Probe verwendet.

Herstellung von Farbsalzen 2. – a) *Durch Umsetzen der Farbbasen 1. Allgemeine Vorschrift.* Suspensionen der Farbbasen **1** in CH₃CN wurden nach Zusatz von 70proz. wässr. HClO₄-Lösung ca. 60 Min.

bei RT. gerührt, die tiefblauen Produkte abgesaugt und mit AcOEt gewaschen. Proben zur Elementaranalyse wurden ca. 3 Tage bei 100°/0,1 Torr, die restlichen Proben bei RT./0,1 Torr über H₂SO₄ getrocknet. Die Farbsalze werden von CH₃NO₂ und DMSO partiell oxydiert (vgl. [1]); ihre Löslichkeit in CF₃COOH ist gering. Für die Aufnahme von ¹H-NMR-Spektren eigneten sich je nach Substitution Lösungen in CD₃CN, CD₃CN/DCOOD oder CD₃CN/CF₃COOH.

2,2'-Dimethyl-7,7'-dinitro-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2a**). Aus 0,26 g 3,3'-Dimethyl-6,6'-dinitro-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'-(äthandiyliden)dichinoxalin (**1a**)⁸ und 13 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 10:3: 0,28 g (80%) **2a**, Smp. 290–295° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN): 2,36 (s, H₃C–C(2)); 5,40 (s, HC=C(3)); 6,60 (d, H–C(5)); 7,48–8,05 (m, arom. H).

C ₃₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ O ₁₂ + 0,4 H ₂ O	Ber. C 50,3	H 3,5	Cl 9,3	N 11,0%
(764,7)	Gef. ,, 50,3	,, 3,4	,, 9,1	,, 10,8%

2,2'-Dimethyl-7,7'-dicyano-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2c**). Aus 0,03 g **1c** und 10 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 4:1. Nach Zusatz von 60 ml EtOAc/Et₂O 1:1: 0,03 g (72%) **2c**, Smp. > 360° (Zers. ab ca. 250°).

C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O ₈ + 0,3 H ₂ O	Ber. C 56,5	H 3,7	Cl 9,8	N 11,6%
(722,9)	Gef. ,, 56,5	,, 3,8	,, 9,9	,, 11,6%

2,2'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-7,7'-bis(trifluormethyl)-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2d**). Aus 0,16 g **1d** und 7 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 5:2: 0,20 g (95%) **2d**, Smp. > 360° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN): ca. 2,3 (H₃C–C(2) + H₂O); 5,39 (s, HC=C(3)); 6,65 (d, H–C(5)); 7,35–7,78 (m, arom. H).

C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₈	Ber. C 50,8	H 3,3	Cl 8,8	F 14,2	N 7,0%
(803,5)	Gef. ,, 50,6	,, 3,2	,, 8,7	,, 14,2	,, 7,2%

7,7'-Dibrom-2,2'-dimethyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2f**). Aus 0,20 g **1f** und 18 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 5:1: 0,21 g (81%) **2f**, Smp. > 360° (Zers.). Analysenprobe durch Lösen in CH₃CN/HCOOH 2:1 und Fällen mit AcOEt/Et₂O/HClO₄-Lösung 20:20:1.

C ₃₂ H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 46,6	H 3,2	Br 19,4	N 6,8%
(825,3)	Gef. ,, 46,5	,, 3,2	,, 19,3	,, 6,7%

7,7'-Dichlor-2,2'-dimethyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2g**). Aus 0,16 g **1g** und 13 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 10:3: 0,21 g (95%) **2g**, Smp. 310–315° (zähflüssig, Zers.).

C ₃₂ H ₂₆ Cl ₄ N ₄ O ₈	Ber. C 52,2	H 3,6	Cl 19,3	N 7,6%
(736,4)	Gef. ,, 52,3	,, 3,5	,, 19,2	,, 7,6%

2,2',7,7'-Tetramethyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2i**). Aus 0,19 g **1i** und 9 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 8:1: 0,24 g (89%) **2i**, Smp. 295–300° (Zers.).

