

214. Halochrome Molekeln

4. Mitteilung [1]

Chromogene Verbindungen durch Cyclisierung von [2-(Benzothiazol-2-yl)amino-4-(diäthylamino)phenyl]heteroaryliumsalzen: Synthese und acidobasisches Verhalten

von Hugo Ziegler und Heinz Balli*

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

(12. VII. 83)

Halochromic Molecules. Chromogenic Compounds by Cyclization of [2-(Benzothiazol-2-yl)amino-4-(diethylamino)phenyl]heteroarylium Salts: Synthesis and Acidobasic Behaviour

Summary

Coloured [2-(Benzothiazol-2-yl)amino-4-(diethylamino)phenyl]heteroarylium salts are deprotonated to colourless spiro-compounds. The preparation of these products is described and their structure is explained by $^1\text{H-NMR}$ and UV/VIS spectroscopy. An investigation of the halochromic properties is carried out by spectrophotometric determination of $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - and $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -curves in buffered MeOH/H₂O solutions. pK^* -Values are determined, and the complex protonation equilibria are discussed. One of the heteroarylium salts does not form a spiro-compound by deprotonation, but it is stabilized by a σ -bond resonance.

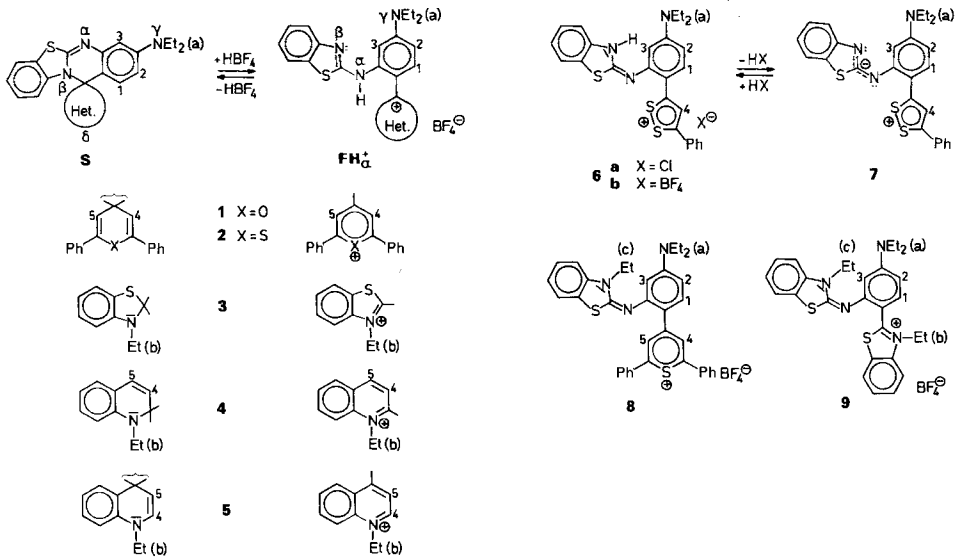
1. Einleitung. – Chromogene Verbindungen sind wegen ihrer Verwendbarkeit in chemischen Durchschreibesystemen in grosser Anzahl hergestellt worden. Dabei handelt es sich meist um Moleküle, die nach Protonierung unter Ringspaltung den Chromophor als kationischen Farbstoff freisetzen, wobei aus Gründen der Intensität und der langwelligen Absorption vielfach Triphenylmethanabkömmlinge gewählt wurden [2].

Spiroverbindungen, die nach Protonierung durch Spaltung einer zu einem Fünfring gehörenden C,N-Bindung farbig werden [3], sind bisher intensiver bearbeitet worden als solche, bei denen ein Sechsring gespalten werden muss [4].

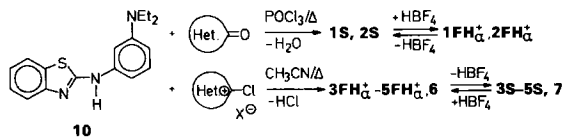
Die vorliegende Mitteilung befasst sich nun mit der Synthese einer neuen Klasse von Sechsring-Spiroverbindungen **S** mit einer spaltbaren C,N-Bindung (*Schema 1*). Ihre Struktur und die ihrer geöffneten farbigen Formen FH_a^+ werden untersucht sowie $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - bzw. $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -Profile vermessen und diskutiert.

2. Synthesen. – Grundsätzlich können die Verbindungen **1–7** auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden (*Schema 2*): Durch Kondensation von 2-[3-(Diäthyl-

Schema 1



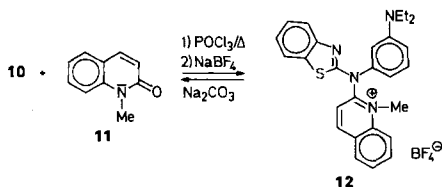
Schema 2



amino)phenylamino]-benzothiazol (**10**) mit heterocyclischen «Ketonen» in Phosphorylchlorid wurden **1** und **2** hergestellt, während der Umsatz von **10** mit chlorsubstituierten heterocyclischen Onium- bzw. Yliumsalzen in MeCN zu den Verbindungen **3–7** führte (**4** FH_a^+ wurde analytisch nicht untersucht). Andererseits reagierte **10** mit 1-Äthylbenz[*cd*]indolin-2-on, 1,3,3-Trimethyl-2-indolinon, 1-Äthyl-4-pyridon und auch mit den entsprechenden Chlorquartärsalzen nicht oder nur in geringer Menge (< 5%) zu den gewünschten Produkten. Das Benzothiazolderivat **10** ist durch Erhitzen von 2-Chlorbenzo[*d*]thiazol und *N,N*-Diäthyl-1,3-phenyldiamin (**13**) in 10proz. EtOH durch Säurekatalyse zugänglich. Die heterocyclischen «Ketone», Onium- und Yliumsalze sind käuflich erworben oder nach Literaturangaben hergestellt worden.

Die Ausbeuten an $\text{1FH}_a^+ - \text{5FH}_a^+$ (45–80%) werden beeinträchtigt durch die Möglichkeit einer Konkurrenzreaktion im Sinne eines elektrophilen Angriffs am N, H-Stickstoffatom von **10**, wie am Beispiel der Verbindung **12** gezeigt wird (Schema 3). Die Reaktion ist in Gegenwart von wässriger Base reversibel, ein Umstand, der zur leichteren Trennung von den Nebenprodukten bei $\text{1FH}_a^+ - \text{5FH}_a^+$ herangezogen wurde.

Schema 3



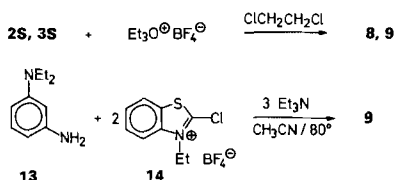
Eine Sonderstellung nimmt das Dithioliumderivat **6** ein. Das in einer Ausbeute von 96% anfallende Chlorid **6a** (keine Nebenprodukte!) geht bei der Deprotonierung nicht in die Spiranverbindung über, sondern bleibt auf der Stufe des in Lösung tiefroten Neutralkörpers **7** stehen (Schema 1).

Zur Herstellung der als ¹H-NMR- und UV/VIS-Referenzpräparate benötigten **8** und **9** wurden die Chromogene **2S** und **3S** mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat alkyliert (Schema 4). Da die Umsetzung von *N,N*-Diäthyl-1,3-phenylendiamin (**13**) mit 2 Äquiv. 2-Chlor-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**14**) [5] zu einer mit **9** identischen Verbindung führt, besteht über das Benzothiazolring-N-Atom als Alkylierungsstelle in **2S** und **3S** kein Zweifel. Überraschenderweise konnte auch unter basischen Bedingungen und trotz Variation des Alkylierungsmittels keine Addition an das Imin-N-Atom von **2S** und **3S** beobachtet werden.

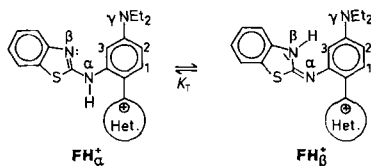
3. Struktur. – Die Verbindungen des Typs FH_α^+ bilden ein Tautomerie-Gleichgewicht mit ihren Iminoformen FH_β^+ (Schema 5) aus. Ebenso steht das in der Iminoform FH_β^+ dargestellte Farbsalz **6** (Schema 1) im Gleichgewicht mit der Aminoform FH_α^+ .

