We thank the *Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* for financial support.

BIBLIOGRAPHY

[1] *G. Schwarzenbach, W. Biedermann & F. Bangerter,* Helv. *29,* 811 (1946); *G. Schwarzenbach & H. Gysling,* Helv. *32,* 1314 (1949); see also *F. Beilstein,* Liebigs Ann. Chem. *107,* 186 (1858).
[2] *R. Winkler,* Structure and Bonding *10,* 1 (1972).
[3] *G. Geier,* unpublished observations.
[4] *H. Gysling & G. Schwarzenbach,* Helv. *32,* 1484 (1949).
[5] *E. J. Jacob, H. B. Thompson & L. S. Bartell,* J. Chem. Physics *47,* 3736 (1967).
[6] *L. Pauling,* 'The Nature of the Chemical Bond', Cornell University Press 1960, p. 526–532.
[7] *S. Califano,* Pure Appl. Chem. *18,* 335 (1969).
[8] *L. S. Bartell,* J. Chem. Physics *32,* 827 (1960).
[9] *A. Streitwieser, Jr.,* 'Molecular orbital theory for organic chemists', John Wiley & Sons, New York and London 1961, p. 123.
[10] *J. Karle & I. L. Karle,* Acta crystallogr. *21,* 849 (1966).
[11] *V. Schomaker & K. N. Trueblood,* Acta crystallogr. *B24,* 63 (1968).
[12] *W. Bolton,* Acta crystallogr. *16,* 166 (1963).
[13] *G. A. Jeffrey, S. Ghose & J. D. Warwicker,* Acta crystallogr. *14,* 881 (1961).

171. Synthèse d'une série de spiropyrannes benzothiazoliniques photochromes substitués en position 3

par **André Samat**[1]), **Robert Guglielmetti**[2]) et **Jacques Metzger**[1])

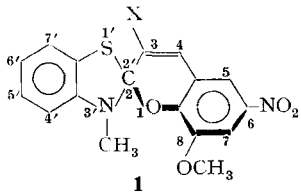
(24 I 72)

Résumé. – La synthèse de spiropyrannes photochromes substitués en position 3 montre que la méthode de cyclisation classique est limitée dans certains cas, notamment pour les composés multifonctionnels ou lorsque les anhydrobases intermédiaires sont peu réactives; elle constitue en même temps une généralisation de la synthèse en série benzothiazolinique. Les nouveaux substrats obtenus sont intéressants pour étudier l'influence des paramètres structuraux sur le photochromisme (cinétiques de décoloration thermique, sensibilité spectrale). Nous donnons enfin les caractéristiques spectroscopiques des composés synthétisés.

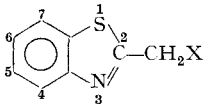
Introduction. – La synthèse des spiropyrannes portant en position 3 un substituant X (**1**), fait intervenir des bases benzothiazoliques (**2**) possédant en position 2 un groupement $-CH_2X$; ces bases sont transformées en sels quaternaires (**3**) par exemple par l'iodure ou le tosylate de méthyle.

Le spiropyranne (**1**) est obtenu par cyclisation en milieu basique du sel quaternaire **3** avec un aldéhyde salicylique convenablement substitué tel que l'hydroxy-2-méthoxy-3 nitro-5-benzaldéhyde. Cet aldéhyde apporte à la partie benzopyrannique de (**1**) les substituants nitro en 6 et méthoxy en 8, considérés comme responsables d'excellentes propriétés photochromes pour des températures voisines de l'ambiante [1–8].

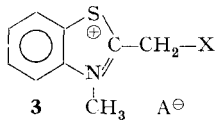
[1]) Laboratoire de Chimie Organique A, Université de Provence, St-Jérôme, Traverse de la Barasse, 13 Marseille (13°), France.
[2]) Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Victor Le Gorgeu, 29. N. Brest, France.



1



2



3

Pour le substituant placé en position 3 sur le squelette spiropyrannique, nous avons choisi l'un des quatre types de groupements suivants:

a) groupements phényles *p*-substitués par des groupes fonctionnels donneurs ou faiblement accepteurs d'électrons;

b) groupements aromatiques polycycliques (α- et β-naphthyle);

c) groupement alicyclique (cyclohexyle);

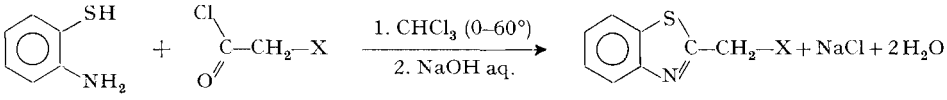
d) groupements fonctionnels donneurs ou faiblement accepteurs d'électrons.

Nous avons ainsi réalisé une généralisation de la synthèse de spiropyrannes benzothiazoliniques substitués en 3 [3] [9]. Notons que dans la série des groupements a) et d) nous n'avons pas réussi, à l'aide de la méthode classique de synthèse [1] [2] [3] [5] [6] [7] à préparer les spiropyrannes correspondants à des groupements fortement accepteurs d'électrons.

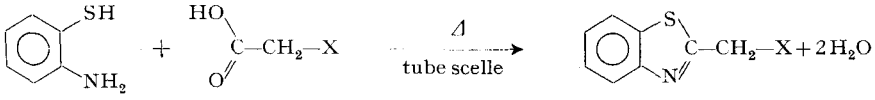
Méthodes

1. Synthèse des bases benzothiazoliques. – Nous avons envisagé quatre méthodes principales de synthèse en fonction des produits de départ et des commodités expérimentales.

Condensation de l'o-aminothiophénol avec un chlorure d'acide (méthode C.A.). – Nous avons utilisé une méthode, déjà mise au point [10], qui consiste à condenser l'*o*-aminothiophénol avec un chlorure d'acétyle convenablement substitué en α, pour obtenir la base benzothiazolique désirée.



Condensation de l'o-aminothiophénol avec un acide carboxylique (méthode A). – Lors-



que X est un groupement fortement donneur d'électrons, par exemple X = –OH, –⟨○⟩–OH, –⟨○⟩–NH_2, nous avons pu obtenir la base benzothiazolique corres-

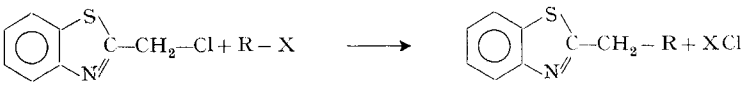
pondante directement, par condensation de l'acide avec l'*o*-aminothiophénol. L'acide est en principe moins réactif que le chlorure d'acide, néanmoins les résultats sont bons dans certains cas.

Dans le cas des groupements accepteurs d'électrons, cette méthode [11] ne peut être employée: l'acide se décarboxyle par chauffage.

