

- [3] J. T. Groves, P. Viski, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8537–8538; D. Ostovic, T. C. Bruce, *ibid.* **111** (1989) 6511–6517; W.-H. Leung, C.-M. Che, *ibid.* **111** (1989) 8812–8818.
- [4] D. L. Banville, L. G. Marzilli, J. A. Strickland, W. D. Wilson, *Biopolymers* **25** (1986) 1837–1858; M. J. Carvlin, R. J. Fiel, *Nucleic Acids Res.* **11** (1983) 6121–6139; R. F. Pastenack, E. J. Gibbs, J. J. Villafranca, *Biochemistry* **22** (1983) 5409–5417; neuere Arbeiten: J. Bernadou, G. Pratiel, F. Bennis, M. Girardet, B. Meunier, *ibid.* **28** (1989) 7268–7275.
- [5] Ein neuerer Übersichtsartikel: B. O. G. Malmström, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1247–1260.
- [6] R. A. Scott, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **18** (1989) 137–158.
- [7] R. J. Saxton, L. W. Olson, L. J. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 984–986; B. R. Serr, C. E. L. Headford, O. P. Anderson, C. M. Elliot, C. K. Schauer, K. Akabori, K. Spartalian, W. E. Hatfield, B. R. Rohrs, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2663–2671; G. P. Gupta, G. Lang, C. A. Koch, B. Wang, W. R. Scheidt, C. Reed, *ibid.* **29** (1990) 4234–4239.
- [8] C. K. Chang, M. S. Koo, B. Waerd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 716–719; C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2819–2822; M. J. Gunter, K. J. Berry, K. S. Murray, *ibid.* **106** (1984) 4227–4235.
- [9] T. A. Kaden, *Top. Curr. Chem.* **128** (1984) 157–179; *Comments Inorg. Chem.* **10** (1990) 25–36.
- [10] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. DelGaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4182–4192.
- [11] J. March, *Adv. Org. Chem.* **1985**, 689–691.
- [12] **3** ist in seiner vollständig protonierten Form als Chlorid wasserlöslich.
- [13] Chemische Verschiebung der Methylengruppen im Tetra-*N*-methylpropionat-Derivat von Cyclam: V. Bulach, D. Mandon, R. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M. Momenteau, B. Looock, C. Tetreau, D. Lavalette, A. Croisy, C. Schaeffer, C. Huel, J. M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 249–257; B. Boitrel, A. Lecas, Z. Renko, E. Rose, *New. J. Chem.* **13** (1989) 73–99, zit. Lit.; J. Almog, J. E. Baldwin, R. L. Dyer, M. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 226–227.
- [15] Metallierungsverfahren: J. P. Collman, R. G. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1427–1439.
- [16] Es ist unklar, ob das Eisen-gebundene Chloratom auf der gleichen Seite wie die Porphyrin-Seitenkette liegt oder nicht; andererseits könnte die Chlorokupfer(II)-Einheit auf der gegenüberliegenden Seite des Porphyrins eine *cis*-Konfiguration einnehmen. Kupferdichlorid/Cyclam-Komplexe wurden beschrieben in B. Bosnisch, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1102–1107.
- [17] Tetrapyrrolylporphyrin-Salze sind als wasserlösliche Verbindungen wohl bekannt: P. Hambright, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1757–1761.

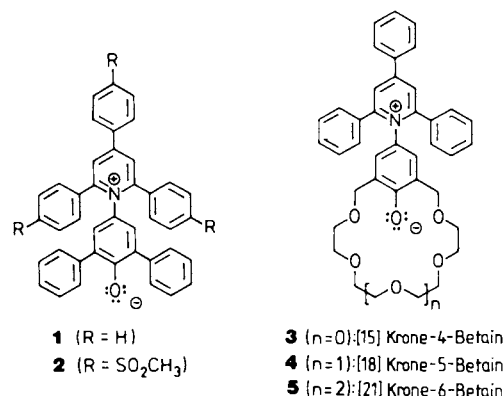
## Chromoionophore Pyridinium-*N*-phenolat-Betainfarbstoffe \*\*