C ₃₄ H ₃₂ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 58,7	H 4,6	Cl 10,2	N 8,1%
(695,6)	Gef. ,, 58,3	,, 4,6	,, 10,3	,, 8,1%

2,2',4,4'-Tetramethyl-7,7'-dinitro-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2n**). Aus 0,44 g **1n** und 11 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 10:1: 0,57 g (89%) **2n**, Smp. > 360° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN/DCOOD 1:1): 2,73 (s, H₃C–C(2)); 3,75 (s, CH₃N); 6,67 (s, HC=C(3)); 7,35 (d, H–C(5)); 8,17 (s, HCOOD); ca. 8,2 (d, H–C(8)); 8,39 (d × d, H–C(6)); 10,1 (br. s, DCOOH).

C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₆ O ₁₂	Ber. C 41,7	H 3,5	Cl 11,2	N 13,3%
(633,4)	Gef. ,, 41,8	,, 3,7	,, 11,1	,, 13,3%

6,6',7,7'-Tetrachlor-2,2',4,4'-tetramethyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2o**). Aus 0,20 g **1o** und 11 ml CH₃CN/HClO₄-Lösung 10:1; 0,18 g (64%) **2o**, Smp. > 360° (Zers.). Analysenprobe aus CH₃CN/HCOOH 2:1 durch Fällern mit AcOEt/Et₂O/HClO₄-Lösung 15:15:1.

C₂₂H₂₀Cl₆N₄O₈ (681,1) Ber. C 38,9 H 3,0 N 8,2% Gef. C 39,1 H 2,9 N 8,1%

b) Durch Umsetzung von Chinoxalinumperchloraten **4**. Die nach diesen Methoden gewonnenen Rohprodukte wiesen in der Regel eine verminderte Lagerbeständigkeit auf (vgl. *Exper. Teil* in [2]). Umfällen nach den für die Herstellung der Analysenproben angegebenen Methoden führte meist zu beständigeren Farbsalzen.

2,2'-Dimethyl-7,7'-dimesyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2b**). Nach 10 Min. Rühren von 0,61 g 6-Mesyl-2,3-dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**4b**) [16] in 18 ml C₆H₅NO₂/DMSO 5:1 bei 120° und Zugabe von reichlich Et₂O wurde dekantiert und der Rückstand mit CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung ca. 10:1 aufgenommen. Nach Waschen mit CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung und Et₂O: 0,11 g (18%) **2b**, Smp. > 360° (Zers.). - FT.-¹H-NMR. (90 MHz, 0,5 ml CD₃CN + wenige Tropfen CF₃COOH): 2,33 (s, H₃C-C(2)); 3,06 (s, CH₃S); 5,39 (s, HC=C(3)); 6,66 (d, H-C(5)); 7,3-7,8 (m, 7 arom. H); 9,02 (br. s, CF₃COOH). Analysenprobe aus CH₃CN/HClO₄-Lösung ca. 10:1:

C₃₄H₃₂Cl₂N₄O₁₂S₂ Ber. C 49,6 H 3,9 Cl 8,6 N 6,8 S 7,8%
(823,7) Gef. „ 49,6 „ 3,8 „ 8,5 „ 6,8 „ 7,9%

7,7'-Bis(äthoxycarbonyl)-2,2'-dimethyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2e**). Aus einer Lösung von 0,95 g (11,0 mmol) 2,3-Butandion und 1,94 g (7,57 mmol) 3-Amino-4-anilinobenzoessäure-äthylester [16] in 150 ml H₂O/AcOH 3:2 wurde nach mehrwöchigem Stehenlassen bei RT. **2e** durch Zugabe von 440 ml ca. 7proz. wässr. HClO₄-Lösung gefällt, abgesaugt und mit CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung 10:1 gewaschen: 0,63 g (21%) **2e**, Smp. > 350° (zers.).

Analysenprobe aus CH₃CN durch Fällern mit AcOEt/konz. HClO₄-Lösung 30:1.