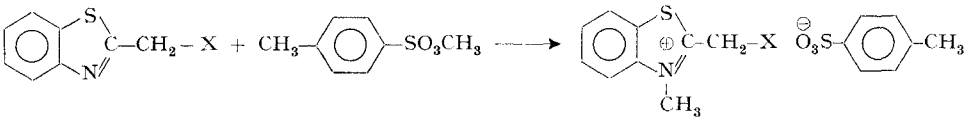
*Condensation de l'*o*-aminothiophénol avec un ester (méthode E).* – Cette méthode s'est révélée efficace pour préparer le nitrométhyl-2-benzothiazole [12].

L'acide et le chlorure d'acide sont beaucoup trop instables, pour être utilisés dans ce cas particulier.

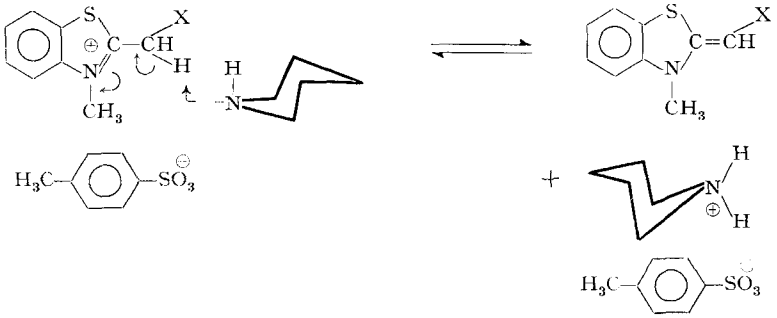
Substitution nucléophile sur le chlorométhyl-2-benzothiazole (méthode S.N.). – Le chlorométhyl-2-benzothiazole [13] (réactif et lacrymogène!) a pu servir d'intermédiaire pour introduire un groupement fonctionnel à la place de l'atome de chlore.



2. Synthèse des sels quaternaires de benzothiazolium. – Dans la plupart des cas, nous avons utilisé, comme agent d'alkylation, le tosylate de méthyle. Les tosylates de méthyl-3-benzothiazolium obtenus présentent au cours du temps une meilleure stabilité que les iodures. De plus, la quaternisation se fait aisément par la méthode dite «par fusion» sans solvant, au bain d'huile à 140–150° environ [10].

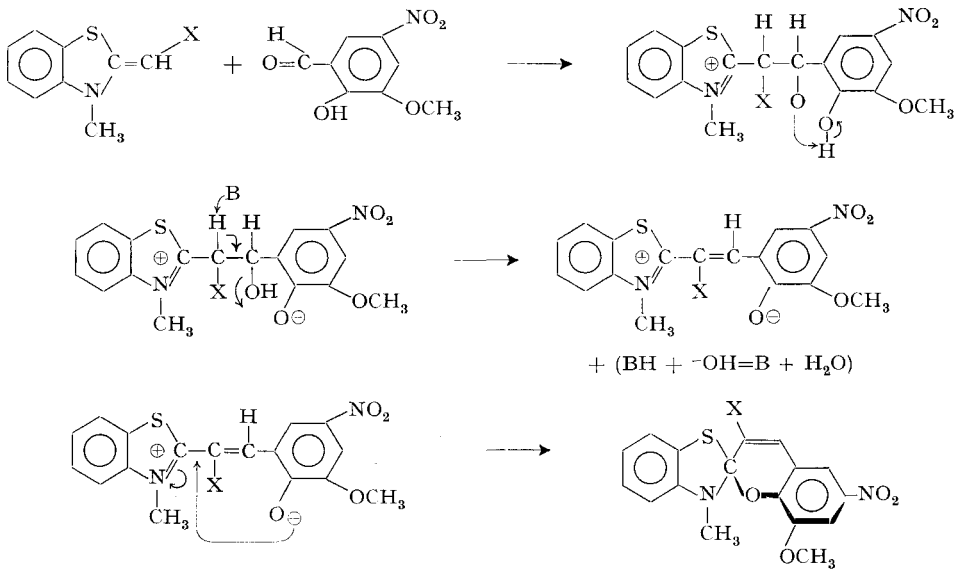


3. Anhydrobases benzothiazoliniques. – L'anhydrobase est l'énamine obtenue à partir du sel quaternaire par arrachement d'un proton sous l'action d'une base relativement forte. Il a été démontré [2] [8] que l'anhydrobase était un intermédiaire de la cyclisation spiropyrannique en milieu basique (pipéridine).



Dans certains cas nous n'avons pu obtenir de spiropyranne et avons identifié le produit obtenu à l'anhydrobase benzothiazolinique. Cette dernière est alors suffisamment stable et manifeste une faible réactivité vis-à-vis d'un substrat électrophile tel que le méthoxy-3-nitro-5-salicylaldéhyde. Une étude de synthèse d'anhydrobases benzothiazoliniques et de leur réactivité vis-à-vis d'agents électrophiles a été entreprise par *J. Carrière* [14].

4. Spiropyrannes benzothiazoliniques. – La méthode employée est à présent classique [1] [2] [3] [5] [6] [7] et le mécanisme le plus probable est le suivant:



Elle consiste à former l'anhydrobase à partir du sel quaternaire en milieu pipéridinique, puis à laisser se produire la condensation sur le substrat aldéhydique, autocatalysée par la base énamine formée [2].

Cependant, comme nous l'avons fait remarquer précédemment, l'obtention des spiropyrannes par cette méthode n'est pas toujours compatible avec la nature électronique de certains substituants envisagés et il reste à trouver une autre voie de synthèse pour ces dérivés.

Partie expérimentale

1. Bases benzothiazoliques. – *Condensation de l'o-aminothiophénol avec un chlorure d'acétyle α-substitué* [10] [15]. – Le chlorure d'acide est commercial ou bien est obtenu facilement à partir de l'acide par action du chlorure de thionyle (1 mole d'acide pour 3 moles de chlorure de thionyle à reflux pendant 2 h environ).

Exemple général: Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, on dissout 25 g d'*o*-aminothiophénol (0,2 mole) dans 120 ml de chloroforme. On ajoute lentement 0,2 mole de chlorure d'acide aux environs de 0°. Ensuite, on porte à reflux (50–60°) pendant 30 min. On évapore le solvant sous vide et on neutralise à la soude à 20%; il faut veiller à l'homogénéité du milieu de façon à neutraliser et extraire du milieu la base libre dans les meilleures conditions possibles. Cette opération a une grande importance pour le rendement de la synthèse. Après extraction au chloroforme, séchage sur sulfate de sodium anhydre, on récupère la base liquide par distillation sous vide, ou la base solide après recristallisation.

Condensation de l'o-aminothiophénol avec l'acide α-substitué [11]. – Exemple: Préparation de l'*hydroxyméthyl-2-benzothiazole*. 20 g d'*o*-aminothiophénol (0,16 mole) et 12,2 g d'acide hydroxyacétique (0,16 mole) sont chauffés pendant 14 h à 115° dans un tube scellé. On neutralise à la soude à 20% la solution acide obtenue, extrait au chloroforme, sèche sur Na_2SO_4 anhydre et évapore le solvant sous vide. L'hydroxyméthyl-2-benzothiazole est obtenu avec un rendement de 86%, p.f. = 93° (litt. [11] rendement 76,5%, p.f. = 101°). Cette méthode a donné également satisfaction dans le cas des acides pour lesquels X = –OH, –NH_2.