Von Christian Reichardt\* und Siamak Asharin-Fard

Der Pyridinium-*N*-phenolat-Betainfarbstoff **1** ist solvatochrom, thermochrom, piezochrom und halochrom, d. h. seine in Lösung gemessene längstwellige UV/Vis-Absorptionsbande ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung, dem äußeren Druck und der Art und Konzentration eines zugesetzten Elektrolyten<sup>[1]</sup>. Die außergewöhnlich große negative Solvatochromie von **1** wurde zur Ermittlung eines empirischen Parameters der Lösungsmittelpolarität, den  $E_T(30)$ -Werten, genutzt<sup>[1,2]</sup>. Mit dem besser wasserlöslichen Betainfarbstoff **2** konnte kürzlich auch die Polarität wässriger Elektrolytlösungen empirisch bestimmt werden<sup>[3]</sup>. Beide Betainfarbstoffe weisen eine *allgemeine echte Halochromie*<sup>[3,4]</sup> auf.

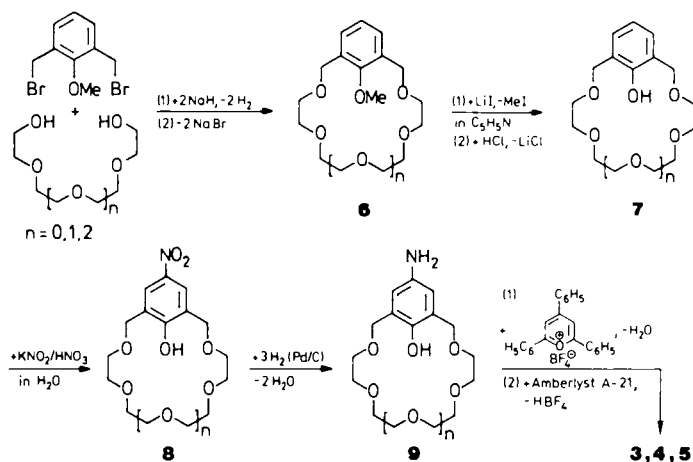
Die extreme Empfindlichkeit der längstwelligen UV/Vis-Absorption von **1** gegenüber geringfügigen Änderungen im umgebenden Medium ließ es sinnvoll scheinen, durch Ein-

führung von Kronenether-Substituenten im Phenolatteil von **1** chromoionophore<sup>[5]</sup>, kationenselektive Betainfarbstoffe mit echter Halochromie<sup>[4]</sup> herzustellen und ihre UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften in wässrigen und nichtwässrigen Elektrolytlösungen zu untersuchen. Wir beschreiben hier die Synthese und kationenselektive echte Halochromie der Betainfarbstoffe **3–5**, die gegenüber bisher beschriebenen chromoionophoren Farbstoffen (Übersichten siehe<sup>[6]</sup>) einige Vorteile aufweisen.



In einer von uns verbesserten Variante des Syntheseverfahrens<sup>[7]</sup> wird 2,6-Bis(brommethyl)anisol mit Tri-, Tetra- oder Pentaethylenglycol und Natriumhydrid in Tetrahydrofuran zu den Kronenether-substituierten Anisolen **6** umgesetzt (Ausbeuten 38–50 %) und diese mit Lithiumiodid in siedendem Pyridin zu **7** demethyliert (Ausbeuten 60–86 %). Die vorsichtige Nitrierung von **7** mit Kaliumnitrit in verdünnter Salpetersäure bei Raumtemperatur zu den 4-Nitrophenolen **8** (Ausbeuten 73–86 %), deren katalytische Reduktion mit Wasserstoff in Methanol zu den sehr oxidationsempfindlichen 4-Aminophenolen **9** (Ausbeuten 93–99 %) und deren sofortige Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluorborat in Dichlormethan/AcOH führt zu (4-Hydroxyphenyl)pyridiniumsalzen (Ausbeuten 80–84 %), die mit einem in Dichlormethan suspendierten basischen Ionenaustauscher-Harz (Amberlyst A-21) praktisch quantitativ zu den Betainfarbstoffen **3–5** deprotoniert werden. Bei der sonst üblichen Deprotonierung mit Natriummethanolat in Methanol werden die Betaine **3–5** wegen ihres guten Kationen-Komplexierungsvermögens nicht salzfrei erhalten!

