

ANGEWANDTE CHEMIE

101. Jahrgang 1989

Heft 6

Seite 693–848

Auf der Suche nach tieffarbigen organischen Verbindungen

Von Jürgen Fabian* und Rudolf Zahradník*

Das Studium organischer Verbindungen, die Licht unter Anregung des π -Elektronensystems absorbieren, hatte sich bislang vor allem auf den ultravioletten und sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums konzentriert. Neue Anwendungsbereiche, z. B. der Einsatz konjugierter organischer Verbindungen als Farbstofflaser oder als Materialen zur Informationsaufzeichnung mit Dioidenlasern, erforderten die Synthese neuer Verbindungen, die Licht des Nahen Infrarot (NIR) absorbieren. Für gut untersuchte Farbstoffklassen wird der Zugang zu solchen Verbindungen durch Struktur-Farbe-Beziehungen erleichtert. Die Überlegungen laufen dann darauf hinaus, die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronischen Anregungszustand zu verringern. Einen weniger konventionellen Ausgangspunkt bieten Molekülstrukturen, die von vornherein eine sehr kleine Energieaufspaltung ihrer energieärmsten Elektronenzustände haben und die als Diradikaloide eine Sonderstellung unter den organischen Verbindungen einnehmen. Durch geeignete strukturelle Abwandlung werden solche Strukturen als Singulettmoleküle stabilisiert, die Licht bei großen Wellenlängen (kleinen Wellenzahlen) absorbieren.

1. Einleitung

Die Farbenchemie hat in ihrer mehr als hundertjährigen Geschichte Tausende von Farbstoffen hervorgebracht, die heute weit über den textilen Bereich hinaus Verwendung finden. In den letzten beiden Jahrzehnten konzentrierte sich die Forschung vor allem auf Farbstoffe mit spezifischen und optimalen Anwendungseigenschaften („maßgeschneiderte Farbstoffe“); hierbei wurden zunehmend auch theoretische Zusammenhänge berücksichtigt^[1]. Lag der Bedarf an langwellig absorbierenden („tieffarbigen“) Verbindungen zunächst bei Textilfarbstoffen mit blauen und grünen Nuancen, so richtet sich in jüngerer Zeit die Aufmerksamkeit mehr auf nichttextile Farbstoffe, die bei noch größeren Wellenlängen („bathochromer“) absorbieren als die bisher bekannten Farbstoffe: an der Grenze des Sichtbaren und im Nahen Infrarot ($\lambda \gtrsim 750$ nm). (Werden statt der bei Organikern und Farbenchemikern üblichen Wellenlängen λ ^[2] die physikalisch sinnvolleren (der Energie proportionalen) Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ angegeben, dann liegt der interessierende Spektralbereich

bei Wellenzahlen $\tilde{\nu} \lesssim 1.33 \mu\text{m}^{-1}$, vgl. Abb. 1.) Solche Verbindungen dienen als Rezeptoren für Infrarotlicht oder als NIR-Farbstofflaser^[3]. Erstere werden für optische Speicherplatten gebraucht, die auf das vom Kryptonionenlaser^[4a] und vor allem auf das vom ökonomischen Halbleiterlaser (GaAs- oder GaAlAs-Laser) emittierte Licht im Nahen Infrarot bei etwa 800 nm ($1.25 \mu\text{m}^{-1}$) ansprechen^[4b, 4c]. Auch Anwendungen von organischen NIR-Farbstoffen in Flüssigkristallanzeigen^[1a, 5a], in der Photohalbleiterschicht von Laserdruckern^[5b], als Absorber in Laserfiltern^[1a] oder in Kunststoff-Folien, die das Pflanzenwachstum fördern^[5c], als Photochemotherapeutica^[6] sowie als Fluoreszenzfarbstoffe in der HPLC-Laserfluorimetrie^[7] werden untersucht. Gegenwärtig ist das Angebot an hierfür geeigneten Farbstoffen noch beschränkt.

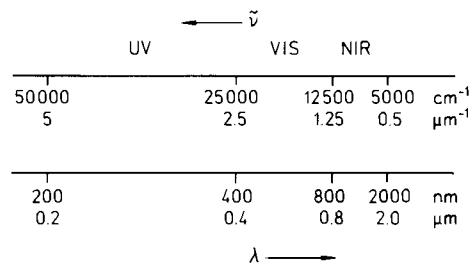


Abb. 1. Spektralbereich des Ultravioletts (UV), des Sichtbaren (VIS) und des Nahen Infrarots (NIR) in Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) und Wellenlänge (λ).

[*] Dr. J. Fabian
Sektion Chemie der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, DDR-8027 Dresden

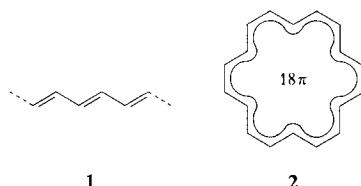
Dr. R. Zahradník
J.-Heyrovský-Institut für Physikalische und Elektrochemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
Dolejškova 3, CS-18223 Prag 8 (Tschechoslowakei)

Bei der Suche nach extrem langwellig absorbierenden Verbindungen geht man heute mit Erfolg von bekannten Farbstoffen aus und variiert diese auf der Grundlage empirischer Erfahrung oder theoretischen Wissens^[11]. Man kann aber auch, wie in diesem Beitrag gezeigt werden soll, einen völlig anderen Ansatz wählen, indem man diradikaloide Verbindungen betrachtet und deren Strukturen so abwandelt, daß langwellig absorbierende Verbindungen entstehen.

Einige Beispiele werden zeigen, daß man auch auf konventionelle Art zu den gleichen langwellig absorbierenden Verbindungen gelangen kann. Vorweg sei deshalb gesagt, daß der Wechsel des Bezugspunktes und Blickwinkels weniger auf eine neuartige Klassifizierung der tieffarbigen Verbindungen zielt als auf eine Belebung der chemischen Intuition bei der Suche nach tieffarbigen Systemen.

2. Zur langwelligen Absorption einiger konjugierter organischer Verbindungen

Die Absorptionswellenlängen konjugierter acyclischer sowie cyclischer Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Erweiterung des π -Elektronensystems nicht beliebig vergrößern. Bei Polyenen aus der Reihe der Carotinoide verschiebt sich das Absorptionsmaximum nur gegen 600 nm^[8]. Bei *trans*-Polyacetylen **1**, das als eindimensionaler Festkörper untersucht wurde und das als Film ohne Zusätze in Durchsicht kupferrot bis blau ist^[9a], wird zwar der Absorptionskoeffizient ab etwa 900 nm größer, das Absorptionsmaximum liegt aber auch hier nur bei etwa 650 nm^[9b]. Beim aromatischen [18]Annulen **2** erreicht die langwellige Vorbande gerade den Bereich des Nahen Infrarots^[10], eine Vergrößerung des Rings bewirkt aber keine langwelligere Absorption^[11].



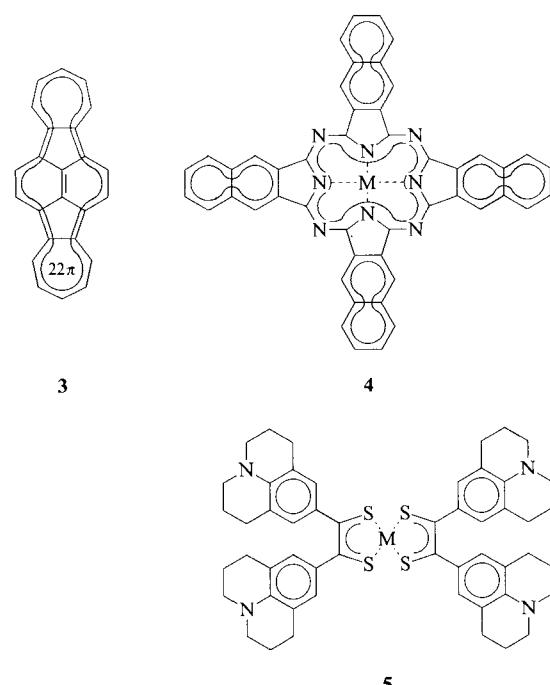
1: $\lambda \approx 650 \text{ nm}/\tilde{\nu} \approx 1.53 \mu\text{m}^{-1}$, als Film [9b];
2: $768 \text{ nm}/1.30 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 2.15$), in Chloroform [10].

Als Grund hierfür nimmt man an, daß bei langkettigen Polyenen und höhergliedrigen Annulen das konjugierte Bindungssystem in Bindungen von überwiegend Einfach- oder Doppelbindungscharakter fixiert wird. Die Bindungsfixierung wird als eine Elektronen-Schwingungs-Wechselwirkung des Moleküls (Jahn-Teller-Verzerrung) oder eine Elektronen-Phonen-Wechselwirkung des Festkörpers (Peierls-Verzerrung) verstanden^[12a]. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Eigenschaften langkettiger Polyene durch Elektronenkorrelationseffekte bestimmt werden^[12b, c].

Bei größeren Ringen treten mehrere Konfigurationen auf, unter denen vielfach nichtplanare Anordnungen bevorzugt sind^[11b]. Aber auch, wenn eine transanulare Bindung oder eine geeignete Substitution eine annähernd ebene Anordnung erzwingt oder begünstigt^[13, 14], werden die höhergliedrigen Annulene nach NMR-Untersuchungen zunehmend cyclopolyyenisch. Dies zeigte sich z. B. kürzlich an einem partiell

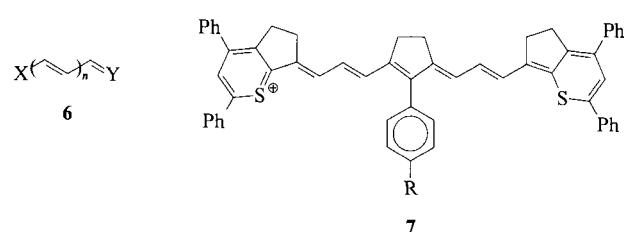
strukturfixierten [38]Annulen^[14] beim Vergleich mit niedrigeren Homologen. Der Verlust des benzoiden („aromatischen“) Charakters mit wachsender Ringgröße steht mit theoretischen Überlegungen in Einklang^[12b, 15].