Condensation de l'o-aminothiophénol avec l'ester éthylique de l'acide α-nitroacétique. L'α-nitroacétate d'éthyle a été obtenu en traitant l'acétylacétate d'éthyle par l'acide nitrique selon la méthode de *Bouveault & Wahl* [16]. Un mélange équimoléculaire d'*o*-aminothiophénol et de nitroacétate d'éthyle est porté à 100° pendant 10 h. On récupère un solide jaune en milieu éthanolique et on le recristallise dans la pyridine. Le nitrométhyl-2-benzothiazole est obtenu avec 53% de rendement. p.f. 305° (litt. [12] rendement 70%, p.f. 273°).

Préparation de bases benzothiazoliques par substitution nucléophile à partir du chlorométhyl-2-benzothiazole. – a) Méthylthiométhyl-2-benzothiazole (**2**, X = SCH_3): On prépare tout d'abord le méthanethiolate de sodium (CH_3SNa) par barbotage de méthylmercaptan dans du méthanolate de sodium (CH_3ONa); le rendement est pratiquement quantitatif. Dans un ballon tricol de 250 ml, équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on dissout 18,3 g de chlorométhyl-2-benzothiazole (0,1 mole) dans le minimum de méthanol et on ajoute le méthanethiolate de sodium préparé précédemment (soit environ 0,5 mole) en solution méthanolique. On agite à température ambiante pendant 1 h, puis on porte à reflux pendant 3 h. On refroidit et on filtre pour éliminer le chlorure de sodium formé. On évapore le méthanol, on ajoute de l'eau pour dissoudre les sels minéraux et on extrait au chloroforme. On sèche sur Na_2SO_4 anhydre, évapore le solvant et distille sous pression réduite: p. éb. 115°/0,02 Torr, rendement 63%.

b) Acétoxyméthyl-2-benzothiazole (**2**, X = $OCOCH_3$): Dans un ballon tricol de 250 ml, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un thermomètre, on mélange 18,3 g de chlorométhyl-2-benzothiazole (0,1 mole), 16,4 g d'acétate de sodium (0,2 mole) et 150 ml de diméthylsulfoxide [17]. On agite à 60–70° pendant 24 h, on refroidit, on filtre pour éliminer le chlorure de sodium formé. On distille sous vide pour supprimer le DMSO et on recristallise le résidu dans un solvant mixte toluène/éther de pétrole 1:1. Le rendement est de 23%, p.f. 75°.

c) Diéthylaminométhyl-2-benzothiazole (**2**, X = $N(C_2H_5)_2$): On opère dans un ballon équipé d'un refrigérant à reflux efficace et l'on place 18,3 g de chlorométhyl-2-benzothiazole (0,1 mole), 36,5 g de diéthylamine (0,5 mole) et 100 ml d'éther anhydre. On porte à reflux pendant 50 h. Durant cette période on élimine par deux fois le chlorhydrate de diéthylammonium formé, on refroidit et on filtre. On évapore l'éther et on distille l'huile rédisuelle. Rendement 34%, p. éb. 145–153°/10 Torr. (litt. [13]: p. éb. 180°/10 Torr).

2. Sels quaternaires de benzothiazolium. – Nous les avons préparés par la méthode «par fusion» avec le tosylate de méthyle au bain d'huile vers 140° pendant 3 à 4 h (1 mole de base pour 1,2 mole de tosylate). Le sel quaternaire est récupéré par lavage à l'acétone ou à l'éther anhydres. Dans le cas du tosylate de méthyl-3-hydroxyméthyl-2-benzothiazolium, le temps de réaction est limité à 15 min. à 110°, afin d'éviter la dégradation du produit.

3. Spiropyrannes benzothiazoliniques. – La technique habituelle [2] a été employée: Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant à boules et d'un piège à chlorure de calcium, on porte à reflux par chauffage au bain-marie un mélange de sel quaternaire de benzothiazolium ($5 \cdot 10^{-3}$ moles), d'hydroxy-2-méthoxy-3-nitro-5-benzaldéhyde ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) en solution dans l'éthanol anhydre (20 ml) avec 0,5 ml ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de pipéridine. Après refroidissement, le précipité est récupéré, lavé, essoré, séché et recristallisé.

Dans certains cas, nous avons utilisé la méthode à la bombe sous pression, dans le méthanol, notamment dans les cas où l'on obtient les anhydrobases intermédiaires stabilisées par mésomérie.

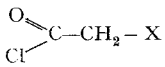
4. Etude spectroscopique. – Les spectres RMN. ont été pris sur un appareil *Varian* HA 100 ou A 60 dans différents solvants consignés dans les tableaux de résultats et avec comme référence interne le TMS. Les spectres UV. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Cary* 14 à double faisceau, dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les essais qualitatifs de photochromie ont

été réalisés par une irradiation UV. au moyen d'une lampe *Philips* SP 500 à faisceau dirigé, dans plusieurs solvants polaires et apolaires.

5. Résultats. – Les résultats obtenus aussi bien dans le domaine de la synthèse que dans celui de la caractérisation structurale des substrats intermédiaires et des spiropyrannes sont présentés sous forme de tableaux condensés.

Tableau I	Chlorures d'acide α-substitués
Tableau II	Spectres benzothiazoliques
Tableau III	Spectres RMN. des bases benzothiazoliques
Tableau IV	Sels quaternaires de benzothiazolium
Tableau V	Spectres RMN. des sels quaternaires
Tableau VI	Spiropyrannes benzothiazoliniques substitués en position 3
Tableau VII	Spectres RMN. des spiropyrannes
Tableau VIII	Spectres UV. des spiropyrannes (forme fermée).

N.B. Les points de fusion ont été pris sur un appareil *Büchi*.