C₃₈H₃₆Cl₂N₄O₁₂ + 0,5 H₂O Ber. C 55,6 H 4,6 Cl 8,6 N 6,8 O 24,4%
(820,6) Gef. „ 55,7 „ 4,4 „ 8,5 „ 7,0 „ 24,4%

2,2'-Dimethyl-4,4'-diphenyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2h**). Ein Gemisch von 3,41 g (10,2 mmol) 2,3-Dimethyl-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**4h**) [29], 1,18 g (5,09 mmol) gepulvertem Ag₂O und 10 ml DMF wurde 52 Std. bei RT. geschüttelt. Nach Zusatz von 520 ml DMF/Aceton 1:25 wurde filtriert, das Filtrat auf ca. 40 ml eingengt, das Produkt durch allmähliche Zugabe von 85 ml ca. 10proz. wässr. HClO₄-Lösung kristallisiert und abgesaugt. Nach Aufrühren in CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung 3:1, Absaugen und Waschen mit CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung ca. 25:1, 2,61 g (77%) **2h**, Smp. > 360° (Zers.). - FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN + wenig CF₃COOH): 2,32 (s, H₃C-C(2)); 5,33 (s, HC=C(3)); 6,61 (m, H-C(5)); 7,1-7,8 (m, 8 arom. H); 9,75 (br. s, CF₃COOH).

C₃₂H₂₈Cl₂N₄O₈ Ber. C 57,6 H 4,2 Cl 10,6 N 8,4%
(667,5) Gef. „ 57,6 „ 4,3 „ 10,3 „ 8,6%

4,4'-Bis(4-chlorphenyl)-2,2'-dimethyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandiyliden)dichinoxalin-1,1'-diium-bisperchlorat (**2i**). Ein Gemisch von 1,12 g (3,03 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylchinoxalinium-perchlorat (**4i**) [16], 0,71 g (3,06 mmol) gepulvertem Silberoxid und 3 ml CH₃CN wurde 30 Std. bei 80° gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT. wurde mit CH₃NO₂ verdünnt und vom ausgeschiedenen Ag filtriert. Der Eindampfrückstand der grünlich gelben Lösung (Rohprodukt der Dehydroform, vgl. [1]) wurde zusammen mit weiteren 1,12 g **4i** und 15 ml DMF 44 Std. bei RT. geschüttelt, das Produkt durch Zugabe von 90 ml H₂O/CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung 5:3:1 gefällt, abgesaugt, in CH₃OH/konz. HClO₄-Lösung 7:1 aufgeschlämmt, erneut abgesaugt und getrocknet: 1,67 g (75%) **2i**. Analysenprobe aus CH₃CN durch Fällern mit AcOEt (1:1) und wenigen Tropfen konz. HClO₄-Lösung. Kristalle mit

violettem Oberflächenglanz, Smp. 260–263° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN): 2,08 (s, H₃C(2)); 5,36 (s, HC=C(3)); 6,66 (m, H–C(5)); 7,2–7,8 (m, 7 arom. H).

C ₃₂ H ₂₆ Cl ₄ N ₄ O ₈	Ber. C 52,2	H 3,6	Cl 19,3	N 7,6%
(736,4)	Gef. ,, 51,9	,, 3,6	,, 19,2	,, 7,5%

4,4'-Dicyclohexyl-2,2'-dimethyl-3,3',4,4'-tetrahydro-3,3'-(äthandilyden)dichinoxalin-1,1'-dium-bis-perchlorat (**2r**). a) Nach 70 Std. Rühren von 2,58 g 1-Cyclohexyl-2,3-dimethylchinoxalinium-perchlorat (**4r**) [29] in 10 ml DMSO bei RT. und Zugabe von verd. wässr. Na₂CO₃-Lösung wurde filtriert, der Rückstand mit H₂O ausgekocht, die nach dem Abkühlen erstarrte org. Phase mit ClCH₂CH₂Cl aufgenommen, die Lösung eingeeengt, mit Petroläther versetzt und der Niederschlag abgesaugt; 1,39 g rohes **1r**. DC. an Kieselgel mit Et₂O zeigte neben einer roten Hauptzone mehrere Verunreinigungen. Eine säulenchromatographisch an Al₂O₃ mit Xylol gereinigte Probe schmilzt bei 175–180°. – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CDCl₃): 1,1–2,9 (breitbandige m, 10 aliph. H); 2,4 (s, H₃C–C(3)); ca. 3,4 (br. m, HC–N); 6,25 (s, HC=C(2)); 7,04–7,30 (m, 4 arom. H); nach Zusatz von wenig CF₃COOH: 2,72 (s, H₃C–C(3)); ca. 3,5 (br. m, HC–N); 6,74 (s, HC=C(2))⁸.