In starrer, die Elektronendelokalisierung begünstigender Anordnung können allerdings cyclische Kohlenwasserstoffe durchaus Farbbanden im Infrarotbereich haben – z. B. **3**^[16] und die mit [18]Annulen verwandten Tetraazaporphyrine^[5b, 17a]. In **4** ist ein zentrales Metallatom in eine starre Struktur eingebaut. Langwellige Absorptionen beobachtet man auch bei anderen Metalchelaten: Dithiolene wie **5** absorbieren im Sichtbaren oder Nahen Infrarot^[17b-d], in geeigneten Lösungsmitteln sogar bis etwa 1400 nm^[17c]. Bei diesen planaren Komplexen ist das Übergangsmetall am π -System beteiligt. Die langwelligste Absorption beruht auf einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang^[18].



3: $\lambda = 900-1500 \text{ nm}/\tilde{\nu} = 1.11-0.71 \mu\text{m}^{-1}$ [16];
4: $\text{M} = \text{AlOH}$: $1204 \text{ nm}/0.83 \mu\text{m}^{-1}$, in Acetylchlorid/ AlBr_3 [17a];
5: $\text{M} = \text{Ni}$: $1298 \text{ nm}/0.77 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.68$), in Dichlorethan [17c].

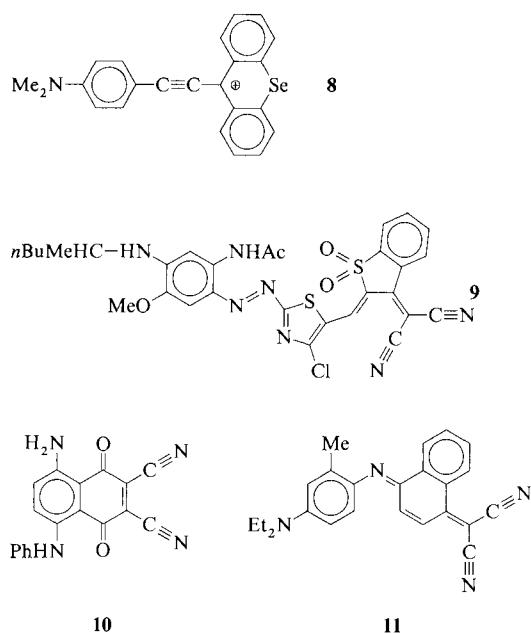
Mit den Polymethinen **6** sind extrem tieffarbige Verbindungen zugänglich. Polymethine werden üblicherweise von den Polyenen **1** dadurch unterschieden, daß eines der endständigen Kohlenstoffatome eine Donor- und das andere eine Acceptorgruppe trägt. Untergruppen sind Merocyanine **6a**, Cyaninfarbstoffe **6b** (N als Teil eines Stickstoffheterocyclus) sowie Oxonolfarbstoffe **6c**^[8].



6a: $\text{X} = \text{NR}_2$, $\text{Y} = \text{O}$; **6b:** $\text{X} = \text{Y} = \text{NR}_2^{1/2\oplus}$, **6c:** $\text{X} = \text{Y} = \text{O}^{1/2\ominus}$
7, R = H: $\lambda = 1500 \text{ nm}/\tilde{\nu} = 0.66 \mu\text{m}^{-1}$, in Dichlorbenzol [20b];
7, R = NHMe₂[⊕]: $1500 \text{ nm}/0.66 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.75$), in Dichlormethan [20c].

Durch die Wahl geeigneter cyclischer Endgruppen und durch Versteifung der Polymethinketten mit Methylengruppen wurden zahlreiche relativ stabile NIR-Farbstoffe zugänglich^[20]. Die Absorptionsbande der Polymethine 7 liegt bei 1500 nm^[20b, c]. Während für Polymethinfarbstoffe derzeit keine obere Grenze für die Absorptionswellenlänge erkennbar ist, wird für den eindimensionalen Festkörper eine Grenzwellenlänge erwartet, die von der Natur der Endgruppen abhängt^[21].

Auch unter anderen, zwar formal mit den Polymethinfarbstoffen verwandten, aber traditionell eigenständigen Farbstoffklassen gibt es NIR-Farbstoffe. Hierzu gehören Xanthenylium-, Thioxanthenylium- und Selenoxanthenylumfarbstoffe (z. B. **8**)^[22], Azofarbstoffe (z. B. **9**)^[23], Naphtho- und Anthrachinone (z. B. **10**)^[5c, 24], Indophenole und Analoga (z. B. **11**)^[25a] sowie andere merocyaninartige Farbstoffe^[25b, c].



8: $\lambda = 802 \text{ nm}$; $\tilde{\nu} = 1.25 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.93$), in Chloroform [22];
9: $778 \text{ nm}/1.29 \mu\text{m}^{-1}$ (4.92), in Dichlormethan [23];
10: $760 \text{ nm}/1.32 \mu\text{m}^{-1}$, in Cyclohexan [24a];
11: $761 \text{ nm}/1.31 \mu\text{m}^{-1}$ (4.49), in Chloroform [25a].

Der Zugang zu diesen und anderen Farbstoffen^[26] wurde durch Anwendung quantenchemischer Modelle und Rechenverfahren erleichtert, wobei ein bekannter Chromophor entweder in seiner Gesamtheit oder als ein verknüpftes Donor-Acceptor-System abgewandelt wurde. Für die theoretische Abschätzung der farbbestimmenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge wurden topologische Ansätze auf Grundlage der Hückel-MO-Methode gemacht, die teilweise auch graphentheoretische Methoden einschlossen^[27]; vor allem wurde jedoch die Pariser-Parr-Pople(PPP)-Methode angewendet^[1a, 8b].

Da der farbbestimmende Elektronenübergang in Polymethinen recht gut als Übergang zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) beschreibbar ist, laufen qualitative Überlegungen zur Verringerung der spektralen Anregungsenergie oft darauf hinaus, die Energiedifferenz zwischen den Grenz-

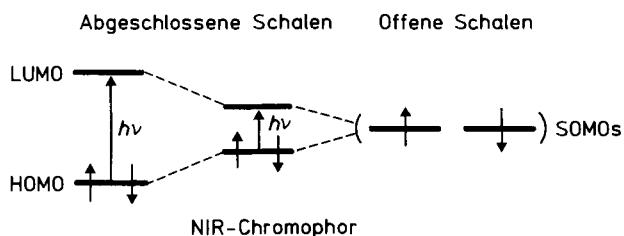


Abb. 2. HOMO-LUMO-Energieaufspaltung und spektrale Anregungsenergie von Singulett-Konfigurationen. SOMO = einfach besetztes Molekülorbital.

orbitalen zu verkleinern (Abb. 2, links). Dabei können schon einfachste störungstheoretische Betrachtungen gute Dienste leisten^[8a]. Je kleiner die HOMO-LUMO-Energiedifferenz ist, desto kleiner ist die spektrale Anregungsenergie, und desto langwelliger wird folglich die Farbbande liegen. Diese Überlegungen werden gewöhnlich an mehr oder weniger klassischen Strukturen angestellt.

Man kann sich aber auch vorstellen, daß eine kleine HOMO-LUMO-Energiedifferenz in anderer Weise zustande kommt. Es gibt eine Reihe von Verbindungen mit entarteten oder nahezu entarteten MOs, die nur mit zwei Elektronen besetzt sind: diradikalische oder diradikaloide Verbindungen. Bei Entartung der MOs scheint die spektrale Anregungsenergie Null zu sein, falls die Elektronenwechselwirkung unberücksichtigt bleibt (Abb. 2, rechts). In diesem Aufsatz interessieren offenkettige und cyclische π, π -Diradikale (π, π -Diyle). Die hochsymmetrischen Verbindungen Cyclobutadien (D_{2h} -Symmetrie) und Trimethylenmethan (C_{3v} -Symmetrie) sind Beispiele für Kohlenwasserstoffdiradikale. Ihre entarteten MOs sind nichtbindend (NBMOs) (Abb. 3). *Zhixing* und *Siquin*^[28] haben gezeigt, wie das Auftreten entarteter NBMOs über die topologische Matrix der Kohlenwasserstoffe erkannt werden kann.

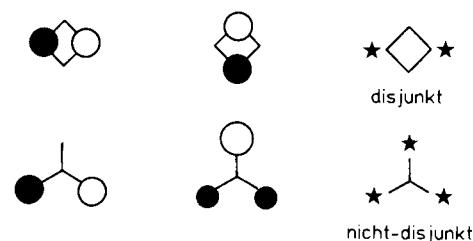


Abb. 3. Charakteristik der entarteten nichtbindenden π -MOs von zwei Diradikalen, deren MOs entweder völlig auf verschiedenen Atomen lokalisiert werden können (Cyclobutadien als disjunktes, alternierendes Diradikal) oder gemeinsame Atome haben (Trimethylenmethan als nicht-disjunktes, alternierendes Diradikal). Eine Klassifizierung ist durch „Sternen“ möglich (vgl. Text).