Forlani & De Maria [6] haben gezeigt, dass in wässriger Lösung 2-(Phenylamino)-thiazol zwar noch überwiegend in der Aminoform vorliegt ($K_T = 9.3 \cdot 10^1$); bei 2-(Tosylamino)thiazol jedoch überwiegt die Iminoform. Die Annahme, dass

Schema 4



Schema 5



Tab. I. 90-MHz-¹H-NMR-Daten der Verbindungen 1-9 in CDCl₃ und CDCl₃/CF₃COOH (H⁺)¹)

Nr.	CH ₃ (a)	CH ₂ (a)	CH ₃ (b)	CH ₂ (b)	CH ₃ (c)	CH ₂ (c)
1S	1,15 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,34 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)				
1FH _β ⁺	1,09 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	3,19 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)				
1FH _β ⁺ (H ⁺)	1,31 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,2)	3,56 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,2)				
2S	1,16 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,35 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)				
2FH _α ⁺	1,25 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,45 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)				
2FH _α ⁺ (H ⁺)	1,29 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,72 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)				
8	1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	3,55 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)			1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	3,55 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)
8(H ⁺)	1,28 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,57 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)			1,35 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,9)	3,95 (<i>q</i> , <i>J</i> =6,9)
3S	1,17 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,36 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)	0,81 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	3,21 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)		
3FH _α ⁺	1,28 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,8)	3,47 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)	1,56 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	4,80 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)		
3FH _α ⁺ (H ⁺)	1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,52 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)	1,61 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,3)	4,78 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,2)		
9	1,28 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,49 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)	1,58 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,2)	4,95 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,2)	1,24 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	4,16 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)
9(H ⁺)	1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,64 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)	1,68 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,2)	4,73 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,3)	1,20 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	4,21 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)
4S	1,16 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,34 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)	0,67 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,2 (<i>q</i>)		
4(H ⁺)	1,29 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,49 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)	1,63 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	5,05 (<i>J</i> =7,0; 15,0 ^c)		
5S	1,13 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,9)	3,31 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)	1,42 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,83 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)		
5FH ⁺	1,27 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,8)	3,46 (<i>q</i> , <i>J</i> =6,9)	1,63 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,3)	4,86 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,3)		
5SH _{αβ} ²⁺	1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,1)	3,54 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,1)	1,74 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,3)	4,99 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,5)		
6	1,18 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,9)	3,28 (<i>q</i> , <i>J</i> =6,9)				
6 ^d)	1,25 (<i>t</i> , <i>J</i> =6,8)	3,5 ^e)				
7	1,30 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,51 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)				
7(H ⁺)≡6	1,19 (<i>t</i> , <i>J</i> =7,0)	3,31 (<i>q</i> , <i>J</i> =7,0)				

^a) Im Multiplett von H(Rest) enthalten. ^b) Breite Signale ohne *meta*-Kopplung. ^c) Absolutwert der geminalen Kopplung (berechnet nach Programm LAOCOON). ^d) In (D₆)DMSO. ^e) Vom H₂O-Signal teilweise verdeckt.

H–C(1)	H–C(2)	H–C(3)	H–C(4)	H–C(5)	H(Rest)
a)		6,4 (m)		5,86 (br. s)	6,9–8,0 (m)
a)	6,48 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,5; 9,0)	6,28 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2)		8,61 (s)	6,8–8,3 (m)
8,01 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,2)	6,96 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,6; 9,2)	6,84 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,6)		8,52 (s)	7,1–8,3 (m)
a)		6,4 (m)		6,28 (s)	6,9–7,7 (m)
a)	6,60 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,6; 9,2)	a)		8,47 (br. s)	7,0–7,9 (m)
8,07 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,7)	a)	a)		8,78 (s)	7,3–8,1 (m)
8,24 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,1)	a)	6,78 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,5)		8,61 (br. s)	7,0–7,9 (m)
7,95 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,1)	7,14 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,5; 9,1)	6,97 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,5)		8,42 (s)	7,3–7,8 (m)
a)	a)	a)			6,3–7,5 (m)
a)	6,56 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,4; 9,0)	a)			6,9–8,1 (m)
a)	6,86 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,2; <i>ca.</i> 9)	6,93 (s) ^b			7,3–8,1 (m)
a)	6,64 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,5; 9,0)	6,55 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,4)			7,0–8,3 (m)
a)	a)	a)			7,2–8,2 (m)
a)	a)	a)	5,69 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,7)	a)	6,3–7,4 (m)
a)	6,80 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,3; 8,8)	7,07 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,6)	7,86 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,5)	8,76 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,5)	7,2–8,4 (m)
a)	a)	a)	a)	4,89 (<i>d</i> , <i>J</i> = 8,1)	6,2–7,7 (m)
a)	6,54 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,4; 8,8)	a)	8,93 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,3)	7,79 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,3)	6,9–8,3 (m)
a)	7,0 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,5; <i>ca.</i> 9)	7,07 (s) ^b	9,18 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,2)	7,92 (<i>d</i> , <i>J</i> = 6,2)	7,2–8,3 (m)
8,02 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,5)	6,47 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,3; 9,4)	6,15 (<i>d</i> , <i>J</i> = 2,2)	8,30 (s)		7,0–7,8 (m)
8,48 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,5)	6,8 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9–10) ^b	6,89 (s) ^b	9,05 (s)		10,98 (s, NH) 7,1–8,2 (m)
a)	6,57 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 2,3; 9,4)	a)	8,26 (s)		7,1–8,0 (m)
7,92 (<i>d</i> , <i>J</i> = 9,4)	6,41 (<i>dd</i> , <i>J</i> = 1,7; 9,4)	6,17 (<i>d</i> , <i>J</i> = 1,8)	8,26 (s)		7,0–7,8 (m)

2-Aminobenzothiazole, die mit einem kationischen Chromophor substituiert sind (s. *Schema 5*), dazwischen liegen dürften, führt zum Schluss, dass **1–6** als Gemische von FH_a^+ und FH_β^+ existieren sollten. Dabei muss aber der Einfluss des Lösungsmittels beachtet werden: Beim Wechsel von H_2O zu Dioxan ändert sich die Tautomeriekonstante von 2-(Benzolsulfonamido)pyridin um 3,2 pK-Einheiten, und es findet ein Übergang von der Imino- zur Aminoform statt [7].

3.1. *¹H-NMR-Untersuchungen.* Die ¹H-NMR-Daten (90 MHz) sind in *Tabelle 1* zusammengefasst. Zugabe von CF_3COOH zu den CDCl_3 -Lösungen ist durch «(H⁺)» gekennzeichnet. Aus *Kap. 4* geht hervor, dass für **5** das Dikation der doppelt protonierten Spiroverbindung $5\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ entspricht. Die ¹H-NMR-Daten einer $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ -Lösung von **4S** sind wahrscheinlich der einfach protonierten Form 4FH_a^+ zuzuordnen. Ebenso ändern sich die chemischen Verbindungen von **7–9** nach Zugabe von CF_3COOH (H⁺), wobei **7** in **6** übergeht.

Die Spektren sind im aromatischen Bereich so komplex, dass nur Teilinterpretationen möglich sind. So erscheinen die Signale von H–C(1) bis H–C(3), vor allem aber von H–C(4) und H–C(5) – sofern vorhanden – vom *m* der restlichen aromatischen Protonen abgesetzt und können leicht zugeordnet werden¹⁾. H–C(1) bis H–C(3) von **6** und **8** bilden ein *AMX*-Teilspektrum. Beim Übergang in ein *ABX*-System, wie es für alle andern Verbindungen beobachtet wird, ändert sich das Aufspaltungsmuster kaum, so dass die Zuordnung der Signale eindeutig bleibt. H–C(2) und H–C(3) der Spiroverbindung **S** zeigen die gleiche chemische Verschiebung, deutlich sichtbar bei **1S** und **2S**. Nur leicht (0,1 bis ca. 0,3 ppm) unterscheiden sie sich bei den Iminoderivaten **8** und **9**, wobei H–C(2) bei tieferem Feld erscheint. Anders hingegen verhalten sich die Farbsalze 2FH_a^+ , 3FH_a^+ und 5FH_a^+ : H–C(3) absorbiert gegenüber H–C(2) um mindestens 0,35 ppm bei tieferem Feld, da es in den Bereich des nichtbindenden Elektronenpaares am Ring-N-Atom des Benzothiazols gerät; eine solche Beeinflussung durch freie N-Elektronenpaare wurde schon früher beobachtet [8]. Daraus folgt, dass 2FH_a^+ , 3FH_a^+ und 5FH_a^+ (analog vermutlich auch 4FH_a^+) in CDCl_3 überwiegend in der Aminoform vorliegen. Durch die von CF_3COOH bewirkte Protonierung des Benzothiazol-N-Atoms wird das freie Elektronenpaar gebunden, so dass H–C(2) und H–C(3) wieder am gleichen Ort absorbieren (s. $3\text{FH}_a^+(\text{H}^+)$ und vermutlich auch $2\text{FH}_a^+(\text{H}^+)$). Die Farbsalze 4FH_a^+ und 5FH_a^+ werden nach Protonierung in $4\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ bzw. $5\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ überführt (*Kap. 4*). Hier verliert das Elektronenpaar des Benzothiazol-N-Atoms seinen Einfluss auf H–C(3), weil es für den Ringschluss gebraucht wird. Folglich weisen H–C(2) und H–C(3) sowohl von $5\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ als wahrscheinlich auch von $4\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ die gleiche chemische Verschiebung auf.