b) Eine Lösung von 0,56 rohem **1r** in 20 ml ClCH₂CH₂Cl wurde mit ca. 150 ml CH₃OH/Aceton 1:1, 2 ml konz. wässr. HClO₄-Lösung und 2,4 g NaClO₄ in 50 ml H₂O versetzt. Nach dem Einengen und Absaugen wurde der Niederschlag mit Aceton aufgeführt und bis zum blauen Ablauf mit Aceton gewaschen: 0,18 g (21%) **2r**. Analysenprobe aus CH₃CN/HCOOH 2:1 durch Fällen mit EtOAc/Et₂O/konz. HClO₄-Lösung 25:25:1; nadelige Kristalle mit bronzefarbener Reflektion, Smp. 315–320° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃CN/DCOOD 1:1)⁸: 1,2–2,2 (breitbandige m, aliph. H); 2,76 (s, H₃C–C(2)); ca. 3,6 (br. m, HC–N); 6,94 (s, HC=C(3)); 6,9–7,6 (m, 4 arom. H); 8,18 (s, HCOOD); 10,21 (s, DCOOH); zusätzliche s bei 3,24 und 4,03 ppm (Integrationsverhältnis 3:2) und weitere Signale im Bereich der arom. H weisen auf eine ca. 20proz. Verunreinigung durch tautomeres **3r**.

C ₃₂ H ₄₀ Cl ₂ N ₄ O ₈ + 0,5 H ₂ O	Ber. C 55,8	H 6,0	Cl 10,3	N 8,1%
(688,6)	Gef. ,, 55,5	,, 5,9	,, 10,4	,, 8,3%

Isolierung der tautomeren Salze **3**. – 6,6'-Dibrom-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-(äthan-1,2-diyldi)chinoxalin-1,1'-dium-bisperchlorat (**3f**). Ein Gemisch aus 0,21 g **1f** und 14 ml konz. H₂SO₄-Lösung wurde unter gelegentlichem Schütteln 60 Min. bei RT. stehen gelassen, die gelbe Lösung mit 3,4 g NaClO₄ in 100 ml Eiswasser vermischt, der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt, in AcOEt/CH₃CN/konz. wässr. HClO₄-Lösung 20:20:1 aufgerührt, abgesaugt (Ablauf oliv) und mit wenig verd. wässr. HClO₄-Lösung, wenig CH₃CN/AcOEt 1:1 und reichlich AcOEt gewaschen. Eine Probe zur Analyse wurde 80 Std. bei 80°/0,1 Torr, die restliche Substanz über H₂SO₄ bei RT./20 Torr getrocknet; 0,22 g (78%) blassgelbe Kristalle, Smp. 235–240° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃NO₂): 2,40 (s, H₃C–C(3)); 3,69 (s, H₂C–C(2)); 7,25 (d, H–C(8)); 7,81–8,10 (m, 6 arom. H); 8,60 (d, H–C(5)).

C ₃₂ H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ N ₄ O ₈ + 0,15 NaClO ₄	Ber. C 45,6	H 3,1	Br 18,9	Cl 9,0	O 16,3	S 0,0%
(843,7)	Gef. ,, 45,6	,, 3,3	,, 18,9	,, 8,8	,, 16,5	,, 0,1%

Analysenprobe aus CH₃NO₂/Xylol 1:1:

C ₃₂ H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 46,6	H 3,2	Br 19,4	Cl 8,6	N 6,8%
(825,3)	Gef. ,, 46,2	,, 3,2	,, 19,0	,, 8,9	,, 6,8%

6,6'-Dichlor-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-(äthan-1,2-diyldi)chinoxalin-1,1'-dium-bisperchlorat (**3g**). Eine Lösung von 0,18 g **1g** in ca. 300 ml CH₂Cl₂ wurde mit 8 ml konz. H₂SO₄-Lösung versetzt. Nach 5 Min. Schütteln und Abziehen des CH₂Cl₂ wurde ein Gemisch aus 60 g Eis und 10 ml konz. wässr. HClO₄-Lösung zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit 10 ml CH₃CN/konz. wässr. HClO₄-Lösung 9:1, reichlich AcOEt und Et₂O gewaschen und getrocknet; 0,16 g (64%) leicht verfärbtes **3g**, Smp. 195–200° (Zers.). – FT.-¹H-NMR. (90 MHz, CD₃NO₂): 2,40 (s, H₃C–C(3)); 3,69 (s, H₂C–C(2)); 7,32 (d, H–C(8)); 7,72–8,10 (m, 6 arom. H); 8,42 (d, H–C(5)).