Eine eingehendere Analyse der entarteten NBMOs hat gezeigt, daß die Linearkombinationen der delokalisierten Wellenfunktionen entweder auf verschiedenen Atomen des π -Systems lokalisiert werden können (z. B. bei Cyclobutadien) oder gemeinsame Anteile an gleichen Atomen haben (z. B. bei Trimethylenmethan). Nach *Borden* und *Davidson* wird im ersten Fall von disjunkten, alternierenden Diradikalen gesprochen^[29a, b]. Zu ihnen gehören alternierende Kohlenwasserstoffe, in denen die Zahl der gesternen gleich der Zahl der ungesterten Atome des π -Systems ist^[29c]. Diese Klassifizierung ist dann von Interesse, wenn die Frage beantwortet

werden soll, ob das Diradikal als Singulett- oder Tripletzmolekül vorliegt.

Die Wahrscheinlichkeit, eine Singulettkonfiguration zu erhalten, nimmt aber auf jeden Fall zu, wenn die Entartung zwischen den MOs aufgehoben ist. Ist die Energiedifferenz zwischen dem entstehenden HOMO und LUMO klein, sollte eine relativ langwellige Absorption auftreten^[30].

3. Von diradikaloiden Verbindungen abgeleitete Chromophore

3.1. Einige allgemeine Bemerkungen zur diradikalischen Elektronenstruktur

In Abbildung 2 ist der Elektronenzustand mit zwei einfach besetzten entarteten π -MOs nur grob wiedergegeben. Wie von *Salem* und *Rowland*^[31a, b] sowie *Michl*^[31c] im einzelnen gezeigt wurde, beschreiben die im Zweielektronen-Zweiorbital-Modell definierten Diradikale sechs Elektronenkonfigurationen (Abb. 4), die einem Tripletzustand (T_1) und drei Singulettzuständen (S_0 , S_1 , S_2) entsprechen.

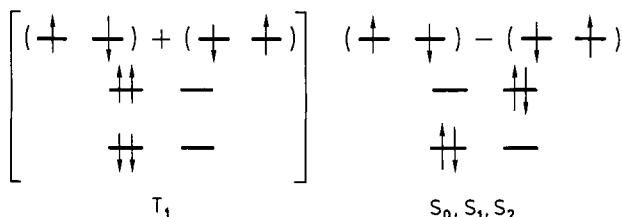


Abb. 4. Die vier Elektronenzustände eines Diradikals, die sich durch unterschiedliche Besetzung von zwei entarteten MOs durch zwei Elektronen unter Berücksichtigung des Elektronenspins ergeben.

Berücksichtigt man Elektronenwechselwirkungen, dann sind die Energien dieser Konfigurationen im allgemeinen nicht mehr gleich. *Bonačić-Koutecký*, *Koutecký* und *Michl* haben sich mit der relativen Energie von Diradikalen im Zweielektronen-Zweiorbital-Modell bei der Interpretation photophysikalischer und photochemischer Eigenschaften ungesättigter organischer Verbindungen eingehend beschäftigt^[31d]. Bei den „homosymmetrischen“ („perfekten“) Diradikalen bleibt lediglich bei den sogenannten „Paar-Diradikalen“ eine Entartung zwischen S_0 und T_1 erhalten. Hierher gehört das in Abbildung 3 angeführte quadratische Cyclobutadien. In diesem Aufsatz interessieren jedoch Diradikale mehr, in denen die Entartung zwischen S_0 und S_1 erhalten bleibt. Nach *Bonačić-Koutecký* et al.^[31d] sind dies die „axialen Diradikale“, zu denen Trimethylenmethan (vgl. Abb. 3) gehört. Eine S_0-T_1 -Aufspaltungsenergie in der Größenordnung von RT (etwa 10 kJ mol⁻¹) ist für Diradikale charakteristisch^[31e]. Das Zweielektronen-Zweiorbital-Modell suggeriert auch, daß eine Anregung vom energieärtesten Singulettzustand weniger Energie erfordert als eine Triplet-Triplet-Anregung, da durch das Modell nur ein einziger Tripletzustand erfaßt wird^[31e].

Bei quantenchemischen Berechnungen an Diradikalen werden Konfigurationswechselwirkungs-(CI-)Methoden angewendet. Bei der einfachsten Berechnung im Rahmen des Zweielektronen-Zweiorbital-Modells ist die Wechselwir-

kung auf drei Singulettkonfigurationen (SC) beschränkt ($3 \times 3\text{-CI}$). In halbempirischen MNDO-Rechnungen werden SCF-Wellenfunktionen in einer Näherung erhalten, bei der das Valenzelektronensystem offensichtlich ist (Halbelektronenmethode)^[32]. Bei Beschränkung auf eine $2 \times 2\text{-CI}$ wird eine abgeschlossene Schale vorgegeben und die Konfiguration des Grundzustandes mit der Konfiguration des doppeltangeregten Zustands gemischt. Ein prinzipiell besserer Ansatz ist hier die Zweikonfiguration-SCF-(TCSCF)-Methode, die gleichfalls in halbempirischer All-Valenzelektronen-Näherung verwendet wurde^[33]. In MNDOC-Rechnungen werden Elektronenkorrelationseffekte störungstheoretisch behandelt^[34].

Zuverlässige Voraussagen über das Energiespektrum von Diradikalen sind nur durch aufwendige ab-initio-Berechnungen möglich. Bei π, π -Diradikalen schließen sie alle Konfigurationen des π -Raums ein (MRD-CI- und MCSCF-CI-Berechnungen einer geeigneten Auswahl von Konfigurationen^[29a, 31d]). Wegen des hohen Rechenaufwandes ist allerdings das Termschema größerer konjugierter organischer Verbindungen durch diese Methoden bisher nicht zugänglich. Gründliche Rechnungen an kleinen Molekülen haben gezeigt, daß die für Atome abgeleitete Hund-Regel, nach der der Tripletzustand der Diradikale energieärmer als der Singulettzustand ist, nicht streng gültig sein sollte^[29a, 35, 36]. Die bereits erwähnten disjunkten, alternierenden Diradikale sind potentielle Kandidaten für Moleküle mit einem Singulettgrundzustand. Die relative Stabilität gegenüber dem Tripletzustand wird auf eine dynamische Spinpolarisation zurückgeführt^[36].

In dem Maße, wie die Entartung der MOs aufgehoben wird und die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO wächst, wird der Singulettzustand gegenüber dem Tripletzustand stabilisiert. Das „perfekte“ Diradikal geht über das „nicht-perfekte“ Diradikaloid^[31d] in ein gewöhnliches Molekül über. Dabei kann die Aufhebung der Entartung mehrere Ursachen haben: Sie kann durch Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen an Stelle der CH- oder CH₂-Gruppen der Diradikalkohlenwasserstoffe verursacht werden, aber auch Folge einer dynamischen Instabilität des Kohlenwasserstoffs sein, die zu einem Molekül niedriger Symmetrie führt^[37]. Dieses Phänomen ist als Jahn-Teller-Effekt bekannt. In den Derivaten dieser Diradikale spiegeln sich je nach Substituenten unterschiedliche Jahn-Teller-verzerrte Strukturen wider^[38].

Für das Vorliegen eines Diradikaloids gibt es mehrere Kriterien^[39]. Als besonders geeignet haben sich die Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale erwiesen, die sich aus der Dichtematrix ergeben^[39c]. Ein anderes Kriterium nimmt auf die relative Energie der jeweiligen energieärtesten Singulett- und Tripletzustände Bezug. Nach *Wirz*^[31e] kann von Diradikaloiden gesprochen werden, wenn die Energie der Singulett-Triplet-Aufspaltung (S_0-T_1) etwa zwischen 10 und 100 kJ mol⁻¹ liegt, das entspricht Wellenzahlen von 800–8000 cm⁻¹. Danach kann also die Energiedifferenz größer sein als die thermische Energie bei Raumtemperatur.

Für ein Diradikaloid mit Singulettgrundzustand wird nach dem Zweielektronen-Zweiorbital-Modell ein Termschema erwartet, welches neben dem Tripletzustand mindestens einen energiearmen Singulettanregungszustand ausweist (Abb. 5). Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung sollte maßgeblich für die langwellige Lichtabsorption sein.

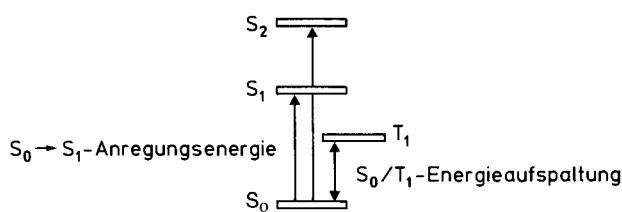


Abb. 5. Termlagen nach dem Zweielektronen-Zweiorbital-Modell für ein Diradikal mit Singulettgrundzustand.

Soweit die spektrale Anregungsenergie durch einen Übergang vom HOMO (a) zum LUMO (b) beschrieben wird, ist die Singulett-Singulett-Anregungsenergie ΔE näherungsweise durch Gleichung (1) gegeben.

$$\Delta E_{ab} = \varepsilon_b - \varepsilon_a - J_{ab} + 2 K_{ab} \quad (1)$$

Nach Gleichung (1) spielen für die Anregungsenergie außer der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ($\varepsilon_b - \varepsilon_a$) das molekulare Coulomb-Abstoßungsintegral J_{ab} und das Austauschintegral K_{ab} eine Rolle. Beschreiben die aus dem entarteten MO entstehenden Grenzorbitale annähernd getrennte Aufenthaltsräume für die Elektronen, dann wird K_{ab} relativ klein sein, was zu einer langwelligeren Lichtabsorption führt^[40]. Die gleiche Elektronenverteilung ist aber auch mit einer geringen Wahrscheinlichkeit der Elektronenanregung verbunden, da der Übergangsdipol D_{ab} relativ klein ist. Da die dem Flächenintegral unter der Absorptionsbande proportionale Oszillatorenstärke f nach Gleichung (2) gegeben ist durch

$$f = 1.085 \times 10^{-5} \Delta E_{ab} D_{ab}^2 \quad (2)$$

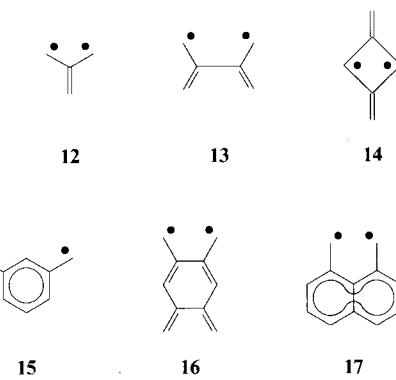
muß D_{ab} aber ausreichend groß sein, um einer mit einem kleinen ΔE_{ab} zwangsläufig verbundenen Verringerung der Oszillatorenstärke entgegenzuwirken.