Eine Ausnahme bildet das Pyryliumsalz 1FH_β^+ . Die chemische Verschiebung von H–C(2) ist um 0,2 ppm grösser als jene von H–C(3), vergleichbar mit der Iminoform **9**. Es scheint, dass in diesem Fall die Iminoform 1FH_β^+ in CDCl_3 stabiler ist als die Aminoform 1FH_a^+ .

Das Dithioliumderivat **6** besitzt stark lösungsmittelabhängige ¹H-NMR-Absorptionen. Während die Daten in (*D*₆)DMSO mit der in *Schema 1* dargestellten Iminoform in Einklang stehen, können die deutlich hochfeldverschobenen Signale in CDCl_3 nur mit der in *Schema 6* aufgezeichneten Struktur **7a,b,c** (deprotoniert am Benzothiazol-N-Atom) erklärt werden. Mit 0,75 ppm am stärksten nach höherem Feld verschoben ist das Signal von H–C(4). Das deutet darauf hin, dass der Dithioliumring als solcher nicht mehr existent ist.

Das Spektrum der deprotonierten Form **7** in CDCl_3 weist als einzigen bedeutsamen Unterschied zu **6** in CDCl_3 eine Verschiebung von H–C(3) von mindestens 0,95 ppm nach höheren Werten auf, ein Befund, der auch in diesem Fall durch die Beeinflussung des durch die Deprotonierung freigesetzten, nichtbindenden Elektronenpaares am Benzothiazol-N-Atom zustande kommen könnte.

3.2. *UV/VIS-Untersuchungen.* Die Spiroverbindungen **S** zeigen im VIS-Bereich keine Absorption. Allerdings liegen **4** und **5** in protischen Lösungsmitteln selbst

¹⁾ Des besseren Vergleichs wegen sind die Verbindungen **1–9** willkürlich numeriert (s. *Schema 1*, Formeln **8** und **9** und *Schema 5*); systematische Namen im *Exper. Teil*.

Tab. 2. UV/VIS-Messdaten der Heteroaryliumsalze des Typs $\text{FH}_{a(\beta)}^+$, **8** und **9** in 64proz. MeOH/H₂O (gepuffert) und der Verbindungen **6** und **7** in EtOH bei RT.

Nr.	pH*	$\lambda(\epsilon)$ [nm (l/mol · cm)]		
1 $\text{FH}_{a(\beta)}^+$	4,30	555 (52600),	383 (20700),	284 (29900)
2 $\text{FH}_{a(\beta)}^+$	4,20	604 (40200),	389 (15800),	283 (30500)
8	5,34	597 (38800),	397 (17300),	286 (31000)
3 $\text{FH}_{a(\beta)}^+$	4,25	428 (22000),	275 (29600)	
9	5,40	434 (25000),	280 (24000),	300 sh
4 $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ ^{a)}	6,23	471 (10100),	293 (25900),	271 (27800)
5 $\text{FH}_{a(\beta)}^+$	8,72	493 (12200),	275 (30700),	
6 ^{b)}	–	551 (50000),	331 (31700),	221 (45500)
7	–	525 (37000),	308 (40000),	229 (58000)

a) Aus **4S** + Pufferlösung. b) Aus **7** + HCl.

bei hohen pH-Werten nicht ausschliesslich in der farblosen Form **S** vor, sondern sind schwach gelb bzw. rot gefärbt (vgl. Kap. 4). Die Spektren wurden in 64proz. methanolisch-wässrigen Pufferlösungen, im Falle von **6** und **7** aus Löslichkeitsgründen in EtOH aufgenommen. Der pH*-Wert wurde so gewählt, dass zu 100% ein Monokation vorlag, wobei aufgrund des möglichen Tautomeriegleichgewichtes (protonierte Spiroverbindung \rightleftharpoons Farbsalz) mit einer etwas verminderten Farbsalzkonzentration gerechnet werden muss (vgl. Kap. 4). In Tabelle 2 sind die gefundenen Messwerte zusammengestellt.

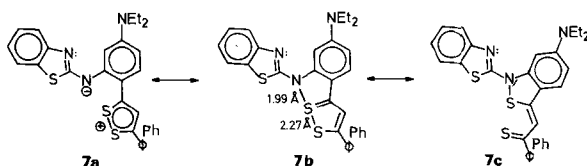
Mit der Variation des Heteroaromaten kann der ganze Farbbereich von Gelb bis Blau (400–600 nm) durchlaufen werden. Die Extinktionskoeffizienten von **3** $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ und **9**, vor allem aber von **4** $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ und **5** $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ sind jedoch sehr klein.

Der Vergleich der Spektren von **2** $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ und **3** $\text{FH}_{a(\beta)}^+$ mit jenen der äthylsubstituierten Imine **8** und **9** ergibt Ähnlichkeiten, die das Vorliegen von **2** und **3** in MeOH/H₂O als Imine FH_{β}^+ weder zu bestätigen noch auszuschliessen vermögen. Immerhin ergeben PPP-Berechnungen mit σ -Gerüst-Polarisierung an **3** eine gegenüber dem Amin **3** FH_a^+ um 0,23 eV tiefere Gesamt- π -elektronenenergie des Imins **3** FH_{β}^+ , also eine im gasförmigen Zustand grössere Stabilität der Iminoform [9].

Wie bereits erwähnt (Kap. 2), geht das Dithioliumderivat **6** im Gegensatz zu **1** FH_a^+ –**5** FH_a^+ bei der Deprotonierung nicht in ein Spiran über, sondern bleibt auf der Stufe der Form **7** stehen. Der Grund dürfte in der durch eine sog. 'no-bond resonance' oder σ -Bindungsresonanz erhöhten Stabilität von **7** (Schema 6) liegen. Solche Bindungsanomalien sind erstmals 1958 am Beispiel des 6a-Thiathiophthens (= 1, 6, 6a-Trithiapentalen) [10], dann an seinen N- und O-Isologen [11] beschrieben und seither auch bei anderen Verbindungen beobachtet worden [12].

Tatsächlich liefert die Röntgen-Strukturanalyse von **7** [13] mit einem (S–S)-Atomabstand von 2,27 Å und einem (S–N)-Atomabstand von 1,99 Å in der fast linearen Anordnung der zwei S- und des N-Atoms Werte, die um 0,2 Å von der Normallänge einer (S–S)-Bindung (2,08 Å) bzw. einer (S–N)-Bindung (1,76 Å) abweichen. Trotzdem sind die Abstände immer noch bedeutend kleiner als die entsprechenden Van-der-Waals-Werte (S: 1,85 Å, N: 1,5 Å). Daher muss zur Beschreibung der Struktur auch die Grenzformel **7b** herangezogen werden, die schon Mitchell & Reid [14] für analoge Dithiolium-Verbindungen vorgeschlagen haben.

Schema 6



4. Acido-basisches Verhalten (Halochromie). – Alle Verbindungen 1–9 zeigen in MeOH/H₂O stark pH-abhängige UV/VIS-Spektren (6 und 7 wurden aus Löslichkeitsgründen nicht weiter untersucht). Die bei Raumtemperatur gemessenen pH-Werte wurden nach Gleichung 1 [15] mit $\delta = 0,15$ [16] korrigiert.

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

Für die Bestimmung stark saurer Werte wurde eine H_0^* -Funktion (in 64proz. MeOH/wässr. H₂SO₄) herangezogen, die *Gunzenhauser & Balli* [2] für ähnliche Systeme verwendet haben. Es muss darauf hingewiesen werden, dass für die H_0^* -Funktion eine ungeladene Verbindung (*p*-Nitroanilin) als Indikator benutzt wurde. Die Anwendung auf mono- bzw. dikationische Systeme ist demnach zwar nicht korrekt, doch es fehlen geeignete Funktionen für kationische Systeme im gewählten Lösungsmittelgemisch.