Tableau 1. *Chlorures d'acides α-substitués* 

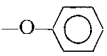
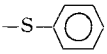
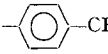
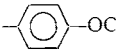
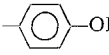
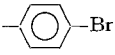
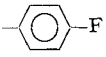
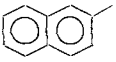
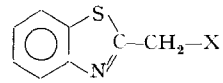
Substituant X	Rendement %	p. éb. ou p. f.	p. éb. (litt.)	Références
$-OCH_3$	75	p. éb. 107–112°/16 Torr	p. éb. 96°/13 Torr	[18]
	74	p. éb. 126°/25 Torr	p. éb. 112°/10 Torr	[19]
	54	p. éb. 131–133°/15 Torr	p. éb. 120–123°/12 Torr	[18]
	68	p. éb. 110–113°/16 Torr	p. éb. 98–99°/9 Torr	[20]
	70	p. éb. 135°/14 Torr	p. éb. 143°/10 Torr	[21]
	85	p. f. 85°		
	64	p. éb. 135–140°/15 Torr		
	48	p. éb. 95–96°/14 Torr	p. éb. 92°/10 Torr	[22]
	67	p. éb. 137–138°/0,8 Torr	p. éb. 175–176°/15 Torr	[22]
	75	p. f. 65°	p. éb. 156–158°/10 Torr	
	89	p. éb. 80°/16 Torr	p. éb. 70–71°/12 Torr	[24]

Tableau II. *Bases benzothiazoliques* 

Substituant X	Rdt %	Caract. physiques p.f. ou p.éb.	Solvant de recristal.	Méthode de synthèse et réf.	Formule brute (masse molaire)	Analyses Calc. % C	H	N	Tr. % C	H	N
$-OCH_3$	61	p.éb. 142–147°/10 Torr		CA [25]	C_9H_9NOS (179)	60,04	5,03	7,82	60,30	5,18	7,80
$-O-C_6H_5$	55	p.f. 82–83°	éther pétrole/ toluène 9:1	CA [26]	$C_{14}H_{11}NOS$ (241)	69,71	4,55	5,81	68,93	4,85	5,64
$-SCH_3$	63	p.éb. 115°/ 0,02 Torr		SN [27]	$C_9H_9NS_2$ (195)	55,40	4,61	7,18	55,21	4,65	7,23
$-S-C_6H_5$	43	p.f. 41–42°	éther pétrole	CA	$C_{14}H_{11}NS_2$ (257)	65,40	4,28	5,44	65,46	4,50	5,17
$-N(Et)_2$	34	p.éb. 145–153°/10 Torr		SN [13]	$C_{12}H_{16}N_2S$ (220)	65,50	7,28	12,72	64,79	6,28	11,51
$-OH$	86	p.f. 93°	$CHCl_3$/éther pétrole 1:2	A [11]	C_8H_7NOS (165)	58,20	4,25	8,50	58,28	4,41	8,25
$-Cl$	23	p.f. 34°	éther pétrole	CA [28] [13]	C_8H_6NSCl (183,5)	52,30	3,29	7,63	52,55	3,27	7,75
$-O-C(=O)-CH_3$	23	p.f. 75°	toluène/éther pétrole 1:1	SN	$C_{10}H_9NO_2S$ (207)	58,00	4,35	6,43	58,04	4,58	6,43

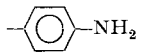
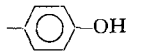
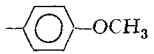
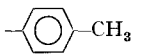
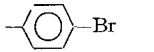
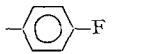
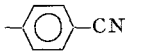
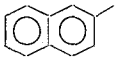
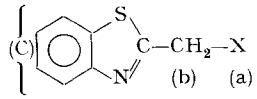
$-NO_2$	53	p.f. 305°	pyridine	E [12] [16]	$C_8H_6N_2O_2S$ (194)	49,50	3,10	14,43	49,30	3,20	14,57
	62	p.f. 95°	toluène	A	$C_{14}H_{12}N_2S$ (240)	70,00	5,00	11,70	69,32	5,06	11,78
	65	p.f. 166°	toluène	A	$C_{14}H_{11}NOS$ (241)	69,7	4,56	5,51	69,81	4,53	5,75
	41	p.f. 61–62°	éther pétrole/ éthanol 2:1	CA	$C_{15}H_{13}NOS$ (255)	70,05	5,10	5,50	69,89	4,98	5,70
	42	p.f. 46–47°	toluène	CA	$C_{15}H_{13}NS$ (239)	75,30	5,44	5,86	74,47	5,52	5,33
	57	p.f. 90–91°	$CHCl_3$/éther pétrole 1:4	CA	$C_{14}H_{10}NSBr$ (304)	55,30	3,29	4,61	55,72	3,44	4,47
	51	p.éb. 175–180°/0,05 Torr		CA	$C_{14}H_{10}NSF$ (243)	69,41	4,11	5,76	67,87	4,37	5,84
	44	p.f. 62°	toluène	CA	$C_{15}H_{10}N_2S$ (250)	72,00	4,00	11,20	71,65	3,97	11,10
	72	p.f. 99°	EtOH	CA	$C_{18}H_{13}NS$ (275)	78,50	4,73	5,10	78,51	4,95	5,03
	75	p.f. 76–77°	EtOH	CA	$C_{18}H_{13}NS$ (275)	78,50	4,73	5,10	78,12	4,78	4,61
	50	p.f. 66°	éther pétrole	CA	$C_{14}H_{17}NS$ (231)	72,72	7,36	6,06	72,09	7,27	5,57

Tableau III. *Déplacements chimiques en RMN. pour les bases benzothiazoliques* δ en ppm, multiplicité, J (Hz)



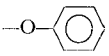
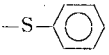
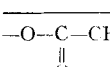
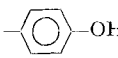
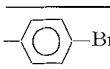
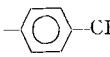
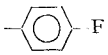
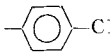
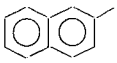
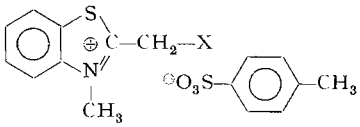
X	(a)	(b)	(c) massifs	Solvant
$-OCH_3$	3,36 *s*	4,71 *s*	7,1–8,0	$CDCl_3$
		5,37 *s*	6,9–8,0	$CDCl_3$
$-SCH_3$	2,12 *s*	4,02 *s*	7,2–8,0	$CDCl_3$
		4,39 *s*	7,0–7,9	$CDCl_3$
$-N(Et)_2$	1,04 *t* (J = 7) 2,59 *q* (J = 7)	3,9 *s*	7,15–8,0	$CDCl_3$
$-OH$	5,42 large	5,00 *s*	7,2–7,9	$CDCl_3$
$-Cl$		4,80 *s*	7,2–8,0	$CDCl_3$
$-O-C(=O)-CH_3$	2,13 *s*	5,43 *s*	7,25–8,1	$CDCl_3$
$-NO_2$		3,44 *s*	6,9–7,4	DMSO d_6
	3,50 *s* large (NH_2) (α) 6,50 *d* (β) 7,01 *d* (J = 9)	4,18 *s*	7,1–8,0	$CDCl_3$
	9,5 *s*	4,38 *s*	6,75–8,2	$CDCl_3$
	3,72 *s* (OCH_3) (α) 6,82 *d* (β) 7,24 *d* (J = 9)	4,31 *s*	6,8–8,0	$CDCl_3$
	2,22 *s* (CH_3)	4,26 *s*	7,0–8,0	$CDCl_3$
		4,34 *s*	7,1–8,1	$CDCl_3$
		4,18 *s*	6,75–8,0	$CDCl_3$
		4,39 *s*	7,2–8,0	$CDCl_3$
		4,76 *s*	7,1–8,15	$CDCl_3$
		4,46 *s*	7,1–8,0	DMSO d_6
	deux massifs 1,17 (5H)–1,70 (6H)	2,96 *d* (J = 6,5)	7,2–8,0	$CDCl_3$