Um zu praktisch nutzbaren tiefroten Verbindungen zu gelangen, reicht es also nicht, Diradikale so abzuwandeln, daß der Singulettgrundzustand ausreichend stabilisiert wird und Singulett-Singulett-Anregungen zu langwelligeren Absorptionen führen. Auch eine genügend hohe Intensität der Lichtabsorption muß gegeben sein. Eine Sichtung von Spektraldaten verschiedenartiger Strukturen, die sich von Diradikalen oder Diradikaloiden ableiten, soll nachfolgend zeigen, daß es durchaus Beispiele für langwellige und zugleich intensive Lichtabsorption gibt.

3.2. Diradikaloide Nicht-Kekulé-Strukturen

Etliche Diradikaloide haben Nicht-Kekulé-Strukturen, die durch keine konventionelle Strukturformel (Kekulé-Formel) ohne eine lange formale Bindung beschreibbar sind. Sie sind Derivate der Kohlenwasserstoffe **12–17**, deren Diradikalcharakter durch die angegebenen Valenzstrichformeln verdeutlicht wird.

Diese Diradikale sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden^[29a]; sie sind inzwischen auch einfacher zugänglich^[41]. Die Verbindungen **12–17**^[42–47] und einige einfache Derivate haben sich als Triplett-Diradikale erwiesen. Theoretische Voraussagen, nach denen der Singulettzustand von **13** und **16** energieärmer als der Triplettzustand sein soll-



te^[35], haben sich bislang nicht experimentell bestätigen lassen^[43, 46].

Nach PPP-Berechnungen von *Gisin* und *Wirz*^[48a] liegen Triplett-Triplett-Absorptionen für eine Reihe von π, π -Diradikale im sichtbaren Spektralbereich. Für **14**^[44], **15**^[45] und **17**^[47] sind auch experimentelle Daten bekannt. Nach den voranstehenden Ausführungen sollten Singulett-Singulett-Anregungen bei kleineren Energien als Triplett-Triplett-Anregungen liegen. Für **17** wurde eine $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande bei $\lambda = 1000$ nm berechnet^[31c] und für **14** sogar bei weit über 1000 nm^[48b].

Um den Singulettzustand eines Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffs gegenüber dem Triplettzustand zu stabilisieren, sind strukturelle Abwandlungen nötig. Wie in Abbildung 6 anhand von Trimethylen **18a** ($X = \text{CH}_2$)^[49] verdeutlicht wird, bewirkt der Ersatz der mittleren CH_2 -Gruppe durch ein Atom X mit einem doppelt besetzten p_π -Orbital, hier ein S-Atom, eine Aufspaltung der NBMOs. Da nur die symmetrische Kombination der p_π -Orbitale der äußeren Kohlenstoffatome^[50] mit dem p_π -Orbital des Heteroatoms überlappt, kommt es zu einer Aufhebung der Entartung, und der energieärmste Elektronenübergang ist der vom symmetrischen HOMO zum antisymmetrischen LUMO.

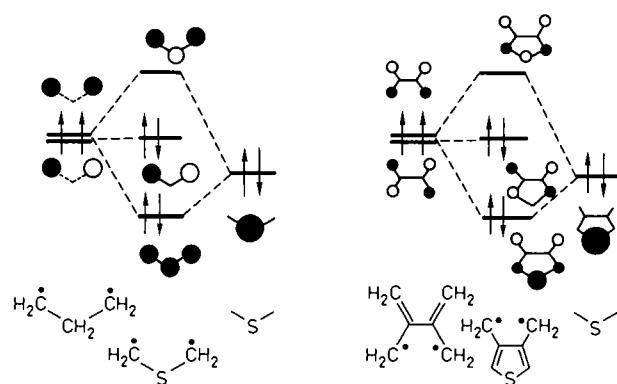
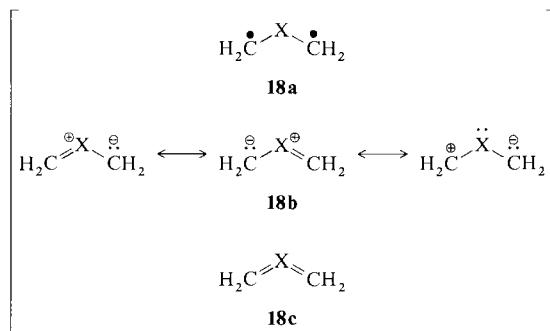


Abb. 6. Aufhebung der Entartung der NBMOs von Trimethylen (**18a**, $X = \text{CH}_2$) [50] bei Ersatz von CH_2 durch S (links) und bei Cyclisierung von Tetramethylenethan **13** mit S (rechts) durch Überlappung der symmetrischen MOs der Diradikale mit dem p_π -Orbital des Heteroatoms.

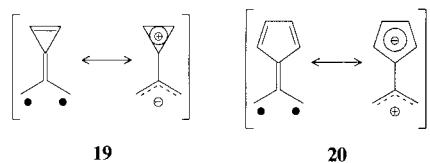
Nach störungstheoretischen Betrachtungen im MO-Bild wird die HOMO-LUMO-Energiedifferenz aber nur dann klein sein, wenn das Heteroatom X stärker elektronegativ ist und/oder sich die p_π -Orbitale von C und X wenig überlappen. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, etwa im betrachteten Fall mit $X = \text{S}$, dann ist das π -System stärker delokalisiert, und der diradikaloide Charakter ist gering oder

vernachlässigbar klein. In diesem Fall wird die Elektronenstruktur besser durch Valenzstrichformeln wie **18b**, in denen X ein Donoratom ist, wiedergegeben. Eine der mesomeren Grenzformeln von **18b** deutet 1,3-dipolare Eigenchaften an, auf die häufig bei der Interpretation von Cycloadditionsreaktionen von Trimethylen und Derivaten verwiesen wird^[51]. In **18c** wird dem Heteroatom eine Erweiterung des Elektronenoktetts zugeschrieben^[52].

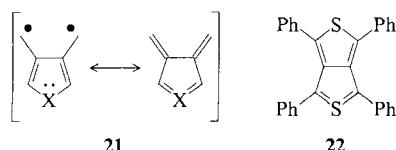


Es sei darauf hingewiesen, daß – ähnlich wie bei **18a–c** – auch in anderen Fällen die Wiedergabe durch ein einziges Formelbild nicht möglich ist. Zur leichteren Verständigung lehnen sich die nachfolgend verwendeten Valenzstrichformeln, trotz aller Unzulänglichkeit, an die in der Literatur üblichen Formeln an.

Bei den Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffen **19** und **20**, die zu den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen gehören, liegt eine betainische Struktur nahe. Im Gegensatz zu **12–18** haben zwar **19** und **20** keine entarteten MOs, sind aber trotzdem den diradikaloiden Kohlenwasserstoffen zuzuordnen^[39c, 53].



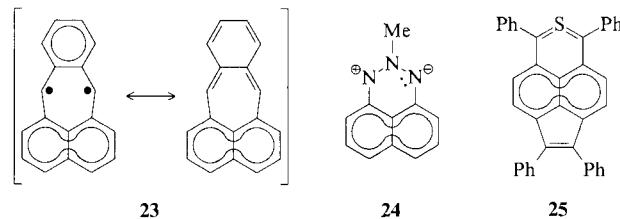
Als Derivate von Tetramethylenethan **13** können die Heterocyclen 3,4-Dimethylen-furan und 3,4-Dimethylen-thiophen verstanden werden (**21**, X = O bzw. S). Diese Heterocyclen sind synthetisiert worden^[54]. Ihre purpurrote Farbe ist auf einen Singulett-Singulett-Übergang zurückzuführen. Die Intensität der Farbbande von **21** (X = S) ist relativ hoch. Die Cyclisierung von **13** mit einem Heteroatom führt wieder zur Aufhebung der Entartung der NBMOS (vgl. Abb. 6), und der Kohlenwasserstoff mit Triplettgrundzustand geht in einen Heterocycus mit Singulettgrundzustand über. In ab-initio-Rechnungen wurde gezeigt^[56], daß die S₀/T₁-Aufspaltung mit wachsender Donoreigenschaft des Heteroatoms zunimmt.



21, X = O: $\lambda = 560 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.79 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon > 3$);
21, X = S: $572 \text{ nm}/1.75 \mu\text{m}^{-1}$ (> 4), in Toluol [54];
22: $550 \text{ nm}/1.82 \mu\text{m}^{-1}$ (4.01), in Cyclohexan [55].

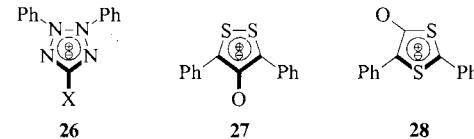
Das durch Synthese zugängliche Thieno[3,4-*c*]thiophen **22**, welches als Heterocylus mit „tetravalentem Schwefel“ beschrieben wurde, ist mit **21** (X = S) verwandt und absorbiert ebenfalls bei relativ großen Wellenlängen^[55]. Durch seine Farbe unterscheidet sich **22** von den isomeren Thiophen-thiophenen als klassischen Thiophenderivaten mit σ-bivalentem Schwefel.