Die Verbindungen 1–5 lassen sich nach ihrem acido-basischen Verhalten in zwei Gruppen einteilen: 1–3 liegen bei hohen pH^* -Werten in der farblosen, geschlossenen Form **S** vor (s. *Fig. 1*). Nach Säurezugabe erscheint zunächst eine Absorptionsbande im VIS-Bereich, deren Intensität und Lage bei weiterer Erhöhung der Säurestärke abnimmt resp. leicht hypsochrom verschoben wird. Im Bereich negativer H_0^* -Werte verschwindet diese Bande zugunsten einer neuen bei 420 nm (für 3 bei 300 nm).

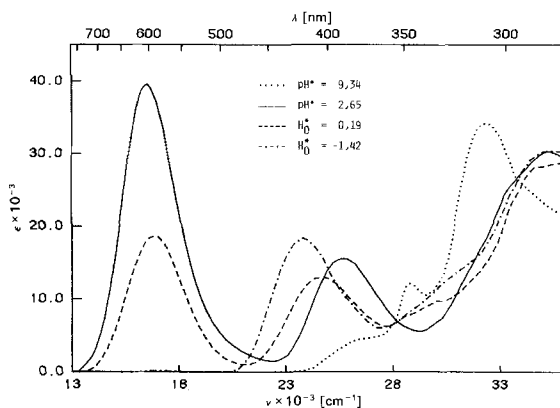


Fig. 1. pH^* - und H_0^* -Abhängigkeit des UV/VIS-Spektrums von 2 in 64proz. MeOH/H₂O

Ein anderes Verhalten zeigen die beiden Chinolinderivate **4** und **5** (s. *Fig. 2*). Selbst bei hohen pH^* -Werten liegen sie nicht oder nicht nur in ihrer farblosen Form **S** vor. Es erscheint eine zwar schwache, aber deutlich erkennbare Absorption im VIS-Bereich. Erhöhung der Säurestärke hat eine Zunahme der Extinktion und eine leichte Bathochromie zur Folge. Bei kleinen pH^* -Werten ist keine VIS-Absorption mehr vorhanden.

Die beiden Referenzverbindungen **8** und **9** verhalten sich für $pH^* < 6$ analog **2** und **3** (s. *Fig. 3*).

Das Pyryliumderivat **1FH_β⁺** ist in MeOH/H₂O nicht stabil. Das Zersetzungsprodukt wurde nicht untersucht, doch dürfte es sich in einem ersten Schritt um eine Addition von Hydroxid-Ionen an die 2- bzw. 6-Stellung des Pyryliumrings unter nachfolgender Ringspaltung handeln. Die Halbwertszeit der Zersetzung ist mit ca. 3 Std. jedoch genügend gross, um korrekte UV/VIS-Messwerte zu erhalten.

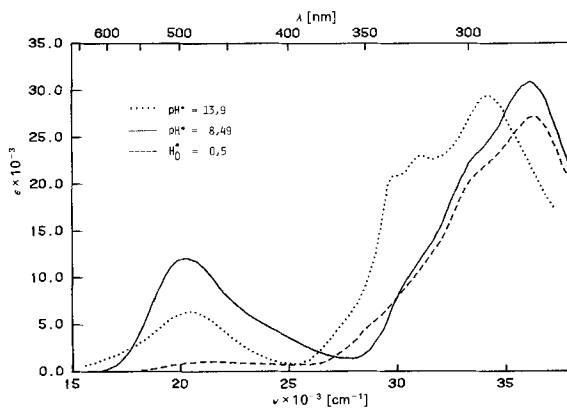


Fig. 2. pH^* - und H_0^* -Abhängigkeit des UV/VIS-Spektrums von **5** in 64proz. MeOH/H₂O

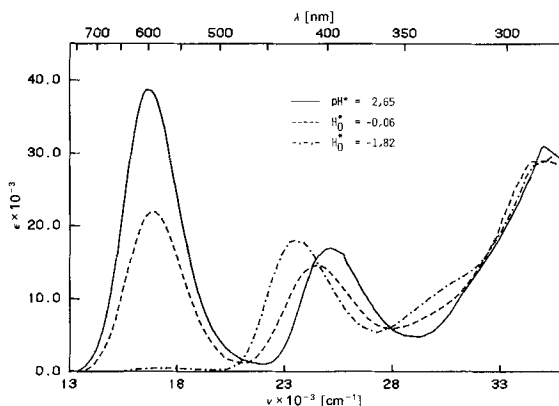


Fig. 3. pH^* und H_0^* -Abhängigkeit des UV/VIS-Spektrums von **8** in 64proz. MeOH/H₂O

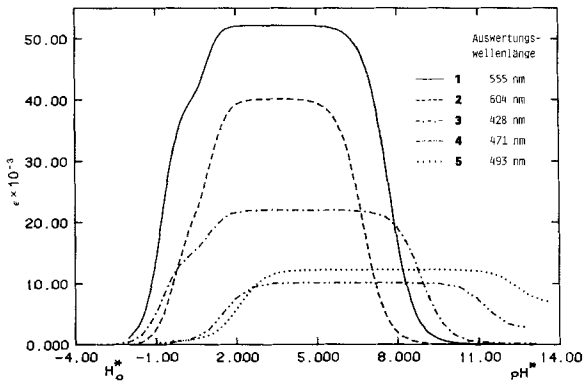


Fig. 4. $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - bzw. $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -Profile von 1-5 in 64proz. MeOH/H₂O bei RT. (gepuffert)

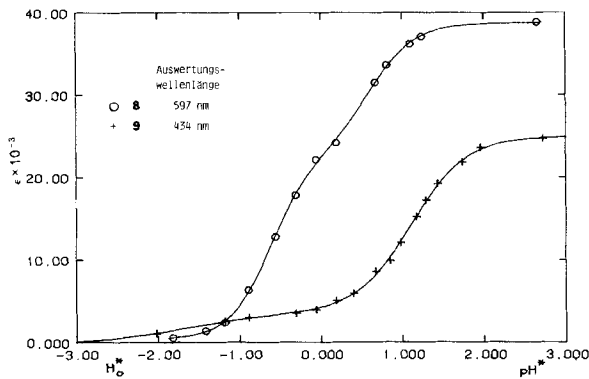


Fig. 5. $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - bzw. $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -Profile von 8 und 9 in 64proz. MeOH/H₂O bei RT. (gepuffert)

In den Figuren 4 und 5 sind die $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - bzw. $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -Profile (Extinktionskoeffizient ε als Funktion des pH^* - bzw. H_0^* -Wertes) bei einer konstanten, dem Absorptionsmaximum der Form $\text{FH}_a^+ (\text{FH}_b^+)$ entsprechenden Wellenlänge für die Verbindungen 1-5, 8 und 9 aufgezeichnet. Man beobachtet relativ breite Plateaus, die die gemessenen $\text{p}K_{\text{exp},1}^*$ und $\text{p}K_{\text{exp},2}^*$ (Projektionen der Wendepunkte auf die pH^* -Skala) deutlich voneinander trennen. Die beiden, in ihrem halochromen Verhalten unterscheidbaren Gruppen von Verbindungen lassen sich auch hier wieder deutlich erkennen: auf der einen Seite die im stark basischen Milieu eine Absorption im VIS-Bereich aufweisenden Chinolinderivate 4 und 5, auf der anderen Seite die Verbindungen 1-3, 8 und 9, die im sauren Bereich mit einer zusätzlichen Stufe gekennzeichnet sind. Die Auswertung der Stufen erfolgte nach Gleichung 2 [17]:

$$E(\text{pH}^*) = \frac{E_I + E_{II} \cdot 10^{n(\text{pH}^* - \text{p}K_{\text{exp}}^*)}}{1 + 10^{n(\text{pH}^* - \text{p}K_{\text{exp}}^*)}} \quad (2)$$

mit E_I =Grenzwert sauer, E_{II} =Grenzwert alkalisch, E =Extinktion bei pH^* und n =Steigung (bei Ganzzahligkeit Anzahl beteiligter Protonen). Bei Verwendung der H_0^* -Funktion wird pH^* durch H_0^* ersetzt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3* zusammengefasst.