Die Farbstoffe **3–5** weisen wie **1** und **2** eine ausgeprägte negative Solvatochromie auf. So wird beim Wechsel von Chloroform ( $\lambda_{\max} = 668 \text{ nm}$ ) zu Wasser ( $\lambda_{\max} = 433 \text{ nm}$ ) die längstwellige UV/Vis-Absorptionsbande des [18]Krone-5-



[\*] Prof. Dr. C. Reichardt, Dipl.-Chem. S. Asharin-Fard  
 Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für  
 Materialwissenschaften der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[\*\*] Über Pyridinium-*N*-phenolatbetaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 16. Mitteilung: S. Spange, M. Lauterbach, A.-K. Gyra, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 323.

Betains **4** um 235 nm (!) hypsochrom verschoben. Die entsprechenden molaren Übergangsenergien  $E_T^{[8]}$  der Betaine **3–5** korrelieren linear mit den  $E_T(30)$ -Werten des Standardbetains **1**.

Die ausgeprägte kationenselektive negative Halochromie<sup>[4]</sup> der neuen chromoionophoren<sup>[5]</sup> Betainfarbstoffe **3–5** demonstriert ein einfacher Reagenzglasversuch: Versetzt man eine ca.  $10^{-3}$  M Lösung von **4** in Acetonitril mit  $10^{-2}$  M Kaliumiodid, so tritt ein deutlicher Farbumschlag von violett ( $\lambda_{\max} = 583$  nm) nach dunkelrot ( $\lambda_{\max} = 529$  nm;  $\Delta\lambda = -54$  nm) auf. Ursache der längstwelligsten UV/Vis-Bande der Betaine **1–5** ist ein intramolekularer Charge-Transfer(CT)-Übergang, bei dem Ladung vom Phenolat- zum Pyridinium-Molekülteil transportiert wird<sup>[1, 2]</sup>. Protonierung des Phenolat-O-Atoms führt zum Verschwinden dieser Bande. Die Kronenether-vermittelte Komplexbildung des Phenolatanteils von **3–5** durch passende Kationen verursacht eine hypsochrome Verschiebung der CT-Bande, da durch die  $O^{\ominus}/M^{\oplus}$ -Wechselwirkung die Ionisationsenergie des Elektronendonormoleküls erhöht wird, während die Elektronenaffinität des Elektronenacceptor-Moleküls unbeeinflusst bleibt.

Systematische Variation von Kation ( $Na^{\oplus}$ ,  $K^{\oplus}$ ,  $Rb^{\oplus}$ ,  $Cs^{\oplus}$  und  $nBu_4N^{\oplus}$  als Iodide) und Anion ( $F^{\ominus}$ ,  $Cl^{\ominus}$  und  $I^{\ominus}$  als Kaliumsalze) in den Lösungsmitteln Methanol, Acetonitril und Propylencarbonat (ca.  $10^{-3}$  M Betain +  $10^{-2}$  M Salz) zeigt, daß die Halochromie von **3–5** kationen-, kaum aber anionenabhängig ist. Mit Tetra-*n*-butylammoniumiodid in Methanol oder Acetonitril erhält man für **3–5** wesentlich geringere, praktisch gleich große hypsochrome Bandenverschiebungen aufgrund eines nichtspezifischen allgemeinen Salzeffekts (allgemeine Halochromie<sup>[3]</sup>).