Tableau IV. *Sels quaternaires de benzothiazolium*



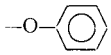
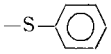
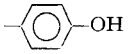
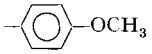
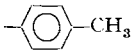
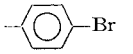
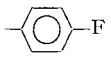
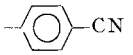
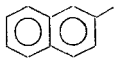
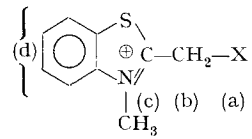
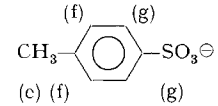
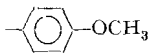
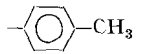
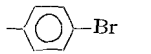
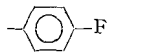
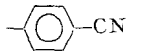
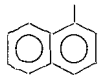
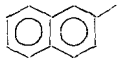
Substituant X	Rdt %	p.f. °C	Formule brute (masse molaire)	Analyses Calc. % C	H	N	Tr. % C	H	N
$-OCH_3$	71	154	$C_{17}H_{19}NO_4S_2$ (365)	55,80	5,11	3,84	55,58	5,13	3,95
	90	170–171	$C_{22}H_{21}NO_4S_2$ (427)	61,84	4,92	3,28	60,69	5,09	3,11
$-SCH_3$	39	182–184	$C_{17}H_{19}NO_3S_3$ (381)	53,60	4,49	3,68	53,40	4,72	3,40
	70	158	$C_{22}H_{21}NO_3S_3$ (443)	59,95	4,74	3,16	59,10	4,78	3,42
$-OH$ [29] [30]	84	155	$C_{16}H_{17}NO_4S_2$ (351)	53,50	4,45	4,15	54,64	4,80	3,91
$-Cl$	37	155	$C_{16}H_{16}ClNO_3S_2$ (369,5)	52,00	4,33	3,79	51,87	4,46	3,63
	95	227	$C_{22}H_{21}NO_4S_2$ (427)	61,90	4,92	3,28	62,03	4,80	3,42
	92	186	$C_{23}H_{23}NO_4S_2$ (441)	62,58	5,21	3,17	62,17	5,17	3,30
	60	175	$C_{23}H_{23}NO_3S_2$ (425)	64,94	5,42	3,29	64,26	5,24	3,03
	61	160	$C_{22}H_{20}BrNO_3S_2$ (490)	53,9	4,08	2,86	54,04	4,10	3,28
	70	213	$C_{22}H_{20}FNO_3S_2$ (429)	61,60	4,66	3,27	61,70	4,70	3,41
	70	224	$C_{23}H_{20}N_2O_3S_2$ (433)	63,30	4,58	6,42	62,60	4,51	6,86
	77	205	$C_{26}H_{23}NO_3S_2$ (461)	67,67	4,99	3,03	67,58	5,09	3,08
	83	198	$C_{26}H_{23}NO_3S_2$ (461)	67,67	4,99	3,03	67,30	4,91	2,74
	30	204	$C_{22}H_{27}NO_3S_2$ (417)	63,30	6,47	3,36	63,32	6,86	3,51

Tableau V. *Déplacements chimiques en RMN. pour les sels quaternaires*



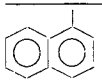


X	Solvant	(δ) en ppm, multiplicité, J (Hz)						
		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
$-OCH_3$	D_2O	3,66 *s*	5,18 *s*	4,08 *s*	7,70–8,25 *m*	2,22 *s*	7,11 *d* (J = 9)	7,51 *d* (J = 9)
—O—⬡	TFA	dans massif complexe	5,67 *s*	4,22 *s*	dans massif complexe	2,22 *s*	dans massif complexe	
$-SCH_3$	TFA	2,36 *s*	4,35 *s*	4,25 *s*	dans massif complexe 7,4–8,2	2,28 *s*	7,20 *d* (J = 9)	dans massif complexe 7,4–8,2
—S—⬡	TFA	dans massif complexe	4,66 *s*	4,18 *s*	dans massif complexe	2,33 *s*	dans massif complexe	
—OH	TFA	échangé avec acide	5,53 *s*	4,17 *s*	dans massif complexe 7,60–8,2	2,32 *s*	7,18 *d* (J = 9)	7,80 *d* (J = 9)
—Cl	TFA		5,24 *s*	4,32 *s*	7,80–8,20 *m*	2,40 *s*	7,20 *d* (J = 9)	7,70 *d* (J = 9)
—⬡—OH	TFA	échangé avec acide	4,73 *s*	4,42 *s*	7,70–8,20 *m*	2,45 *s*	dans massif complexe	

	TFA	4,00 *s*	4,67 *s*	4,32 *s*	dans massif complexe	2,38 *s*	dans massif complexe
	TFA	2,39 *s**)	4,65 *s*	4,31 *s*	dans massif complexe	2,37 *s**)	dans massif complexe
	TFA	dans massif complexe	4,70 *s*	4,35 *s*	dans massif complexe	2,35 *s*	dans massif complexe
	TFA	dans massif complexe	4,68 *s*	4,33 *s*	dans massif complexe	2,35 *s*	dans massif complexe
	TFA	dans massif complexe	4,87 *s*	4,34 *s*	dans massif complexe	2,36 *s*	dans massif complexe
	TFA	dans massif complexe	5,07 *s*	4,42 *s*	dans massif complexe	2,24 *s*	7,12 *d* ($J = 9$) dans massif complexe
	TFA	dans massif complexe	4,82 *s*	4,33 *s*	dans massif complexe	2,33 *s*	7,14 *d* ($J = 9$) dans massif complexe
	TFA	deux massifs 1,28–1,78	3,32 *s* ($J = 6$)	4,24 *s*	7,80–8,20	2,38 *s*	7,20 *d* ($J = 9$) 7,73 *d* ($J = 9$)

*) Indétermination.