Tab. 3. Auswertung der $\varepsilon_{\text{pH}^*}$ - bzw. $\varepsilon_{\text{H}_0^*}$ -Profile von 1-5, 8 und 9

Nr.	$\text{p}K_{\text{exp},1}^* \pm \sigma_{\text{p}K}$ $n \pm \sigma_n$	$\text{p}K_{\text{exp},2}^* \pm \sigma_{\text{p}K}$ $n \pm \sigma_n$	$\text{p}K_{\text{exp},3}^* \pm \sigma_{\text{p}K}$ $n \pm \sigma_n$
1	$7,67 \pm 0,01$ ($0,98 \pm 0,03$)	$0,93 \pm 0,05$ ($1,90 \pm 0,34$)	$-0,78 \pm 0,02$ ($1,33 \pm 0,09$)
2	$6,71 \pm 0,01$ ($1,02 \pm 0,03$)	$1,06 \pm 0,08$ ($1,38 \pm 0,16$)	$-0,34 \pm 0,08$ ($1,26 \pm 0,17$)
3	$8,87 \pm 0,01$ ($0,94 \pm 0,02$)	$1,01 \pm 0,06$ ($1,27 \pm 0,16$)	$-0,78 \pm 0,03$ ($1,23 \pm 0,08$)
4	$11,20 \pm 0,03$ ($1,00 \pm 0,06$)	$1,50 \pm 0,02$ ($0,95 \pm 0,04$)	
5	$12,47 \pm 0,07$ ($0,96 \pm 0,10$)	$2,10 \pm 0,03$ ($0,94 \pm 0,04$)	
8		$0,61 \pm 0,06$ ($1,54 \pm 0,20$)	$-0,62 \pm 0,04$ ($1,70 \pm 0,15$)
9		$1,11 \pm 0,01$ ($1,29 \pm 0,05$)	$-1,66 \pm 0,23$ ($0,77 \pm 0,35$)

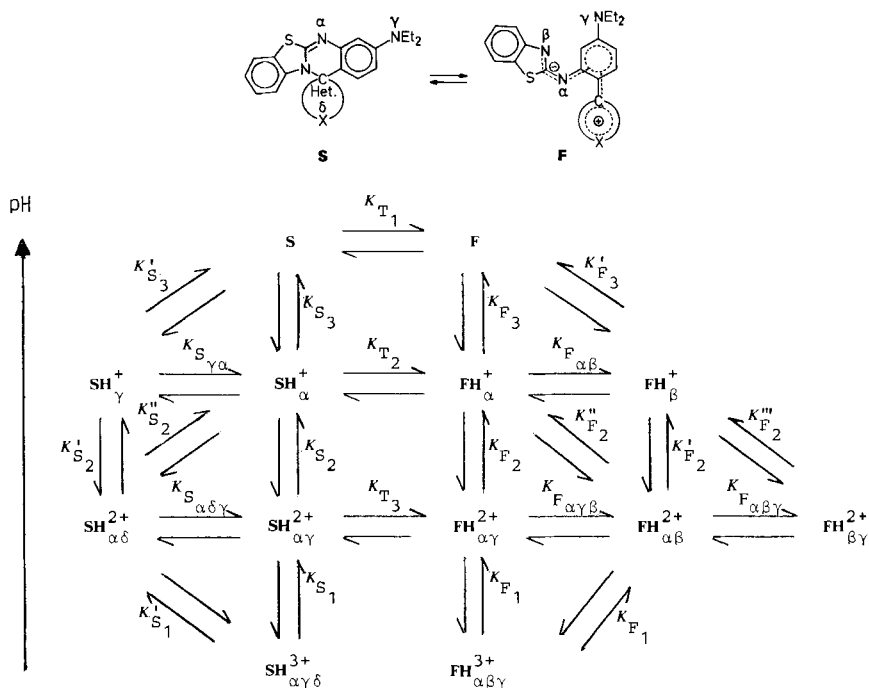
Der ersten Gruppe 1-3 können im VIS-Absorptionsbereich drei, den Verbindungen 4 und 5 nur zwei $\text{p}K_{\text{exp}}^*$ -Werte zugeordnet werden. Die Steigungen betragen vor allem bei den $\text{p}K_{\text{exp},1}^*$ -Werten 1,0, was Einprotonenschritten entspricht. Um solche dürfte es sich auch bei Steigungen $n > 1$ handeln. Die Abweichungen rühren in erster Linie von der teilweisen Überlangerung von $\text{p}K_{\text{exp},2}^*$ und $\text{p}K_{\text{exp},3}^*$ her, sind aber auch die Folge der H_0^* -Funktion, die für kationische Systeme fehlerhaft ist.

Während sich die $\text{p}K_{\text{exp}}^*$ -Werte von 1-5 aus den Ringöffnungskonstanten und den Protonierungskonstanten K_T bzw. K_S und K_F zusammensetzen (vgl. *Schema 7*), sind die $\text{p}K_{\text{exp}}^*$ -Werte von 8 und 9 aufgrund der fehlenden Ringschlussmöglichkeit reine Aciditätskonstanten. Trotzdem sind die Unterschiede der $\text{p}K_{\text{exp}}^*$ -Werte von 2 und 8 bzw. 3 und 9 nicht sehr gross, was auf ähnliches Protolyseverhalten hindeutet.

Die $\text{p}K_{\text{exp},1}^*$ -Werte unterscheiden sich bis zu 5,8 Einheiten voneinander und bilden ein relatives Mass für die Elektrophilie des ringschliessenden C-Atoms unter der Voraussetzung, dass K_S und K_F für alle Verbindungen durch den Heterocyclus (Het.) eine gleichsinnige Beeinflussung erfahren. Damit wird bestätigt, dass das C(4)-Atom des (Thio)Pyryliumrings elektrophiler ist als das C(2)- oder C(4)-Atom im Chinoliniumring.

Die Spiroverbindung **S** besitzt drei (α, γ, δ), der entsprechende Farbstoff **F** ebenfalls drei (α, β, γ) protonierbare Stellen. In *Schema 7* ist ein nach den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, UV/VIS-Messungen und Halochromie wahrscheinliches Protonierungsschema zusammengestellt, in dem die Protolyse-Mechanismen sowohl für 1-3 als auch für 4 und 5 enthalten sind.

Schema 7



Die Verbindungen 1-3 liegen bei $\text{pH}^* 10$ in der Form S vor und werden in einem ersten Protonierungsschritt in die tautomeren Formen FH_α^+ und/oder FH_β^+ (vgl. Kap. 3) überführt. Da 8 und 9 ähnlich grosse Extinktionskoeffizienten besitzen wie ihre Analoga 2FH_α^+ und 3FH_α^+ , kann angenommen werden, dass K_{T_2} für 1-3 gross ist und die beiden Formen SH_α^+ und SH_γ^+ thermodynamisch instabiler sind. Ob das Gesagte auch für die Chinolinderivate 4 und 5 gilt, bleibt offen. Jedenfalls dürfen die relativ geringen Extinktionskoeffizienten ihrer monoprotonierten Formen (FH_α^+ , FH_β^+) nicht nur mit einem kleineren Wert für K_{T_2} in Zusammenhang gebracht werden. Die Chinoliniumvorderivate absorbieren viel weniger stark als z. B. Pyryliumfarbsalze. So beträgt der Extinktionskoeffizient des 2-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1-methylchinolinium-Salzes in EtOH nur 15850 [18], während er für das nach [19] hergestellte 4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2,6-diphenylpyrylium-Salz in MeOH einen Wert von 66600 aufweist.

Eine Aussage über den Weg von S nach FH_α^+ bzw. FH_β^+ für die Verbindungen 1-3 lässt sich aufgrund fehlender kinetischer Messungen nicht treffen. Einen Hinweis geben die Alkylierungsversuche an S, bei welchen ausschliesslich das β -N-Atom angegriffen wird. Das β -N-Atom ist jedoch erst in der Form F verfügbar. Somit dürfte auch der Protonierung die Ringöffnung (K_{T_1}) vorgelagert sein.

Die Zweitprotonierung liegt von der ersten um mehr als 5,6 pH^* -Einheiten entfernt, eine Differenz, die gross genug ist, dass K_{F_2} bis $K_{F_{\gamma\beta}}$ bei der Erstprotonierung nicht ins Gewicht fallen. Die Zweitprotonierung führt, ausgehend von FH_α^+ bzw. FH_β^+ , verbunden mit einer schwachen Hypsochromie und Extinktionsabnahme im VIS-Spektrum, zu einem Gleichgewicht zwischen $\text{FH}_{\alpha\beta}^{2+}$ und $\text{FH}_{\beta\gamma}^{2+}$. Über die Lage dieses Gleichgewichtes kann nichts ausgesagt werden. Da durch die Protonierung nur eine der beiden Donorfunktionen (Dimethylamino- oder Benzothiazolylaminogruppe) ausgeschaltet wird, bleibt das System farbig. $K_{F_{\alpha\gamma\beta}}$ muss relativ gross sein, da sonst – wie bei 4 und 5 noch gezeigt wird – durch die nach Protonierung am α - bzw. γ -N-Atom verstärkte Elektrophilie am ringschliessenden C-Atom bei freibleibendem β -N-Atom ein Übergang zum farblosen $\text{SH}_{\alpha\gamma}^{2+}$ stattfinden würde. Ebenso ist die Ähnlichkeit der VIS-Spektren der Dikationen von 2 und 3 mit jenen von 8 und 9 ein Hinweis

für das Vorliegen als $\text{FH}_{\alpha\beta}^{2+}$ bzw. $\text{FH}_{\beta\gamma}^{2+}$. Der grosse Unterschied der Extinktionskoeffizienten in den VIS-Banden der Dikationen von **3** ($\epsilon = 14600$) und **9** ($\epsilon = 3700$) (vgl. Fig. 4 und 5) kann mit einer durch die sterische Hinderung der eingeführten Äthylgruppe bewirkten Verdrillung erklärt werden.