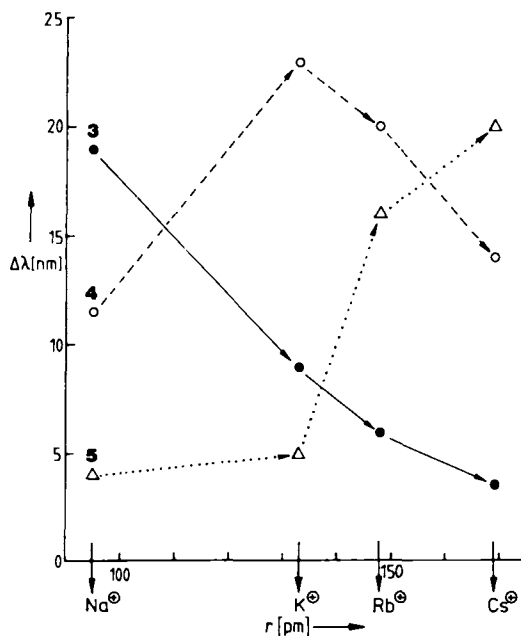


Abb. 1. Halochromie von **3–5** in Methanol bei 25°C in Abhängigkeit vom Paulingschen Kationenradius  $r$  der zugesetzten Alkalimetalliodide NaI, KI, RbI und CsI (Betainkonzentration ca.  $10^{-3}$  M; Salzkonzentration  $10^{-2}$  M).  $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{salzfrei}) - \lambda_{\max}(\text{mit Salz})$ .

Aus den in Abbildung 1 aufgetragenen  $\lambda_{\max}$ -Verschiebungen von **3–5** in Methanol in Abhängigkeit von der Größe des als Iodid zugesetzten Alkalimetall-Ions folgt, daß das [15]Krone-4-Betain **3** vorzugsweise  $Na^{\oplus}$ , das [18]Krone-5-Betain **4**  $K^{\oplus}$  und das [21]Krone-6-Betain **5**  $Cs^{\oplus}$  komplexiert. Versetzt man das  $Na^{\oplus}$ -selektive **3** in Methanol mit einem

Gemisch aus Na-, K-, Rb- und Cs-Iodid, so erhält man eine hypsochrome  $\lambda_{\max}$ -Verschiebung, wie sie auch bei alleinigem Zusatz von NaI auftritt. Bei Zusatz von Lithium- und Erdalkalimetallsalzen zu Lösungen von **3–5** in Methanol oder Acetonitril verschwindet die längstwellige halochrome CT-Absorptionsbande, was einer der Protonierung ähnelnden intensiveren Kation-Komplexierung durch den Phenolat-Molekülteil entspricht (Bildung von Kontaktionenpaaren).

Fazit: Die Kronenether-substituierten Betainfarbstoffe **3–5** weisen im Gegensatz zu vielen anderen Chromoionophoren<sup>[6]</sup> eine kationenselektive negative Halochromie<sup>[4]</sup> auf, die sich als hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten CT-Absorptionsbande des Pyridinium-*N*-phenolat-Chromophors bei Salzzusatz manifestiert. Da diese Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich liegt, können die kationeninduzierten Farbumschläge zumeist leicht mit dem Auge verfolgt werden, was eine Anwendung dieser neuen chromoionophoren Farbstoffe als Kationenindikatoren möglich scheinen läßt.

### Experimentelles

Die Spektren wurden mit den Geräten Hitachi U-3410 (UV-Vis), Bruker AC-300 ( $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR), Bruker IFS-88 (IR) und Varian MAT 711 (MS-FD) aufgenommen. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert.