Derivate von **17** sind das blaue Pleiaden **23** und die ebenfalls blauen Heterocyclen **24** und **25**, die nur relativ schwache langwellige Absorptionen zeigen.



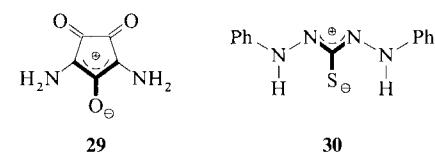
23: $\lambda \approx 690 \text{ nm}/\bar{\nu} \approx 1.45 \mu\text{m}^{-1}$, in 3-Methylpentan [57];
24: $607 \text{ nm}/1.65 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 2.98$), in Folie [58];
25: $665 \text{ nm}/1.50 \mu\text{m}^{-1}$ (3.37), in Dichlormethan [59].

Zu erwähnen sind hier auch mesoionische Verbindungen^[60], die mit Schwefel als Heteroatom relativ langwellig absorbieren. Ihre Farbbanden liegen bei wesentlich größeren Wellenlängen als die der isomeren nichtmesoionischen Heterocyclen. Beispiele sind **26–28**. In den Formelbildern wurde die diradikalische Substruktur, die sich entweder von **12** (Beispiel für ein Mesoion 1. Art) oder von **18** (Beispiel für ein Mesoion 2. Art) ableitet, durch verstärkte Bindungsstriche gekennzeichnet.



26, X = O: $\lambda = 350 \text{ nm}/\bar{\nu} = 2.86 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 3.68$), in Chloroform [61];
26, X = S: $468 \text{ nm}/2.14 \mu\text{m}^{-1}$ (3.07), in Chloroform [61];
26, X = C(CH₃)₂: $468 \text{ nm}/2.14 \mu\text{m}^{-1}$ (2.97), in Acetonitril [62];
27: $575 \text{ nm}/1.74 \mu\text{m}^{-1}$ (4.23), in Benzol [63];
28: $553 \text{ nm}/1.81 \mu\text{m}^{-1}$ (4.11), in Dioxan [64].

Wie für **23** gezeigt wurde^[57], sind doppeltangeregte Konfigurationen auch bei der Beschreibung mesoionischer Verbindungen, etwa der relativ langwellig absorbierenden 1,2-Dithiolylium-4-olate, von Bedeutung (z. B. **27**)^[65, 66].

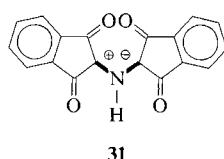


29: $\lambda = 440 \text{ nm}/\bar{\nu} = 2.27 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.11$), in Dichlormethan [67a];
30: $617 \text{ nm}/1.62 \mu\text{m}^{-1}$ (4.44), in Hexan [68].

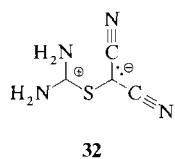
Die diradikalide Oxyallylsubstruktur ist auch in Kroksäurederivaten wie **29** enthalten. Sie ist aber so stark gestört, daß die Singulett-Singulett-Anregungsenergie schon relativ groß und die Verbindung nur gelb ist^[67]. Viel langwelliger absorbiert ein Substitutionsprodukt des Diazathiooxyallyls: Dithizon **30** als offenkettiges Analogon von **26**

(X = S) löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe^[68, 69].

Als ein stabiles dipolares Azomethinylid ist **31** beschrieben worden^[70], dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist. Die Verbindung leitet sich vom Diradikaloid **18** ab. Wie bei captodativ stabilisierten Thiocarbonyliden, z. B. **32**, liegt die spektrale Anregungsenergie schon relativ hoch^[71]. Tieffarbige Verbindungen dieses Strukturtyps sind bisher nicht bekannt.



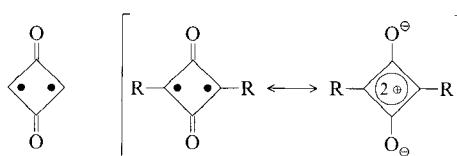
31



32

31: $\lambda = 485 \text{ nm}/\tilde{\nu} = 2.06 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 4.20$), in Chloroform [70].

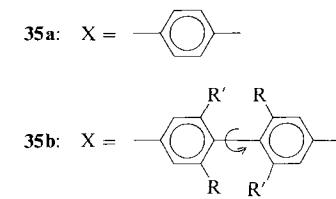
Schließlich sollen hier noch Verbindungen erwähnt werden, in denen mehrere Kohlenstoffatome von Nicht-Kekulé-Kohlenwasserstoffen durch Heteroatome ersetzt wurden. Obwohl eine deratige Substitution die Entartung in Diradikale wie **15** und **17** aufhebt, liegen einige Derivate^[35c, 72] noch als Triplettmoleküle vor. Die durch Ersatz der exocyclischen CH₂-Gruppen in **14** durch Sauerstoff entstehende Dicarbonylverbindung **33** ist nach Gleiter und Hoffmann ein Singulettmolekül ($\lambda_{\text{ber.}} = 610 \text{ nm}$)^[73]. Das bisher unbekannte **33** ist Baustein der langwellig absorbierenden Squaraine der allgemeinen Struktur **34**, die für elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien, Solarzellen und optischen Plottenspeicher interessant sind^[4a, 74]. Diese Verbindungen werden zumeist als betainische Cyclobutendiylium-diolate verstanden. Nach ab-initio-Rechnungen an **34a** (NR₂ = NH₂) ist diese Beschreibung jedoch nicht zutreffend^[75]. Der Diradikalcharakter des zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffs **14** wird durch Substitution offenbar aufgehoben. Die von **34a** (NR₂ = Piperidin) über **34b** nach **34c** von Gelb über Rot nach Blau^[8b, 76] zunehmende Farbtiefe spiegelt eher die wachsende π -Delokalisierung wider als eine abgestufte Störung einer diradikaloiden Elektronenstruktur.



33

34a: R = NR₂
34b: R = NH₂C₆H₅
34c: R = p-C₆H₄NH₂

In enger Beziehung zu diradikaloiden Nicht-Kekulé-Verbindungen stehen solche, in denen zwei radikalische Fragmente nur schwach verknüpft sind. Während bei Verbrückung zweier Diphenylmethylradikale über p-Phenylen zum orangeroten Thiele-Kohlenwasserstoff **35a** eine chinoide Struktur gebildet wird^[77], sollte bei Verbrückung mit einem verdrillten π -Elektronensystem die diradikaloiden Struktur erhalten bleiben. Beispiele hierfür sind der Tschitschibabin-Kohlenwasserstoff **35b**, R = R' = H, und dessen Derivate^[77, 78] sowie der Müller-Kohlenwasserstoff^[78e].



35b, R = R' = H: $\lambda = 574 \text{ nm}/\tilde{\nu} = 1.74 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 5.02$), in Benzol [77];
35b, R = H, R' = Me: 600 nm/1.67 μm^{-1} , 690 nm/1.4 μm^{-1} , in Benzol [78a].

35b, R = R' = H, das in grünen Kristallen mit metallischem Glanz oder als violettes Pulver erhalten wurde^[77], liegt bei Raumtemperatur zu 98 % im Singulettzustand vor^[78b]. Die methylsubstituierte Verbindung **35b** wie auch chlorsubstituierte Produkte^[78c, d] sind zweifellos um die mittlere C-C-Bindung stark verdrillt^[79]. Die UV/VIS-Spektren des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs und der genannten Derivate weisen durchweg eine intensive Bande bei etwa 600 nm auf. Beim methylsubstituierten **35b** wurde die Absorption auch bei $\lambda > 600 \text{ nm}$ gemessen: Eine zusätzliche, schwächere Bande zeigte sich bei fast 700 nm^[78a, 80].

Verbindungen vom Typ des Tschitschibabin-Kohlenwasserstoffs leiten zu Diradikaloiden mit intra- oder intermolekularer Ladungsübertragung über.

3.3. Diradikaloid Strukturen mit Ladungsübertragung

Ein diradikaloides Elektronensystem wird sich bilden, wenn eine ungesättigte Verbindung um eine Doppelbindung verdrillt ist^[29a, 31b, 81]. Im Extremfall stehen dann, wie in Abbildung 7 durch **A** angedeutet ist, die beiden Molekülfragmente etwa orthogonal zueinander.

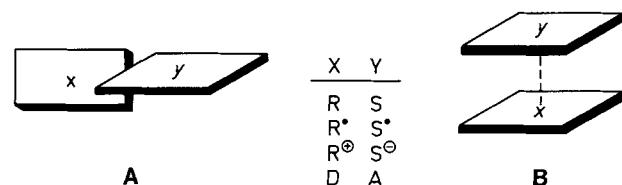


Abb. 7. Schematische Darstellung der Geometrie eines verdrillten Moleküls **A** und eines Sandwichkomplexes **B** mit Teilstrukturen X und Y. Die Fragmente oder Einzelmoleküle X, Y sollen Radikale (R', S'), Ionen (R⁺, S⁻) oder Donor- und Acceptorsysteme (D, A) von organischen Verbindungen mit konjugierten Bindungen darstellen.

In diradikaloiden Strukturen dieses Typs kann die Bildung eines Singulettgrundzustandes mit dem Modell des zusammengesetzten Moleküls (Molekül-in-Molekül-Modell)^[82] erklärt werden. Der durch die Radikalfragmente definierte, nichtgebundene (NO-Bond-, NB-) Grundzustand wird mit einer Konfiguration überlagert, die eine gegenläufige Ladungsübertragung (Charge Transfer, CT) beschreibt. Die Konfigurationsmischung beschreibt eine Bindung zwischen den Fragmenten, falls zwischen ihnen eine Wechselwirkung besteht. Spielt der Ladungstransfer für den angeregten Zustand eine wesentlich größere Rolle als für den Grundzustand, so ist die durch Lichtabsorption bedingte Anregung mit einer Ladungsübertragung verbunden (CT-Übergang).