Nach der dritten Protonierung erhält man im Falle von **1** und **2** ein neues farbiges System, das in der $\text{FH}_{\alpha\beta\gamma}^{3+}$ -Struktur vorliegen muss. Dasselbe gilt für **3**, auch wenn im VIS-Bereich keine neue Bande entsteht. Diese entsteht jedoch auch bei der Referenzverbindung **9** nicht, die nach doppelter Protonierung mit Sicherheit als $(\text{FH}_{\alpha\gamma}\text{Et}\beta)^{3+}$ und nicht als trikationische Spiroverbindung vorliegt.

Wie bereits erwähnt, sind die Lösungen der Chinolinderivate **4** und **5** in stark basischem 64proz. MeOH/H₂O farbig und bilden wenigstens zum Teil die Form **F** aus. Die Grösse von K_{T_1} bleibt daher unsicher. Die erste Protonierung findet am α - oder β -N-Atom der Form **F** statt, die beide basischer sind als diejenigen der Form **S**. Über den Basizitätsunterschied der beiden N-Atome (α und β) kann nur soviel ausgesagt werden, dass das im Vergleich zu 1–3 weniger elektrophile, ringschliessende C-Atom der Chinolinderivate **4** und **5** die Basizität des α -N-Atoms (relativ zu 1–3) etwas erhöhen dürfte. Diese erniedrigte Elektrophilie hat auch eine Vergrösserung von K_{T_2} zur Folge. Eine weitere Konsequenz liegt in der Basizitätserhöhung des γ -N-Atoms, wo nun die Zweitprotonierung (K_{F_2}) konkurrierend stattfinden kann; dadurch wird die Elektrophilie des C-Atoms soweit erhöht, dass sofort Ringschluss zu $\text{SH}_{\alpha\gamma}^{2+}$ eintritt, $\text{SH}_{\alpha\gamma}^{2+}$ tautomerisiert sich zu der aufgrund der besseren Ladungsverteilung wahrscheinlicheren Form $\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$. Das zeigt sich auch im ¹H-NMR-Spektrum von **5**: Das zu H–C(5) gehörende d von $5\text{SH}_{\alpha\delta}^{2+}$ ist gegenüber **5S** extrem tieffeldverschoben.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.812-0.80) unterstützt. Wir danken der Firma Ciba-Geigy AG für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [2]. Die Verbindungen **1S** und **2S** wurden für die Messungen zuerst in wenig lproz. DMF/MeOH bzw. lproz. CHCl₃/MeOH (*Uvasol*) gelöst. Die Konstanten pK_{exp}^* und n wurden mit Iterationsrechnungen auf einem *Minc 11-AB* ('Software' *RT-11*) bestimmt. Für die Zeichnungen von ϵ_{pH} - bzw. ϵ_{H_0} -Profilen und UV/VIS-Spektren stand der 'Interactive Digital Plotter' (*Tektronix 4662*) zur Verfügung. Die bei den Analysen aufgeführten MG. wurden mit dem gefundenen H₂O- bzw. EtOH-Gehalt berechnet.

2-(3-(Diäthylamino)phenylamino)-benzo[d]thiazol (10). Ein Gemisch von 8,5 g (50 mmol) 2-Chlorbenzo[d]thiazol, 8,2 g (50 mmol) *N,N*-Diäthyl-1,3-phenylendiamin (**13**) und 5 ml (50 mmol) 32,5proz. HCl in 100 ml 10proz. wässr. EtOH wird 15 Std. unter starkem Rückfluss gekocht. Die noch heisse Lösung wird unter Rühren mit 2N NaOH auf pH 7–8 gestellt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag (13,2 g) abgesaugt, im Luftstrom getrocknet und aus wenig EtOH umkristallisiert: 12,2 g (82%) farblose Spiesse, Smp. 134–135°. UV (64proz. MeOH/H₂O): 302 (22200) mit sh bei 288 (19100), 273 (19000), 225 (22300), 209 (22300). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 1,13 (*t*, $J = 6,9$, CH₃); 3,34 (*q*, $J = 6,9$, CH₂); 6,34 (*m*, 1H); 10,24 (*s*, NH); 6,8–7,9 (*m*, Rest).

C ₁₇ H ₁₉ N ₃ S	Ber. C 68,65	H 6,44	N 14,13	S 10,78%
(297,42)	Gef. „ 68,7	„ 6,7	„ 14,2	„ 11,0%

4-[2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)amino-4-(diäthylamino)phenyl]-2,6-diphenylpyrylium-tetrafluorborat (1FH_a⁺). Eine Lösung von 750 mg (3 mmol) 2,6-Diphenyl-4*H*-pyran-4-on [22] und 900 mg (3 mmol) 2-(3-(Diäthylamino)phenylamino)-benzo[d]thiazol (**10**) in 10 ml POCl₃ wird 6 Std. unter Rühren auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren von überschüssigem POCl₃ giesst man den Rückstand in eisgekühlte 40proz. MeOH/H₂O und hydrolysiert. Man extrahiert 3mal mit CH₂Cl₂, wäscht die vereinigten Extrakte 2mal mit H₂O und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von Et₂O beginnt das dunkelgrüne Farbsalz als Chlorid auszufallen. Dieses Rohprodukt (750 mg, 44%) ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Für die Analyse werden 100 mg in MeOH unter Erwärmen gelöst und mit einem Überschuss von NaBF₄ in MeOH/H₂O versetzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit H₂O gewaschen, aus EtOH

umkristallisiert und im Luftstrom getrocknet: violette, metallisch glänzende Kristalle, Smp. ab 224° unter Zers.

$C_{34}H_{30}BF_4N_3OS$	Ber. C 66,35	H 4,91	N 6,83	S 5,21%
(615,50)	Gef. „ 66,62	„ 5,00	„ 7,06	„ 5,32%

10-Diäthylamino-2',6'-diphenyl-spiro{[7H]benzo[4,5]thiazolo[2,3-b]chinazolin-7,4'-[4H]pyran} (1S). Eine Lösung von 200 mg (0,35 mmol) $1FH_a^+$ (als Chlorid) in MeOH wird mit dem gleichen Volumen Et₂O versetzt. Man gibt ca. 50 ml 1M NaHCO₃ zu, schüttelt und trennt die Et₂O-Phase ab. Man extrahiert noch 2mal mit Et₂O und wäscht die vereinigten Et₂O-Extrakte mit verd. NaHCO₃, dann 2mal mit H₂O, engt bis auf $\frac{1}{4}$ des Volumens ein und lässt auskristallisieren. Die schwach gelb gefärbten Kristalle (150 mg, 80%) schmelzen bei 222–224°.

$C_{34}H_{29}N_3OS + 0,1 H_2O$	Ber. C 77,13	H 5,56	N 7,94	S 6,06%
(529,49)	Gef. „ 77,00	„ 5,52	„ 8,18	„ 6,01%

4-[2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)amino-4-(diäthylamino)phenyl]-2,6-diphenylthiinium-tetrafluorborat ($2FH_a^+$). Wie unter $1FH_a^+$ beschrieben, werden 1,06 g (4 mmol) 2,6-Diphenyl-4-H-1-thiopyran-4-on (= 2,6-Diphenyl-4-H-thiin-4-on) [23] und 1,19 g (4 mmol) **10** in 10 ml POCl₃ umgesetzt und das rohe Chlorid 1,86 g (80%) wird ins Tetrafluorborat übergeführt: braune, messingfarbene Kristalle, nach Umkristallisieren aus EtOH/Et₂O, Smp. 163–168°.

10-Diäthylamino-2',6'-diphenyl-spiro{benzo[4,5]thiazolo[2,3-b]chinazolin-7,4'-[4H]thiin} (2S). Wie unter **1S** beschrieben, werden 1,74 g (3 mmol) $2FH_a^+$ als Chlorid umgesetzt, die grauen messingfarbenen Kristalle (1,48 g, 91%) aus CHCl₃/Et₂O umkristallisiert und getrocknet (i.HV./80°/6 Std.), Smp. 219–221°.