Tableau VI. *Spiropyrannes benzothiazoliniques substitués en 3*

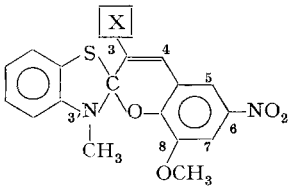
Substituant X	Rdt %	p.f. °C	Solvant de recrist.	Photo-chromie	Formule brute (masse molaire)	Analyses Calc. % C	H	N	Tr. % C	H	N
$-OCH_3$	94	195	EtOH	+	$C_{18}H_{16}N_2O_5S$ (372)	58,06	4,30	7,53	57,86	4,25	7,60
$-O-C_6H_5$	69	210	EtOH	+ **)	$C_{23}H_{13}N_2O_5S$ (434)	63,50	4,15	6,45	62,25	4,33	6,42
$-SCH_3$	91	216	EtOH/$CHCl_3$ 4:1	+	$C_{18}H_{16}N_2O_4S_2$ (388)	54,60	4,99	7,22	55,77	4,77	7,42
$-S-C_6H_5$	89	184–185	EtOH	+	$C_{23}H_{18}N_2O_4S$ (450)	61,33	4,00	6,22	61,27	4,18	5,83
$-OH$	49	232–235	EtOH	–	$C_{17}H_{24}N_2O_5S$ (358)	57,00	3,91	7,83	56,17	4,15	7,67
$-Cl$	26	132	EtOH	–	$C_{17}H_{23}ClN_2O_4S$ (376,5)	54,20	3,46	7,44	56,85	3,98	7,69
$-C_6H_4-OH$	67	232	EtOH/$CHCl_3$ 4:1	+	$C_{23}H_{18}N_2O_5S$ (434)	63,70	4,15	6,45	62,91	4,33	6,45
$-C_6H_4-OCH_3$	78	205	EtOH	+	$C_{23}H_{20}N_2O_5S$ (448)	64,28	5,14	6,25	64,26	4,96	6,06
$-C_6H_4-CH_3$	60	193	EtOH	+	$C_{23}H_{20}N_2O_4S$ (432)	66,66	4,63	6,49	66,50	4,69	6,47
$-C_6H_4-Br$	83	185	Toluène/éther de pétrole	+	$C_{23}H_{17}BrN_2O_4S$ (497)	55,5	3,42	5,70	56,89	3,66	5,05
$-C_6H_4-F$	79	229–230	EtOH	+	$C_{23}H_{17}FN_2O_4S$ (436)	63,30	3,90	6,42	64,46	4,26	6,20
 *)	96	215–216	EtOH	+	$C_{27}H_{20}N_2O_4S$ (468)	69,23	4,27	5,98	69,15	4,43	5,85
	65	194	EtOH	+	$C_{27}H_{20}N_2O_4S$ (468)	69,23	4,27	5,98	69,56	4,30	6,35
	45	238	EtOH/$CHCl_3$ 3:2	+	$C_{23}H_{24}N_2O_4S$ (424)	65,10	5,66	6,61	64,86	5,65	6,67

Tests qualitatifs de photochromie: (+) photochrome
(–) non photochrome
au voisinage de la température ambiante

*) Solvant réactionnel: MeOH.

**) Photocolorable après traitement thermique [37].

Tableau VII. *Caractéristiques RMN. des spiropyrannes benzothiazoliniques* (δ) en ppm, M, J (Hz)



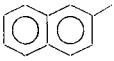
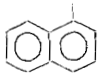
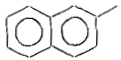
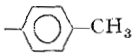
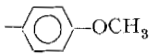
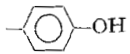
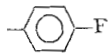
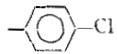
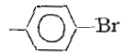
X	Solvant	CH_3—N(3')	X—C(3)	H—C(5) et H—C(7)	OCH_3—C(8)
—OCH_3	$CDCl_3$	3,02 *s*	3,73 *s*	7,54 *q* (J = 2,5)	3,68 *s*
—O—	TFA	4,01 *s*	dans massif complexe	dans massif complexe	4,50 *s*
—SCH_3	$CDCl_3$	3,18 *s*	2,40 *s*	7,63 *q* (J = 2,5)	3,80 *s*
—S—	$CDCl_3$	3,16 *s*	dans massif complexe	dans massif complexe	3,70 *s*
—OH	DMSO-d_6	2,77 *s*	9,80 *s* large	dans massif complexe	3,78 *s*
—OCH_3	$CDCl_3$	2,75 *s*	3,74 *s*	7,70 *q* (J = 2,5)	3,72 *s*
—CH_3	$CDCl_3$	2,77 *s*	2,28 *s*	7,70 *q* (J = 2,5)	3,72 *s*
—Br	$CDCl_3$	2,83 *s*	dans massif complexe	7,80 *q* (J = 2,5)	3,80 *s*
—F	$CDCl_3$	2,78 *s*	dans massif complexe	dans massif complexe	3,78 *s*
	DMSO-d_6	2,72 *s*	dans massif complexe	dans massif complexe	3,76 *s*
	$CDCl_3$	2,76 *s*	dans massif complexe	dans massif complexe	3,86 *s*
	$CDCl_3$	2,92 *s*	dans massif complexe 1,20–1,72	7,57 *q* (J = 2,5)	3,67 *s*

Tableau VIII. *Spectres UV. des spiropyrannes benzothiazoliniques*

X	Dioxanne							Ethanol			
	λ_{max} (nm)				log ε			λ_{max} (nm)		log ε	
$-CH_3$ [a]	224 *4,63*	253,5 *4,46*	(268) *4,28*	(288) *4,09*			345 *3,97*	216 *4,62*	251 *4,39*	280 *4,07*	342 *3,97*
$-CH(CH_3)_2$ [a]		254 *4,41*	272 *4,23*		292 *4,08*		342 *3,88*	217 *4,51*	254,5 *4,28*	(285 *4,03*	344 *3,86*
		255 *4,42*			285 *4,18*		350 *4,01*	216 *4,54*	256 *4,33*	(286) *4,09*	344 *3,89*
$-OCH_3$		255 *4,36*			280 *4,25*		347 *3,92*		250 *4,33*	(270) *4,28*	344 *3,93*
	(249) *4,99*				285 *4,43*		346 *4,15*	214 *4,60*		(270) *4,13*	363 *3,96*
$-S-CH_3$	(231,5) *4,38*					304 *4,54*		218 *4,62*			305 *4,43*
	237 *4,40*					308 *4,37*		(217) *4,52*		312 *4,34*	(400) *3,53*
$-Cl$ [b]		257 *4,33*			(277) *4,25*				255 *4,21*		(350) *3,62*
$-OH$ [c]		254,5				(323)	394	215		273	(332)

	225,5 *4,88*			307,5 *4,30*			223,5 *4,84*		(286) *4,13*	382,5 *4,25*
		(236) *4,62*	276,5 *4,50*		313 *4,51*	216 *4,82*		276,5 *4,46*		314 *4,44*
a)				300 *4,37*		215 *4,41*			300 *4,15*	
		234,5 *4,51*			303 *4,51*	215 *4,64*			303 *4,38*	
		(232,5) *4,55*			309 *4,55*	216 *4,62*			313 *4,44*	
					302,5 *4,51*	215 *4,64*			316 *4,41*	
					300 *4,50*	2,16 *4,65*			301 *4,40*	
 a)	222,5 *4,69*				302,5 *4,46*	217 *4,63*			302,5 *4,38*	
		242 *4,36*			305 *4,49*	221 *4,60*			305 *4,35*	

a) Composés synthétisés par *R. Guglielmetti* [2].
b) On constate une évolution du spectre dans le temps.
c) Produit assez peu soluble.

Discussion des résultats et conclusions. – *Synthèses.* 1. – Ayant pour objectif l'obtention d'une série importante de spiropyrannes benzothiazoliniques substitués en position 3, nous avons préparé 19 bases benzothiazoliques convenablement substituées en position 2 par des groupements divers (v. tableau II). Les rendements sont acceptables dans la plupart des cas et compris entre 40 et 85%; ils sont faibles pour l'acétoxyméthyl-2-BT[3]) et le chlorométhyl-2-BT (23%) ainsi que pour le diéthylaminométhyl-2-BT (34%).