**3:** 1.00 g (3.1 mmol) **8** ( $n = 0$ ) [7] in 40 mL wasserfreiem Methanol wird nach Zusatz von 40 mg Palladium auf Aktivkohle (0.1 g Pd pro g Kohle) bei Normaldruck mit Wasserstoff reduziert ( $H_2$ -Aufnahme ca. 230 mL). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels unter Schutzgas ( $N_2$ ) erhält man 0.90 g (99%) des Aminophenols **9** ( $n = 0$ ) als hellgelbe Kristalle, die an Luft durch Oxidation sofort dunkel werden und daher gleich weiter umgesetzt werden müssen: Zu einer Suspension von 0.81 g (2.00 mmol) 2,4,6-Triphe-nylpyrylium-tetrafluoroborat [9] in 5 mL wasserfreiem, mit  $N_2$  gesättigtem Dichlormethan gibt man unter Rühren und unter  $N_2$  0.90 g (3.10 mmol) **9** ( $n = 0$ ) und fügt nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur 0.10 mL Eisessig hinzu. Nach 4 h Rühren werden tropfenweise 300 mL Diethylether zugegeben, der hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, über  $P_2O_5$  getrocknet und aus 5 mL Aceton mit 15 mL Diethylether umgefällt. Man erhält 1.10 g (82%) „protoniertes **3'**“ ( $3-HBF_4$ ) als hellgelbes, feinkristallines Pulver ( $Fp = 207-209$  °C), das laut Elementaranalyse noch 0.5 Moläquivalente Wasser enthält. MS(FD):  $m/z$  574 [ $M^{\oplus} - BF_4$ , 100%]. UV/Vis(Acetonitril):  $\lambda_{\max}[\text{nm}] (\epsilon) = 306$  (32580). – Eine Lösung von 0.50 g (0.75 mmol) **3-HBF\_4** in 10 mL wasserfreiem Dichlormethan wird mit 2.00 g Amberlyst A-21 (Fa. Serva) versetzt und bei Raumtemperatur 3.5 h gerührt. Die dunkelblaue Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 35 °C/0.01 Torr über  $P_2O_5$  in der Trocknispistole getrocknet. Man erhält 0.41 g (97%) **3** als schwarzrote, sehr hygroskopische Kristalle ( $Fp = 135-139$  °C), die laut Elementaranalyse noch 1 Moläquivalent Dichlormethan enthalten. UV/Vis(Acetonitril):  $\lambda_{\max}[\text{nm}] (\epsilon) = 581$  (330), 305 (29920).

Die Betainfarbstoffe **4** und **5** wurden analog hergestellt.

Eingegangen am 30. November 1990 [Z 4300]

- [1] C. Reichardt, E. Harbusch, R. Müller in I. Bertini, L. Lunazzi, A. Dei (Hrsg.): *Advances in Solution Chemistry*, Plenum, New York 1981, S. 275–293.
- [2] a) C. Reichardt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 98; b) *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 287 ff, 363 ff.
- [3] C. Reichardt, G. Schäfer, P. Milart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990) 97.
- [4] Mit *Halochromie* beschreibt man üblicherweise, einem Vorschlag A. von Baeyers und V. Villigers (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 35 (1902) 1189) folgend, den Farbwechsel einer gelösten Verbindung bei Säure- oder Basenzusatz, bei dem in der Regel durch eine chemische Umsetzung aus einem farblosen Edukt ein farbiges Produkt gebildet wird. Im Gegensatz zu dieser *trivialen* Halochromie bewirkt bei Farbstoffen wie **1** und **2** mit *echter* Halochromie der Zusatz eines Elektrolyten zur Farbstofflösung eine Farbänderung, ohne daß der Farbstoff chemisch verändert wird. Wir haben vorgeschlagen, von negativer (positiver) echter Halochromie zu sprechen, wenn eine UV/Vis-Absorptionsbande einer gelösten Verbindung bei zunehmender Konzentration eines zugefügten Elektrolyten hypsochrom (bathochrom) verschoben wird und diese Verschiebung *nicht* durch chemische Veränderungen des Chromophors hervorgerufen wird: C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, G.