Betrachtet man aber ein symmetrisches Molekül, so führt der auftretende gegenläufige Ladungstransfer zu keiner effektiven Ladungsverschiebung; es kommt nur zu einer Ladungsumverteilung (Charge Resonanz, CR). Um Mißverständnisse zu vermeiden, ist es deshalb sinnvoll, in diesem Fall von einem CR- statt von einem CT-Übergang zu sprechen. Er kann zu einer langwelligen CR-Bande im Absorptionsspektrum führen.

In Abbildung 8 werden die Übergänge vom CR- und CT-Typ im MO-Bild für diradikaloide Elektronensysteme angegeben. Die in Wechselwirkung tretenden MOs sind von gleicher oder nahezu gleicher Energie. Sie sind bei Radikalfragmenten R' mit einem Elektron besetzt (SOMOs), während formal das MO eines Donorfragments als HOMO zwei Elektronen und das LUMO des Acceptorfragments kein Elektron zur Bindung beisteuern.

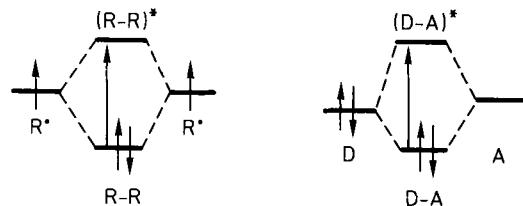


Abb. 8. Orbitalaufspaltung durch Überlappung der SOMOs zweier Radikale in einem Dimer (links) und des HOMOs eines Donormoleküls mit dem LUMO eines Acceptormoleküls in einem Donor-Acceptor-Komplex (rechts) mit CR- bzw. CT-Elektronenanregung.

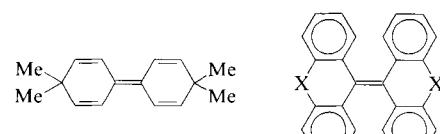
Das Wissen über Verbindungen, die um die Doppelbindung tordiert sind, ist spärlich. Eine solche Verdrillung muß sterisch erzwungen werden, so beim Brückenkopf-Olefin **36**. Der erwartete starke Effekt auf die elektronische Anregung steht zwar außer Zweifel, tieffarbige Verbindungen werden aber auf diese Weise kaum zugänglich werden^[83].



36

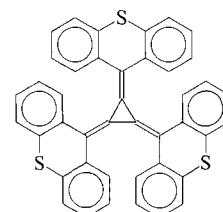
Sterisch gehinderte gekreuzt-konjugierte Verbindungen wie der Dendralen-Kohlenwasserstoff **37**^[84], Bi(anthrylidien)dion **38a**^[85a, b] und Bixanthenyldien **38b**^[85c, d] verringern eine Verdrillung durch Faltung des Moleküls um die zentrale Doppelbindung. Die grüne thermochrome Form von **38a** ist aber auf eine Verdrillung um die zentrale Doppelbindung zurückzuführen^[86]. Der Verdrillungswinkel Θ beträgt nach quantenchemischen Betrachtungen etwa 57° ^[33a, 87]. Auch die thermochrome Form von **38b** ist wahrscheinlich tordiert^[88a, b]. Zweifellos sind auch die kürzlich synthetisierten tieffarbigen [3]Radialene^[88c, d] (z. B. **39**) nicht planar.

Nur für das rote 9,9'-Bifluorenyldien **40** ist die Verdrillung des Moleküls um die Doppelbindung durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden^[89]. Der Diederwinkel ist hier relativ klein ($\Theta = 39^\circ$). Nach quantenchemischen Berechnungen mit einer halb-empirischen Zweikonfigurations-SCF-Methode^[33a, b] entspricht die tordierte Form von **40** einem globalen Minimum, die von **38a** aber nur einem lokalen Minimum der Potentialhyperfläche.

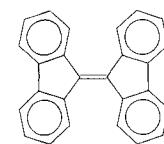


37

38a: X = CO
38b: X = O



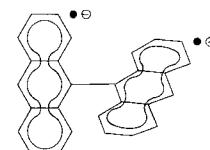
39



40

38a: $\lambda = 675 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.48 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.19$), in Dimethylphthalat bei 349 K [86b];
39: 600 nm/1.67 μm^{-1} (4.48), in Dichlormethan [88c];
40: 460 nm/2.17 μm^{-1} (4.34), in Benzol [89a].

Ähnliche Verhältnisse sind für verdrillte Verbindungen zu erwarten, deren Molekühlhälfte verschieden sind. Es liegt nahe, hier an die „Twisted Intramolecular Charge-Transfer“ (TICT)-Moleküle zu denken, die gegenwärtig sehr intensiv untersucht werden^[90]. Zu ihnen gehört das tordierte betainische 9,9'-Bianthryl **41**^[90b, 91].

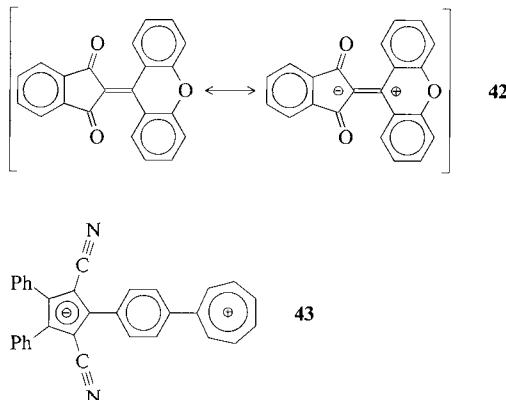


41

Bei **41** handelt es sich um ein relaxiertes Molekül im angeregten Zustand, das sich durch anomale Fluoreszenz oder schnelle strahlungslose Desaktivierung zu erkennen gibt^[90b]. Die hier interessierende Lichtabsorption ist nur durch Kurzzeitspektroskopie nachzuweisen. Anhand charakteristischer Absorptionen der Fragmentmoleküle wurde so nachgewiesen^[91a], daß **41** verdrillt ist. Über die zu erwartende zusätzliche extrem langwellige Absorption liegen aber bisher keine Angaben vor.

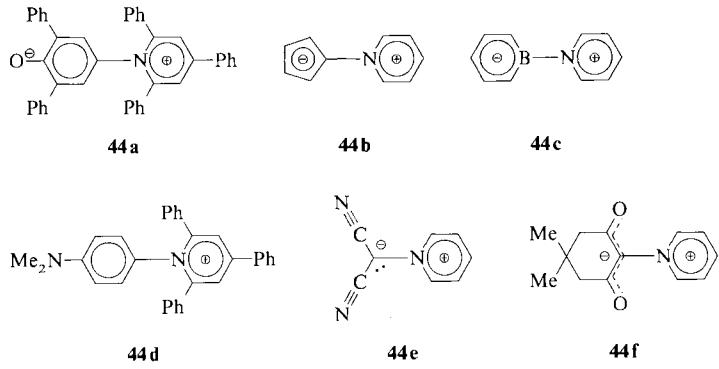
Läßt man eine diradikaloide Struktur aus einer nicht-symmetrischen Verbindung durch Torsion um eine Doppelbindung entstehen, dann ist diese als betainisch zu formulieren. Obwohl es einige sterisch gehinderte Verbindungen dieser Art gibt, mangelt es an Angaben zur Molekülstruktur und zur spektralen Absorption – etwa bei dem von Schönberg et al. als nahezu schwarz beschriebenen **42**, welches eine tiefblaue Schmelze und eine violette Lösung gibt. Die Verbindung hat einen Diederwinkel Θ von 42.7° ^[92]. Von Sandström et al. wurde gezeigt, daß auch nicht-symmetrische, sterisch gehinderte Doppelbindungssysteme („push-pull“-Ethylene) statt einer Torsion eine Faltung des Moleküls erfahren können^[93].

Von **43** leiten sich Verbindungen ab, deren Farbbande in unpolaren Lösungsmitteln weit im NIR liegt^[94]. Der betainische Charakter von **43** gibt sich mit der hypsochromen Verschiebung der Farbbande beim Wechsel von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln zu erkennen (negative Solvatochromie).



43: $\lambda = 934 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.01 \mu\text{m}^{-1}$, in Brombenzol; $672 \text{ nm}/1.59 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon = 4.23$), in Dimethylsulfoxid [94].