⁸) Nach den IUPAC-Regeln erfordert die Ladung am Zentrum HN in **2** eine von **1** abweichende Bezifferung.

Analysenprobe durch Lösen in heissem CH_3NO_2 und Fällen mit Et_2O , Smp. 203–207° (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_8$	Ber. C 52,2	H 3,6	Cl 19,3	N 7,6%
(736,4)	Gef. ,, 52,0	,, 3,7	,, 19,2	,, 7,6%

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-(äthan-1,2-diyl)dichinoxalin-1,1'-dium-bisperchlorat (3h). Analog 3f aus 0,22 g **1f** und 13 ml konz. H_2SO_4 -Lösung. Nach Eintragen in 100 ml Eiswasser entstand eine bräunlich gelbe Lösung, aus der das Produkt durch Zugabe von ca. 3,5 g NaClO_4 ausgefällt wurde. Nach Absaugen, Waschen mit wenig H_2O und reichlich AcOEt wurde die Analysenprobe 70 Std. bei 100°/0,1 Torr, die restliche Substanz bei RT./20 Torr über H_2SO_4 getrocknet: 0,29 g (89%) blassgelbe Kristalle, Smp. 265–270° (Zers.). – FT.- $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CD_3NO_2): 2,42 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,72 (s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$); 7,29–8,40 (m, 9 arom. H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8 + 0,2 \text{ NaHSO}_4$	Ber. C 55,6	H 4,1	Cl 10,3	N 8,1%
(691,5)	Gef. ,, 55,6	,, 4,1	,, 10,1	,, 8,1%

Analysenprobe durch Lösen in 70proz. wässr. HClO_4 -Lösung und Ausfällen mit H_2O , Smp. 312–316° (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8 + 0,15 \text{ HClO}_4$	Ber. C 56,2	H 4,1	Cl 11,3	N 8,2%
(683,7)	Gef. ,, 56,0	,, 4,0	,, 11,2	,, 8,2%

3,3',6,6'-Tetramethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-(äthan-1,2-diyl)dichinoxalin-1,1'-dium-bisperchlorat (3i). Analog 3f aus 0,20 g **1f** und 16 ml H_2SO_4 . Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig H_2O und $\text{CH}_3\text{CN}/\text{AcOEt}$ /konz. wässr. HClO_4 -Lösung 10:10:1 wurde bei RT./20 Torr über H_2SO_4 getrocknet: 0,27 g (ca. 90%) blassgelbe Kristalle, Smp. 225–230° (Zers.); die Substanz verpufft bei Berührung mit heissen (> 230°) Gegenständen. – FT.- $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CD_3NO_2): 2,38 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 2,70 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 3,67 (s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$); 7,21 (d, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,79–8,22 (m, 7 arom. H).

Eine Probe des Rohproduktes (0,18 g) wurde in siedendem $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{NO}_2$ 1:5 gelöst, die Lösung mit 150 ml CH_2Cl_2 versetzt, mit ca. 3proz. wässr. HClO_4 -Lösung extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Nach Aufnehmen mit AcOEt , Absaugen, Waschen mit Et_2O und Trocknen 0,12 g. Analysenprobe durch Lösen in heissem CH_3CN und Fällen mit Et_2O , Smp. > 360° (Zers. unter Dunkelfärbung ab ca. 230°).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$	Ber. C 58,7	H 4,6	Cl 10,2	N 8,1%
(695,6)	Gef. ,, 58,7	,, 4,6	,, 10,3	,, 8,0%