Parmi ces bases, un certain nombre sont nouvelles, notamment l'*acétoxyméthyl-2-BT*, le *phénylthiométhyl-2-BT*, le p-*aminobenzyl-2-BT*, le p-*hydroxybenzyl-2-BT*, le p-*cyanobenzyl-2-BT*, le p-*fluorobenzyl-2-BT*, le p-*méthylbenzyl-2-BT*, le p-*bromobenzyl-2-BT*, le *cyclohexylméthyl-2-BT*, l'α- et le *β-naphthylméthyl-2-BT*.

2. Quant aux sels quaternaires dérivés (v. tableau IV), ce sont des produits nouveaux, les rendements de leur préparation sont excellents en général et compris entre 60 et 90% sauf pour les groupements SCH_3 (39%), Cl (37%) et cyclohexyle (30%) en position 2. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir à partir de ces sels, tous les composés spiropyranniques souhaités.

3. Nous avons synthétisé 14 spiropyrannes benzothiazoliniques [31] non décrits dans la littérature (v. tableau VI). Les rendements sont acceptables, compris entre 45% et 95% sauf pour le composé avec X = Cl (26%) qui n'est d'ailleurs pas photochrome.

Nos échecs sont essentiellement liés au caractère fortement accepteur d'électrons des substituants X fonctionnels ou phényles *p*-substitués qui ont pour effet de stabiliser l'énamine intermédiaire et de diminuer sa réactivité vis-à-vis du groupement carbonyle électrophile du méthoxy-3-nitro-5-salicylaldéhyde.

C'est ainsi qu'à partir des sels quaternaires de *p*-nitrobenzyl-2-et p-cyanobenzyl-2-méthyl-3 benzothiazolium, nous n'avons pu obtenir que les anhydrobases correspondantes intermédiaires. Celles-ci sont colorées et absorbent respectivement à 473 nm (EtOH) ou 458 nm (cyclohexane) et 400 nm (EtOH) ou 392,5 nm (cyclohexane).

Leurs structures ont été mises en évidence par la RMN., la spectrométrie de masse et les résultats de microanalyse. Des essais de cyclisation spiropyrannique dans des conditions plus sévères et notamment à 140° en milieu méthanolique polaire, sous pression, n'ont pas permis d'accéder aux spiropyrannes à partir de ces énamines particulièrement stables.

Enfin, dans le cas des groupements aminés donneurs d'électrons (X = $-C_6H_4-NH_2$, $-N(Et)_2$), nous avons rencontré des difficultés pour la quaternisation, avec compétition entre les atomes d'azote hétéro- et exocycliques et la condensation spiropyrannique n'a pu être réalisée.

Propriétés spectroscopiques et structurales. – a) Les spectres RMN. nous ont permis surtout de vérifier les structures synthétisées et d'accumuler des données supplémentaires. Dans le cas des phénoxyméthyl-2-benzothiazole et phénylthiométhyl-2-benzothiazole, on observe sur le déplacement chimique du groupement

[3]) BT = benzothiazole.

méthylène un effet de déblindage important dû au cycle aromatique. Cet effet, d'ailleurs, est beaucoup mieux transmis à travers l'oxygène qu'à travers le soufre:

$$\Delta\delta\ CH_2(OC_6H_5\text{–}OCH_3) = 5{,}37\text{–}4{,}71 = 0{,}66\ \text{ppm}.$$

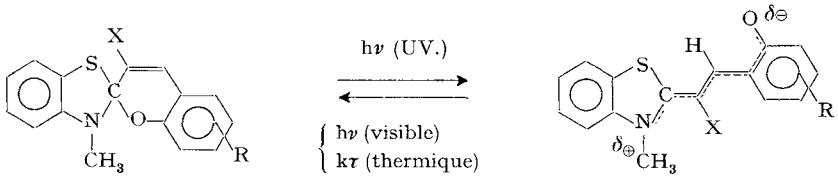
$$(\delta\ CH_2(OH) = 5{,}00\ \text{ppm}.)$$

$$\Delta\delta\ CH_2(SC_6H_5\text{–}SCH_3) = 4{,}39\text{–}4{,}02 = 0{,}37\ \text{ppm}.$$

Les déplacements chimiques observés pour les sels quaternaires sont normaux pour ce type de composés dans l'acide trifluoroacétique. Les déplacements chimiques du groupement méthyle sur l'azote hétérocyclique, pour la série des spiropyrannes où X = phényle substitué en para et respectivement α- ou β-naphthyle, se situent vers 2,75 ppm, ce qui est en accord avec les résultats précédemment obtenus [32].

b) Spectres UV. des spiropyrannes: L'identification de certaines bandes caractéristiques des spiropyrannes peut être faite, en comparant un grand nombre de composés de structures semblables. Les transitions dans la molécule spiropyrannique dont les parties sont orthogonales sont à la fois de type N → V (système conjugué) et de type N → A (système hétéroatomique). La décomposition de la molécule en deux parties, d'une part la partie benzothiazoline et d'autre part la partie benzopyrannique ou chromène-2*H*, a été entreprise expérimentalement [33]. *R. Guglielmetti* avait déjà montré que les spectres des 3 molécules étaient susceptibles de donner lieu à d'étroites superpositions [2]. Il est à noter que l'éthanol a un effet bathochrome important sur le spectre du spiropyranne portant en position 3 le substituant α-naphthyle. Une attribution des transitions électroniques pourrait être réalisée prochainement [34] en calculant les spectres théoriques d'un spiropyranne benzothiazolinique par la méthode *Pariser-Parr-Pople*, comme cela a été fait en série indolinique par la méthode *CNDO/CI* [35].

Propriétés photochimiques. – Le cycle photochrome généralement admis est le suivant:

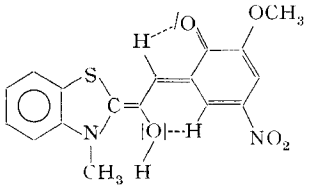


Spiropyranne (forme fermée) — photomérocyanine (forme ouverte)

Le spiropyranne également appelé *forme incolore*, qui absorbe le plus souvent dans le domaine UV., donne après excitation photochimique et rupture de la liaison C–O une forme colorée ou photomérocyanine dont l'absorption se situe dans le visible.

On a vérifié qualitativement les propriétés photochromiques des spiropyrannes préparés et parmi les composés obtenus, deux seulement se sont avérés non photochromes: ce sont ceux qui possèdent les substituants hydroxy et chloro en position 3. Avec le groupement hydroxy, il semble que l'on obtienne un composé coloré photo-

chimiquement et thermiquement stable. Par suite de la conjugaison des effets électronique et stérique, l'équilibre est sans doute fortement déplacé vers la structure ouverte mérocyanine.