Von Reichardt et al.^[95] wurden die extrem stark solvatochromen Pyridiniumphenoxide (z. B. **44a**) eingehend untersucht, deren langwelliger spektraler Übergang durch eine



44a: $\lambda = 795 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.26 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \epsilon \approx 4.1$), in Dioxan [95];

44b: $495 \text{ nm}/2.02 \mu\text{m}^{-1}$ (4.28), in Acetonitril [96];

44c: $472 \text{ nm}/2.12 \mu\text{m}^{-1}$ (3.45), in Tetrahydrofuran [97];

44d: $468 \text{ nm}/2.14 \mu\text{m}^{-1}$ (3.76), in Dichlormethan [98];

44e: $393 \text{ nm}/2.54 \mu\text{m}^{-1}$ (4.33), in Acetonitril [99];

44f: $358 \text{ nm}/2.79 \mu\text{m}^{-1}$ (3.24), in 85proz. Ethanol [100].

absorbieren oder nicht, ist von bestimmten Voraussetzungen abhängig: Eine Molekülhälfte oder ein Rest des Moleküls muß ein starker Elektronendonator (geringe Ionisierungsenergie des davon abgeleiteten Moleküls) und die andere Molekülhälfte oder ein anderer Rest ein starker Elektronenacceptor sein (hohe Elektronenaffinität der entsprechenden Einheit). Dann sind das HOMO des Donors und das LUMO des Acceptors nahezu entartet, so daß die CT-Anregungs-

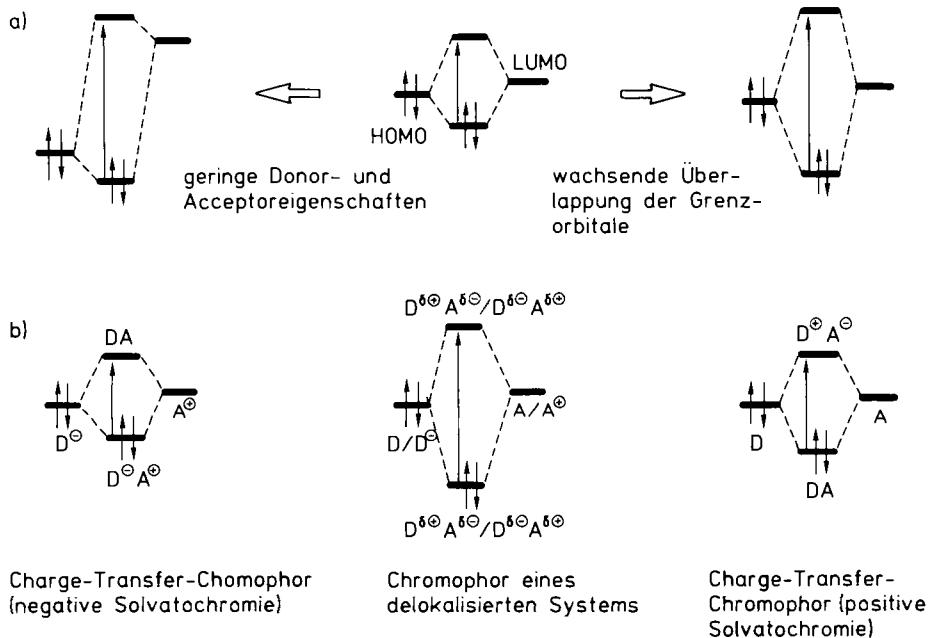


Abb. 9. a) Vergrößerung der Anregungsenergie (hypsochrome Verschiebung der Farbbande) als Folge einer wachsenden HOMO-LUMO-Wechselwirkung. b) Verschiedene Charakteristika der Änderung der Ladungsverteilung bei der Anregung (senkrechte Übergänge).

CT-Bande charakterisiert ist. Auch **44a** ist laut Röntgenstrukturanalyse nicht planar ($\Theta = 65^\circ$).

Ob Pyridiniumbetaine oder Pyridiniumfarbsalze wie **44a-f**, die hier stellvertretend für viele ähnlich gebaute konjugierte organische Verbindungen stehen sollen, langwellig

erregie klein ist (langwellige CT-Bande). In diesem Fall stehen die Verbindungen den diradikaloiden Strukturen nahe. In dem Maß, wie sich Donor- und Acceptor-eigenschaften verringern, wird die CT-Anregungsenergie ansteigen (Abb. 9a, links).

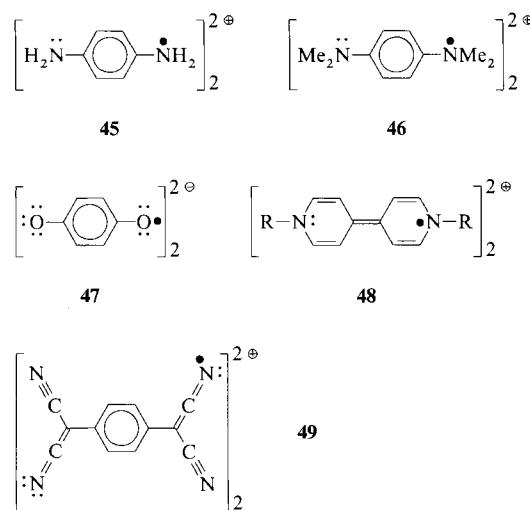
Die Absorptionswellenlänge hängt aber auch von der Überlappung von Donor- und Acceptorfragment ab. Auch wenn eine sehr langwellige Absorption von der Natur der Fragmente her gegeben erscheint, kann sie, wie im rechten Teil von Abbildung 9 a angedeutet wird, infolge einer guten Überlappung der Fragment-MOs ausbleiben. Die geforderte geringe Überlappung ist vielfach durch die in Abbildung 7 mit A angedeutete Verdrillung eines Donor-Acceptor-Moleküls X-Y (X = D, Y = A) gegeben. So wird verständlich, daß die Farbbeande bei einigen Pyridiniumverbindungen bei großen, bei anderen Verbindungen aber bei relativ kleinen Wellenlängen liegt.

Bei der Interpretation der Lichtabsorption ist auch zu bedenken, daß sich mit wachsender Überlappung von Donor- und Acceptorfragment der Charakter des Chromophors ändert. In Abbildung 9 b sind zwei Extremfälle dargestellt: Ein insgesamt neutrales Molekül liegt im Grundzustand als Betain $D^\ominus A^\oplus$ vor (Abb. 9 b, links). Die mit einer Elektronenverschiebung verbundene elektronische Anregung führt dann zu DA. Die durch die Anregung bedingte Verkleinerung des Dipolmoments ist in der Regel mit einer negativen Solvatochromie verbunden. Im zweiten Fall ist der Grundzustand durch DA wiedergegeben (Abb. 9 b, rechts). $D^\oplus A^\ominus$ wird dann den angeregten Zustand charakterisieren^[104]. Mit der Anregung wird sich das Dipolmoment erhöhen und eine positive Solvatochromie zur Folge haben. Ob aber ein solcher Ladungstransfer wirklich eintritt und zu einer langwelligen Absorption führt, hängt völlig von den bereits genannten Bedingungen ab.

Tritt infolge einer guten Überlappung zwischen den Fragmenten schon im Grundzustand eine stärkere Ladungsverschiebung ein, dann wird der Grundzustand weder durch $D^\ominus A^\oplus$ noch durch DA befriedigend charakterisiert, sondern durch $D^\delta\oplus D^\delta\ominus$ oder $D^\delta\ominus D^\delta\oplus$. Die gleiche Elektronenverteilung bestimmt dann aber auch den Anregungszustand (Abb. 9 b, Mitte). Die Elektronenanregung ist jetzt nicht mehr mit einer Ladungsverschiebung zwischen den Fragmenten, sondern mit einer Umverteilung der Ladung innerhalb des gesamten Moleküls verbunden; es bildet sich ein neues delokalisiertes π -System (kein CT-Chromophor)^[102].

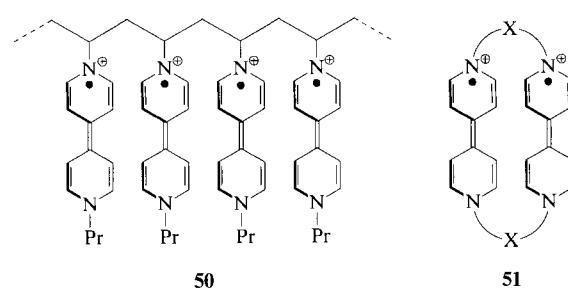
Das Obengesagte ist auch auf Verbindungen übertragbar, die nicht wie in A (Abb. 7) durch eine σ -Bindung (oder mehrere σ -Bindungen) verknüpft sind, sondern durch zwischenmolekulare Wechselwirkung ein Aggregat bilden (vgl. B). Ein solches Aggregat organischer π -Systeme, welches ein Dimer ($X = Y$) oder ein Donor-Acceptor-Komplex ($X \neq Y$) sein kann, ist bevorzugt stapelartig angeordnet. Die Überlappung in Sandwichkomplexen ist naturgemäß klein – folglich wird relativ langwellig absorbiert.

Zahlreiche π -Radikale zeigen bei höheren Radikalkonzentrationen oder bei tieferer Temperatur eine langwellige Absorption, die bei den Monomeren nicht beobachtet wird. Sehr groß ist die Tendenz zur Dimerbildung bei Radikalionen vom Wurster- und Weitz-Typ. Die Dimere (auch „Pimere“ genannt^[103]), die im Gegensatz zu den Monomeren im Singulettzustand vorliegen, absorbieren langwelliger als die Radikale selbst^[106]. Da dimere Radikale durch eine symmetrische Kombination von CT-Konfigurationen beschrieben werden, handelt es sich wieder um eine elektronische Anregung vom CR-Typ^[107]. Beispiele sind die Dimere 45–49.



- 45: $\lambda = 605 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.65 \mu\text{m}^{-1}$, in Ethanol [104 a];
 46: $780 \text{ nm}/1.28 \mu\text{m}^{-1}$, in Ethanol [104 a];
 47: $585 \text{ nm}/1.71 \mu\text{m}^{-1}$, in Ethanol [104 a];
 48: $870 \text{ nm}/1.15 \mu\text{m}^{-1}$, in Wasser [103];
 49: $1282 \text{ nm}/0.78 \mu\text{m}^{-1}$, im Kristall [105 c].

Dimere Substrukturen sind auch in den Absorptionsspektren von Polymeren nachweisbar^[108], beispielsweise in 50. Für die Sandwichstruktur der Dimere sprechen die Spektren von Verbindungen, in denen Radikale endständig verbrückt sind wie in 51^[109]. Verbindungen der Struktur 51 absorbieren erwartungsgemäß desto langwelliger, je größer der Abstand zwischen den radikalischen Teilstrukturen ist^[109].