6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-(äthan-1,2-diyl)dichinoxalin-1,1'-dium-bisperchlorat (3j). Eine heisse Lösung von 0,27 g **1j** in 50 ml AcOH wurde mit 15 ml konz. wässr. HCl -Lösung versetzt und bis zum Abkühlen auf RT. gerührt. Nach Zusatz von 6,2 g NaClO_4 in 300 ml H_2O wurde das Gemisch mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 extrahiert, die Extrakte auf ca. 30 ml eingengt und das Rohprodukt (0,26 g) durch Zugabe von reichlich Et_2O gefällt. Reinigung durch Lösen in Aceton, Zugabe von Aktivkohle und wenigen Tropfen konz. wässr. HClO_4 -Lösung; Filtrieren, Einengen und Aufnehmen mit AcOEt ergaben 0,19 g (51%) **3j**, Smp. > 360° (Zers.). Lösung in DMSO gelb, nach ca. 90 Min. bei RT. tiefgrün. Analysenprobe durch Lösen in CH_3CN und Fällen mit Et_2O (getrocknet 70 Std. bei 120°/0,1 Torr). – FT.- $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CD_3CN): 2,24 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 3,33 (s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$); 4,05 (s, CH_3O); 7,07 (d × d, $J = 9,4$ und $0,6$, $\text{H}-\text{C}(8)$); 7,50–7,98 (m, 7 arom. H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{10} + 0,4 \text{ H}_2\text{O}$	Ber. C 55,6	H 4,5	Cl 9,6	N 7,6	H_2O 1,0%
(734,8)	Gef. ,, 55,9	,, 4,4	,, 9,5	,, 7,8	H_2O 1,0%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Schelz*, *Helv. Chim. Acta* 65, 1607 (1982).
[2] *D. Schelz*, *Helv. Chim. Acta* 64, 2665 (1981).
[3] *M. T. Le Bris*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 2277.
[4] *P. Friedländer & F. Risse*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47, 1919 (1914).
[5] *W. Windhager, S. Schneider & F. Doerr*, *Z. Naturforsch. A* 32, 876 (1977).
[6] *R. Hasenkamp, U. Lutzmann & W. Lütke*, *Chem. Ber.* 113, 1708 (1980).
[7] *F. Eiden & L. Prielipp*, *Arch. Pharm.* 313, 311 (1980).
[8] *F. Chioccaro, G. Prota & R. H. Thomson*, *Tetrahedron Lett.* 1975, 811; *idem*, *Tetrahedron* 32, 1407 (1976).
[9] *A. Frost & R. G. Pearson*, «Kinetik und Mechanismus homogener Chemischer Reaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1964.
[10] *N. F. Chamberlain*, 'The Practice of NMR. Spectroscopy', Plenum Press, New York 1974.
[11] *N. Rotzler*, Dissertation Universität Basel 1979; *D. Schelz & N. Rotzler*, *Dyes and Pigments*, im Druck.
[12] *D. Schelz*, *Helv. Chim. Acta* 57, 1075 (1974).
[13] *D. H. Mc Daniel & H. C. Brown*, *J. Org. Chem.* 23, 420 (1958).
[14] *W. Lütke & M. Klessinger*, *Chem. Ber.* 97, 2342 (1964).
[15] *E. A. Guggenheim*, *Philosophical Magazine* (London) 2, 538 (1926).
[16] *D. Schelz*, *Helv. Chim. Acta* 61, 2452 (1978).
[17] *N. van Meurs & E. A. M. F. Dahmen*, *Anal. Chim. Acta* 21, 193 (1959).
[18] *W. Huber*, «Titrationsen in nichtwässrigen Lösungsmitteln», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964.
[19] *M. P. Strier & J. C. Cavagnol*, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1565 (1958).
[20] *G. Schwarzenbach*, *Helv. Chim. Acta* 16, 522 und 529 (1933).
[21] *J. Bjerrum & E. J. Nielsen*, *Acta Chem. Scand.* 2, 301 (1948).
[22] *H. T. Britton & W. G. Williams*, *J. Chem. Soc.* 1935, 796.
[23] *L. S. Darken*, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1007 (1941).
[24] *R. Gane & C. K. Ingold*, *J. Chem. Soc.* 1931, 2153.
[25] *A. Hantzsch*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64, 667 (1931).
[26] *V. K. Krieble & C. I. Noll*, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 561 (1939).
[27] *D. D. Perrin & B. Dempsey*, 'Buffers for pH and Metal Ion Control', Chapman & Hall, London 1974; *D. D. Perrin*, *Aust. J. Chem.* 16, 572 (1963).
[28] *A. Albert & E. P. Serjeant*, 'The Determination of Ionization Constants', Chapman & Hall, London 1971.
[29] *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. Chim. Acta* 58, 317 (1975).
[30] *P. Fischer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 24, 3185 (1891); *H. E. Fierz-David & L. Blangey*, «Grundlegende Operationen der Farbenchemie», Springer, Wien 1952.