$C_{34}H_{29}N_3S_2$	Ber. C 75,10	H 5,38	N 7,73	S 11,79%
(543,75)	Gef. „ 75,09	„ 5,32	„ 7,67	„ 11,42%

10-Diäthylamino-3-äthyl-2,3-dihydro-spiro{benzo[d]thiazol-2,7'-[7H]benzo[4,5]thiazolo[2,3-b]chinazolin} (3S). Unter Rühren und Ausschluss von Luftfeuchtigkeit werden 570 mg (2 mmol) 2-Chlor-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat [5] und 600 mg (2 mmol) **10** in 10 ml wasserfreiem MeCN 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Man engt i.RV. ein, löst den öligen Rückstand in wenig MeOH, versetzt langsam mit 6 ml 1N Na₂CO₃, hält 30 Min. bei 60°, destilliert das MeOH ab und giesst die restliche Flüssigkeit vom ungelösten Teer ab. Der Rückstand wird gut mit H₂O gewaschen, in MeOH gelöst, mit verd. HBF₄ schwach angesäuert, erneut eingengt und mit H₂O gewaschen. Man reinigt chromatographisch über Kieselgel mit AcOEt, dann mit Aceton und erhält rohes, öliges Farbsalz. Dieses wird in H₂O gelöst, mit konz. wässr. NH₃ bis zur Entfärbung versetzt und das kristallisierte Produkt 3mal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Extrakte werden mit verd. NH₃ gewaschen und ohne vorherige Trocknung i.RV. auf wenige ml eingengt. Dabei kristallisieren 410 mg (45%) farbloses **3S** aus, Smp. 159–162° nach Trocknung i.HV./40°/60 Std.

$C_{26}H_{26}N_4S_2$	Ber. C 68,09	H 5,71	N 12,22	S 13,98%
(458,65)	Gef. „ 67,94	„ 5,72	„ 12,20	„ 13,96%

2-[2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)amino-4-(diäthylamino)phenyl]-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat ($3FH_a^+$). Eine Suspension von 230 mg (0,5 mmol) **3S** in 5 ml EtOH wird mit 0,3 ml 20proz. HBF₄ versetzt. Man fällt das Produkt mit H₂O unter Zusatz von 0,5 ml 50proz. NaBF₄, saugt ab, trocknet und reinigt durch Umfällen mit Et₂O aus EtOH. Das dabei anfallende Öl (260 mg, 95%) kristallisiert in Et₂O, Smp. 159–162° nach Trocknung über P₂O₅ i.HV./50°/70 Std. (gelbe Kristalle).

$C_{26}H_{27}BF_4N_4S_2$	Ber. C 57,15	H 4,98	N 10,25	S 11,74%
(546,46)	Gef. „ 57,45	„ 5,12	„ 10,42	„ 11,68%

10-Diäthylamino-1'-äthyl-1',2'-dihydro-spiro{[7H]benzo[4,5]thiazolo[2,3-b]chinazolin-7,2'-chinolin} (4S). Wie unter **3S** beschrieben, werden 1,4 g (5 mmol) 2-Chlor-1-äthylchinolinium-tetrafluorborat [5] und 1,5 g (5 mmol) **10** in 15 ml wasserfreiem MeCN umgesetzt und weiterverarbeitet. Das nach der chromatographischen Reinigung als öliges Rohprodukt anfallende Farbsalztetrafluorborat (1,25 g, 46%) wird in wenig MeOH gelöst, mit konz. NH₃ versetzt und mit H₂O verdünnt. Die schwach rosa

gefärbten Kristalle (0,9 g, 40%) werden abfiltriert, im Luftstrom getrocknet und mit Et₂O gewaschen, Smp. 194–198°.

C ₂₈ H ₂₈ N ₄ S	Ber. C 74,30	H 6,24	N 12,38	S 7,08%
(452,62)	Gef. ,, 74,04	,, 6,40	,, 12,28	,, 6,87%

10-Diäthylamino-1'-äthyl-1',4'-dihydro-spiro{[7H]benzo[4,5]thiazol[2,3-b]chinazolin-7,4'-chinolin} (5S). Ohne Lösungsmittel und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit werden 1,4 g (5 mmol) 4-Chlor-1-äthylchinolinium-tetrafluorborat [24] und 1,5 g (5 mmol) **10** 2 Std. auf 140° erhitzt. Danach werden 5 ml wasserfreies MeCN zugegeben. Die Lösung wird noch weitere 3 Std. unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, filtriert und das Filtrat wie unter **3S** beschrieben aufgearbeitet. Das chromatographierte Farbsalz-Rohprodukt (1,25 g) wird in wenig MeOH gelöst. Man versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Et₂O und dann unter Schütteln mit konz. NH₃. Nach Verdünnen mit H₂O trennt man die Et₂O-Phase ab und extrahiert noch 2mal mit Et₂O. Das vereinigte Et₂O-Extrakt wird 2mal mit H₂O gewaschen, ohne Trocknung bis auf wenige ml eingengt, das schwach gelb gefärbte Produkt (750 mg, 33%) abfiltriert und im Luftstrom getrocknet, Smp. 165–169°.

C ₂₈ H ₂₈ N ₄ S	Ber. C 74,30	H 6,24	N 12,38	S 7,08%
(452,62)	Gef. ,, 74,50	,, 6,48	,, 12,43	,, 7,39%

4-[2-(Benzo[d]thiazol-2-yl)amino-4-(diäthylamino)phenyl]-1-äthylchinolinium-tetrafluorborat (5FH_a⁺). Wie unter **3FH_a⁺** beschrieben, werden 226 mg (0,5 mmol) **5S** umgesetzt und gereinigt: rotes, amorphes Pulver (200 mg, 74%), Smp. 123–133°.

C ₂₈ H ₂₉ BF ₄ N ₄ S + 0,2 H ₂ O	Ber. C 61,82	H 5,45	N 10,30	S 5,89%
(544,03)	Gef. ,, 61,73	,, 5,58	,, 10,45	,, 6,01%

3-[4-(Diäthylamino)-2-(2,3-dihydrobenzo[d]thiazol-2-yliden)aminophenyl]-5-phenyl-1,2-dithiolium-chlorid (**6a**) und -tetrafluorborat (**6b**). Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss werden 1,25 g (5 mmol) 3-Chlor-5-phenyl-1,2-dithiolium-chlorid [25] und 1,50 g (5 mmol) **10** in 15 ml wasserfreiem MeCN 2 Std. auf 70° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der violette Niederschlag abgesaugt, mit MeCN und Et₂O gewaschen, aus EtOH umkristallisiert und über Blaugel getrocknet (i.HV./60°/15 Std.): **6a** als dunkelbraune Nadeln (2,45 g, 96%), Smp. 150–157°.

Aus einer Lösung von 100 mg **6a** in MeOH wird **6b** durch Zugabe eines Überschusses von 1N NaBF₄, das mit 1 Tropfen 2N HBF₄ versetzt ist, gefällt. Umkristallisieren aus EtOH ergibt 105 mg (95%) dunkelbraune Nadeln mit Messingglanz, Zers. bei 140–144°.

C ₂₆ H ₂₄ BF ₄ N ₃ S ₃ + 0,3 H ₂ O	Ber. C 55,09	H 4,37	N 7,41	S 16,97%
(566,89)	Gef. ,, 55,00	,, 4,42	,, 7,53	,, 16,86%

N-(Benzo[d]thiazol-2-yl)-N-[5-diäthylamino-2-(5-phenyl-1,2-dithiol-3-io)phenyl]aminat (**7**). Man löst 500 mg (0,98 mmol) **6a** in 30 ml MeOH und tropft unter kräftigem Rühren 4 ml konz. NH₃ zu. Der ausgefallene braune Festkörper (440 mg, 95%) wird abgesaugt, mit verd. NH₃ gewaschen und aus CHCl₃/EtOH umkristallisiert: dunkelgrüne, metallisch glänzende, in Benzol gut lösliche Nadeln, Smp. 171–172°.

C ₂₆ H ₂₃ N ₃ S ₃	Ber. C 65,93	H 4,89	N 8,87	S 20,31%
(473,68)	Gef. ,, 66,22	,, 5,04	,, 9,08	,, 19,97%

4-[4-Diäthylamino-2-(3-äthyl-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol-2-yliden)aminophenyl]-2,6-diphenyl-thiinium-tetrafluorborat (**8**). Man löst 272 mg (0,5 mmol) **2S** in 3 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan, gibt 105 mg (0,55 mmol) Et₃OBF₄ zu und lässt die Lösung 20 Std. bei RT. stehen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Lösen des Rückstandes in wenig EtOH wird **8** mit wässr. NaBF₄ als teerige Masse gefällt, welche nach weiterer H₂O-Zugabe allmählich kristallin wird. Man reinigt durch Umkristallisieren aus EtOH/Et₂O: 240 mg (72%) braunes Pulver, Zers. bei 219–224°.