λ_{max} = 469 nm (EtOH); λ_{max} = 394 nm (dioxanne)

Quant au substituant chloro, le spiropyranne obtenu est photodégradable et son intérêt est fortement diminué.

En définitive, ces spiropyrannes benzothiazoliniques constituent une série homogène et vont nous permettre de faire des corrélations structurales intéressantes [36] [37] en apportant de nouveaux éléments à la connaissance du processus photochromique, mais également en mettant en relief la complexité du phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *R. Guglielmetti*, Thèse Sciences, Marseille (1967).
[2] *R. Guglielmetti & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 2824 (1967).
[3] *R. Guglielmetti & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 3329 (1969).
[4] *R. Guglielmetti, M. Mosse, J. C. Metras & J. Metzger*, J. Chim. physique *65*, 454 (1968).
[5] *R. Guglielmetti, E. Davin & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 556 (1971).
[6] *J. Rondon, R. Guglielmetti & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 2581 (1971).
[7] *F. Ribes, R. Guglielmetti & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 143 (1972).
[8] *R. Gautron*, Thèse Sciences, Strasbourg (1967).
[9] *K. G. Dzhaparidze, L. M. Elashvili & L. V. Devadze*, Soobshch. Akad. Nauk. S.S.R [1] *57*, 77 (1970).
[10] *R. Guglielmetti, E. Pretelli & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 2812 (1967).
[11] *V. M. Zubarovskii*, Z. Obšč. Chim. *21*, 2055 (1951).
[12] *A. I. Kiprianov & E. D. Smarnaya Il'Ina*, Khim. Zhur. *21*, 2458 (1955).
[13] *F. M. Hamer*, J. chem. Soc. 1480 (1956).
[14] *J. Carriere*, Diplôme d'études supérieures, Marseille (1971).
[15] *J. Metzger & H. Plank*, Bull. Soc. chim. France 1694 (1956).
[16] *L. Bouveault & A. Wahl*, Bull. Soc. chim. France *31*, 851 (1904).
[17] *R. Maurin*, Thèse Sciences, Marseille (1971).
[18] *In. Nazarov, S. M. Makin & A. F. Grapov*, Z. obšč. Chim. *27*, 88 (1957).
[19] *Y. N. Ogilein & G. I. Nikiskin*, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. [2] *170*, 347 (1966).
[20] *K. R. Kutumbe & M. G. Marathey*, Chem. Ber. *94*, 2566 (1961).
[21] *R. C. Elderfied & V. B. Meyer*, J. amer. chem. Soc. *76*, 1883 (1954).
[22] *C. Ruechardt & S. Eichler*, Chem. Ber. *95*, 1921–1942 (1962).
[23] *G. Pala, T. Bruzzese & A. Mantegani*, Farmaco (Pavia) Ed. Sci. *19*, 235 (1964).
[24] *P. Ruggli & A. Buscenger*, Helv. *24*, 1112 (1941).
[25] *S. G. Fridman*, Z. obšč. Chim. *24*, 642 (1954).
[26] *A. I. Kiprianov, Zh. M. Ivanova & S. G. Fridman*, Ukrain. Khim. Zhur. *20*, 641 (1955).
[27] *E. B. Knott*, J. chem. Soc. 916 (1955).
[28] *V. M. Zubarovskii*, Z. obšč. Chim. *26*, 797 (1956).
[29] *K. Ushenko*, Z. obšč. Chim. *24*, 590 (1954).
[30] *E. B. Knott & R. A. Jeffreys*, J. chem. Soc. 931 (1955).
[31] *A. Samat & R. Guglielmetti*, Brevet français, n° 7033620 (ANVAR), 16 septembre (1970).
[32] *R. Guglielmetti, E. J. Vincent & J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France 4095 (1967).

[33] *E. Davin, G. Davidovics & R. Guglielmetti* (travaux en cours).
[34] *Y. Ferre & A. Samat* (travaux en cours).
[35] *B. Tinland, R. Guglielmetti & O. Chalvet*, Tetrahedron (à paraître).
[36] *F. Garnier, A. Samat, R. Guglielmetti, J. Metzger & J. E. Dubois*, Communication, J. Chim. Orga. ORSAY, sept. (1971).
[37] *A. Samat, F. Mentienne, R. Guglielmetti, F. Garnier, J. Metzger & J. E. Dubois*, J. phys. Chemistry (sous presse).

172. Membranelektrode zur selektiven, potentiometrischen Erfassung organischer Kationen

von **R. Scholer** und **W. Simon**
Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(16. V. 72)

Summary. A liquid ion exchanger membrane electrode responding preferentially to large onium ions is described. Selectivities of the sensor for different cations vary by factors of up to 10^{14} and the selectivity constants correlate closely with the corresponding exchange constants of the extraction system involved. For most cations the electrode shows theoretical response at activities $>10^{-6}$ M and has a life time of at least 4 months.

1. Einleitung. – Für die elektrische Potentialdifferenz (EMK) von Flüssigmembran-Elektroden-Messketten [1]–[5] des Typs

$$\text{Ag; AgCl, Elektrodenfüllung} \,||\, \text{Membran} \,||\, \text{Messgut} \,|\, \text{KCl ges., } Hg_2Cl_2\text{; Hg} \qquad (1)$$

mit einer Membran bestehend aus einem Liganden in einem Lösungsmittel lässt sich unter der Voraussetzung einer Reihe von Modellannahmen die Beziehung ableiten (vgl. *G. Eisenman* in [1] sowie [6]):

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i' + K_{ij}^{Pot}\, a_j'^{\,z_i/z_j}}{a_i'' + K_{ij}^{Pot}\, a_j''^{\,z_i/z_j}} \qquad (2)$$

Dabei ist E_0 bei gegebener Temperatur eine konstante Referenzpotentialdifferenz[1]) und der zweite Term ist die sich zwischen Elektrodenfüllung und Messgut ergebende Potentialdifferenz. Es bedeuten:

R:	Gaskonstante	a_i', a_j':	Ionenaktivitäten in der zu messenden Lösung
T:	absolute Temperatur	K_{ij}^{Pot}:	Selektivitätskonstante (Bevorzugung von Ion j gegenüber Ion i durch den Sensor)
F:	Faraday-Konstante		
z_i, z_j:	Ladungen der Ionen	a_i'', a_j''	Ionenaktivitäten in der Innenlösung

In Sensoren mit vorgegebenem Ableitsystem und somit konstanten Aktivitäten a_i'' und a_j'' gilt die *Nicolsky*'sche Gleichung [7]:

$$\text{EMK} = E_0^i + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i' + K_{ij}^{Pot}\, a_j'^{\,z_i/z_j}\right) \qquad (3)$$

[1]) Diese setzt sich aus der Potentialdifferenz der Referenzhalbzelle und des inneren Ableitsystems [2] sowie aus der als konstant angenommenen Potentialdifferenz an der Phasengrenzfläche zwischen Referenzelektrode und Messgut zusammen.