C ₃₄ H ₃₆ BF ₄ N ₃ S ₂ + 0,2 H ₂ O	Ber. C 65,20	H 5,23	N 6,34	S 9,67%
(663,22)	Gef. ,, 65,1	,, 5,2	,, 6,3	,, 9,9%

2-[4-Diäthylamino-2-(3-äthyl-2,3-dihydrobenzo[d]thiazol-2-yliden)aminophenyl]-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluorborat (**9**). a) Eine Lösung von 350 mg (0,75 mmol) **3S** in 3 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan wird mit 160 mg (0,85 mmol) Et₃OBF₄ versetzt. Man lässt über Nacht stehen, engt ein und reinigt chromatographisch über Kieselgel mit AcOEt und AcOEt/Aceton 1:1 (v/v). Nach Um-

fällen aus EtOH/Et₂O und Trocknen (i. HV./RT./60 Std.) über P₂O₅ erhält man 320 mg (74%) gelbe Kristalle. ¹H-NMR: s. *Tabelle 1*.

C ₂₈ H ₃₁ BF ₄ N ₄ S ₂ + 0,6 CH ₃ CH ₂ OH	Ber. C 58,24	H 5,79	N 9,30	S 10,65%
(602,15)	Gef. ,, 58,4	,, 6,0	,, 9,3	,, 10,6%

b) Eine Lösung von 570 mg (2 mmol) 2-Chlor-3-äthylbenzo[d]thiazolium-tetrafluoroborat (**14**) [5] und 164 mg (1 mmol) *N,N*-Diäthyl-1,3-phenylendiamin (**13**) in 3 ml wasserfreiem MeCN wird unter Rühren mit 300 mg (3 mmol) Et₃N versetzt. Man erhitzt 4 Std. auf 80°. Nach dem Abkühlen wird filtriert, eingengt und wie unter *a*) beschrieben gereinigt. Das Rohprodukt (400 mg, 70%) wird in MeOH gelöst, mit wässr. NaBF₄ gefällt, abfiltriert, mit H₂O gewaschen und getrocknet (i. HV./RT./60 Std.): amorphes, gelbes Pulver, bei 97–107° in zähe Schmelze übergchend. ¹H-NMR: identisch mit demjenigen unter *a*).

C ₂₈ H ₃₁ BF ₄ N ₄ S ₂ + 0,2 H ₂ O	Ber. C 58,17	H 5,47	N 9,69	S 11,09%
(578,11)	Gef. ,, 58,0	,, 5,5	,, 9,6	,, 11,3%

2-[*N*-(Benzo[d]thiazol-2'-yl)-*N*-(3''-(diäthylamino)phenyl)amino]-1-methylchinolinium-tetrafluoroborat (**12**). Ein Gemisch von 0,8 g (5 mmol) 1-Methyl-2-chinolinon (**11**) und 1,5 g (5 mmol) **10** in 3 ml POCl₃ wird 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren von überschüssigem POCl₃ wird der Rückstand in H₂O/Eis gegossen und hydrolysiert. Man versetzt mit 3 g NaBF₄, extrahiert das orange Öl 3 mal mit CH₂Cl₂, wäscht die vereinigten Extrakte mit H₂O neutral und trocknet über MgSO₄. Nach dem Einengen wird das Öl 1 Std. mit AcOEt bei 75° digeriert, wobei die Nebenprodukte in Lösung gehen und das Farbsalz kristallisiert. Man filtriert die roten Kristalle ab, wäscht gut mit AcOEt und trocknet im Luftstrom. Nach Umkristallisieren aus EtOH erhält man 1 g (38%) **12** (nebst zusätzlichen Anteilen in den Waschlösungen), Smp. 195–200°. UV (EtOH): 395 (12900), 270 (35200), 250 (31600), 222 (47400). ¹H-NMR ((D₆)DMSO): 1,10 (*t*, *J* = 6,8, CH₂CH₃); 3,38 (*q*, *J* = 6,8, CH₂CH₃); 4,25 (*s*, CH₃); 6,69–6,90 (*m*, 2 H, H–C(4''), H–C(6'')); 7,09 (*s*²), 1 H, H–C(2''); 9,17 (*d*, *J* = 9,0, 1 H, H–C(4)); 7,2–8,6 (*m*, rest. H).

C ₂₇ H ₂₇ BF ₄ N ₄ S	Ber. C 61,61	H 5,17	N 10,64	S 6,09%
(526,41)	Gef. ,, 61,45	,, 5,28	,, 10,68	,, 6,19%

Beim Hydrolysieren mit 0,1 N Na₂CO₃ bilden sich **10** und **11** zurück.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitteilung: *B. Hellrung & H. Balli*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1284 (1980).
- [2] *S. Gunzenhauser & H. Balli*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1264 (1980).
- [3] *S. Gunzenhauser, B. Hellrung & H. Balli*, *Helv. Chim. Acta* **62**, 171 (1979); *Hodogaya Chem. Ind. KK*, *Jap. P.* 113845 (1973); *Shin-Nisso Kako Co. Ltd.*, *Jap. P.* 124578 (1974); *Wiggins Teape Ltd.*, *Belg. P.* 795747 (1972); *R. Frei*, Dissertation, Universität Basel 1973.
- [4] *E. Winistörfer*, Dissertation, Universität Basel 1979; *R. Konstanzer*, Dissertation, Universität Basel 1977; *Hodogaya Chem. Ind. KK*, *Jap. P.* 77348 (1974); *A. Keller*, Dissertation, Universität Basel 1972.
- [5] *H. Balli & F. Kersting*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1 (1961).
- [6] *L. Forlani & P. De Maria*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 535.
- [7] *A. R. Katritzky & J. M. Lagowsky*, 'Advances in Heterocyclic Chemistry', Vol. 1, Academic Press, New York, London 1963, S. 422 ff.
- [8] *H. Ziegler*, Dissertation, Universität Basel 1979.
- [9] *R. Naef*, Privatmitteilung.
- [10] *S. Bezzi, M. Mammi & G. Garbuglio*, *Nature (London)* **182**, 247 (1958).
- [11] *E. Klingsberg*, *Quart. Rev.* **23**, 537 (1969).
- [12] *K. Akiba, T. Kobayashi & S. Arai*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5857 (1979); *K. Akiba, S. Arai, T. Tsuchiya, Y. Yamamoto & F. Iwasaki*, *Angew. Chem.* **91**, 176 (1979); *J. Goerdeler & W. Löblich*, *Chem. Ber.* **112**, 517 (1979); *J. Goerdeler, R. Büchler & S. Sölyom*, *Chem. Ber.* **110**, 285 (1977).

²) Breites Signal ohne sichtbare *meta*-Kopplungen.

- [13] *M. Zehnder*, Privatmitteilung.
- [14] *J. A. Mitchell & D. H. Reid*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1* 1982, 499.
- [15] *R. G. Bates*, 'Determination of pH', 2nd Ed., Wiley & Sons, New York, London 1973, S. 244ff.
- [16] *C. L. de Ligny & M. Rehbach*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 79, 727 (1960); *W. J. Geselma, C. L. de Ligny & H. A. Blijleven*, *ibid.* 86, 852 (1967); *R. G. Bates, M. Paabo & R. A. Robinson*, *J. Phys. Chem.* 67, 1833 (1963).
- [17] *B. Hellrung*, Privatmitteilung.
- [18] *A. K. Sheinkman, A. N. Prilepskaya, A. P. Kucherenko & S. N. Baranov*, *Ukrain. Khim. Zhur.* 38, 589 (1972).
- [19] *R. Wizinger, A. Grüne & E. Jacobi*, *Helv. Chim. Acta* 39, 1 (1956).
- [20] *M. Alfenaar & C. L. de Ligny*, *Recl. 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).
- [21] *R. G. Bates*, *J. Res. Bur. Stand.* 66A, 197 (1962).
- [22] *G. Soliman & I. El-Kholy*, *J. Chem. Soc.* 1954, 1755; *J. Kalff*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 46, 594 (1927).
- [23] *F. Arndt, P. Nachtwey & J. Pusch*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 58, 1633 (1925).
- [24] *H. Conrad*, Dissertation, Universität Marburg 1961.
- [25] *J. Faust & R. Mayer*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 688, 150 (1965).