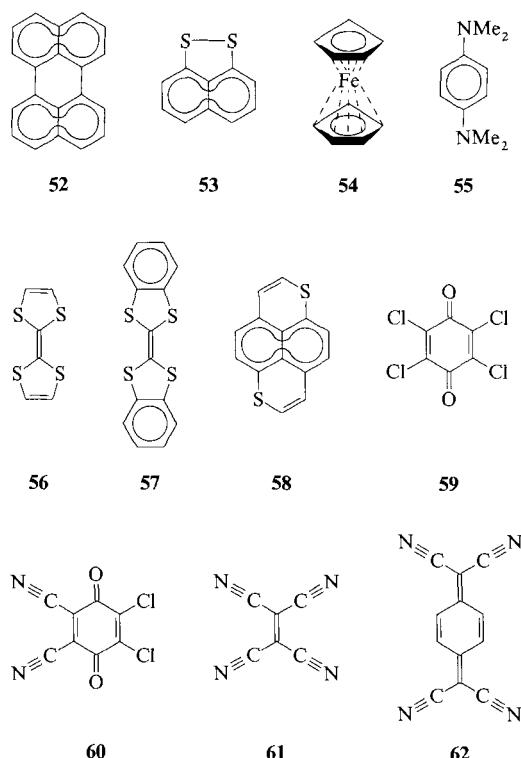


- 50: $\lambda = 860 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.19 \mu\text{m}^{-1}$, in Wasser [108 b];
 51, X = o-Phenylen: $840 \text{ nm}/1.19 \mu\text{m}^{-1}$, in Methanol [109];
 51, X = m-Phenylen: $920 \text{ nm}/1.09 \mu\text{m}^{-1}$, in Methanol [109].

Halogenide und Perchlorate der kationischen Radikale^[104b-d, 110] und der Alkalimetallsalze von Radikalanionen^[105] zeigen gelöst und kristallin in etwa die gleiche langwellige Absorptionsbande. Die Singulett-Triplett-Energieaufspaltung der Dimerbande in Farbsalzen des Wurster-Blaus beträgt dabei nur etwa 250 cm^{-1} ^[110]. Kristallographische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Radikale gleichfalls in der Stapelanordnung dimerisieren^[111]. Die Bildung der Dimere ist mit einer Verringerung der paramagnetischen Suszeptibilität verbunden.

Bei Ungleichheit der aggregierten Partner ($X \neq Y$) in B (siehe Abb. 7) liegen Verbindungen vor, die als Charge-Transfer-Komplexe umfassend untersucht worden sind^[112]. Im Zweielektronen-Zweiorbital-Bild der diradikaloiden Struktur stammen beide Elektronen vom Donor-Molekül. Wenn die bereits für A ($X \neq Y$) genannten Voraussetzungen

erfüllt sind, treten im NIR Banden vom intermolekularen Ladungstransfer auf. Beispiele hierfür sind Aggregate aus Perylen **52** als kondensierter Kohlenwasserstoff und Tetracyanethylen (TCNE) **61** (**52/61**: $\lambda = 870, 900$ nm in Dichlormethan^[113]), Naphthalindisulfid **53** als Heterocyclus und Tetracyanchinodimethan (TCNQ) **62** (**53/62**: $\lambda = 925$ nm in Dichlormethan^[114]) sowie Ferrocen **54** als Organometallverbindung und TCNE **61** (**54/61**: $\lambda = 900, 1075$ nm in Cyclohexan)^[115]. Diese Absorptionsbanden sind wenig intensiv ($\lg \epsilon \approx 2$). Wie für **52/61**^[113] und viele andere Komplexe gezeigt wurde, ist die CT-Bande auch im Festkörperspektrum nachweisbar. Die langwelligste Bande ist im Kristall gegenüber der in Lösung um fast 1000 cm^{-1} bathochrom verschoben^[113].



Eine Verknüpfung von Donor- und Acceptorseinheit über σ -Bindungen ermöglicht es, die Teilstrukturen räumlich zu fixieren und den sterischen Einfluß auf die spektrale Absorption zu studieren. Durch die Verbrückung wird vielfach die Überlappung der Grenzorbitale verstärkt und dadurch die Farbbande hypsochrom verschoben. Ist aus Symmetriegründen eine Überlappung nicht oder nur eingeschränkt möglich, so wird eine relativ langwellige Absorption beobachtet. *Murata*^[116] hat diesen Zusammenhang an Triptycenen nachgewiesen, in denen donorsubstituiertes Benzol mit TCNQ verknüpft war. In einer theoretischen Abhandlung hat *Vogler*^[117] Bedingungen angegeben, unter denen in einer CT-Verbindung vom Cyclophantyp ein Elektronenübergang vom Donor- zum Acceptorpartei eintritt und zu einem diradikalisch-ionischen Grundzustand führt.

Werden CT-Komplexe in polaren statt apolaren Lösungsmitteln untersucht^[118], beispielsweise **55/59** in Acetonitril^[118a], dann lassen sich auch Radikalionen nachweisen. Für **55/62** in Acetonitril wurden das Verhältnis zwischen den neutralen Verbindungen und den Radikalionen sowie thermodynamische Parameter im Gleichgewicht bestimmt^[118c].

Noch größer ist die Tendenz zum Elektronenübergang im kristallinen Zustand^[119]. Bilden die Donor- und/oder Acceptor-moleküle im Kristall getrennte Stapel, dann tritt, wie bereits erläutert, die langwellige Absorption einer Dimerstruktur (CR-Bande) auf^[104b-d]. Die antiferromagnetische Wechselwirkung der Radikale gibt sich auch in der magnetischen Suszeptibilität zu erkennen^[104c, 120]. Ähnlich wie dimere Radikale in Lösung (mit CR-Banden) absorbieren salzartige CT-Komplexe im allgemeinen bei etwa $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ($10\,000\text{ cm}^{-1}$), beispielsweise der kristalline Komplex **55/59**^[104c].

Es sind aber auch CT-Komplexe bekannt, die noch wesentlich langwelliger absorbieren. Ihre Absorptionsbande liegt sogar bei über $3\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{um }3000\text{ cm}^{-1}$)^[121-123]. In diesen Fällen überlagert sich das Elektronenanregungsspektrum mit dem Schwingungsspektrum^[124]. Dieses ungewöhnliche Absorptionsverhalten wurde von *Iida*^[121] beobachtet und später von *Torrance* et al.^[122] genauer untersucht. Die extrem langwellige Absorption tritt dann auf, wenn die CT-Komplexe Leitfähigkeit zeigen. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist die Bildung getrennter Stapel der Komplexpartner im Kristall und ein partieller Elektronentransfer zwischen den Molekülen innerhalb eines Stapels. Solche Komplexe werden deshalb auch als CT-Komplexe mit „gemischter Valenz“ (Mixed Valence CT Complexes^[122b]) bezeichnet. Die Absorptionsbanden dieser Komplexe haben eine andere Ursache als die CT- und CR-Banden diradikaloider Systeme. Sie sind durch das Auftreten freier Ladungsträger bedingt^[125] und werden mit Bändermodellen interpretiert^[122a].

Torrance et al.^[122c] sowie *Saito* et al.^[123] haben anhand der Reflexionsspektren von CT-Komplexen eindrucksvoll gezeigt, daß durch Variation der Komplexpartner unter charakteristischer Änderung des Spektrums ein Übergang vom Neutralkomplex (Ionizität etwa 0) über den gemischtvalem-ten Komplex (Ionizität etwa 1/2) zum Komplex des Radikal-salzes (Ionizität etwa 1) eintritt. Während **57/62** als Neutralkomplex eine typische CT-Bande zeigt, absorbieren die organischen Leiter **56/62** und **57/60** als gemischtvaleente Komplexe bei etwa $3.3\text{ }\mu\text{m}$ (3000 cm^{-1})^[122c]. Das Radikal-salz **56/60** weist die durch CR-Anregung bedingte typische Dimerbande der Radikale auf. Theoretisch interpretiert wurden die Spektren der verschiedenen Komplexe von *J. Tanaka* et al.^[123e]. Kürzlich erschien ein Bericht über die IR-Spektren gemischtvaleenter Komplexe, die sich von Weitz-Donoren ableiten (z. B. **58/62**) und die ebenfalls elektrische Leitfähigkeit und ein analoges spektrales Verhalten zeigen^[123d].

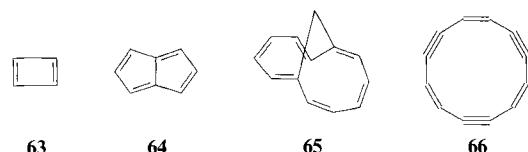
3.4. Diradikaloide cyclopolymerische Strukturen

Auch von cyclisch-konjugierten Systemen leiten sich Elektronenstrukturen von diradikaloidem Charakter ab. Aus dem Frost-Kreis, einem mnemotechnischen Hilfsmittel zur Ableitung der MO-Energien monocyclischer Kohlenwasserstoffe^[126], läßt sich leicht entnehmen, daß diese Kohlenwasserstoffe bei einer Besetzung der MOs mit $4n$ π -Elektronen entartete MOs haben, die nur mit zwei Elektronen besetzt sind (Anti-Hückel-Systeme, nach *Breslow*^[127a] und *De-war*^[127b] auch als Antiaromatene bezeichnet). Diese MOs können bindend, nichtbindend oder antibindend sein. Die

Kenntnis über diese Verbindungsklasse ist in den letzten Jahren stark gewachsen^[128].

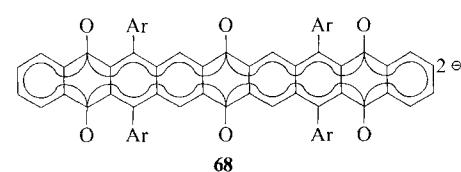
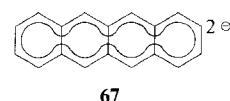
Aufgrund eines Jahn-Teller-Effektes zweiter Ordnung sind diese Moleküle verzerrt. Annulene mit $4n \pi$ -Elektronen liegen deshalb im Singulettgrundzustand vor. Führt man mit der Wahl der Resonanzintegrale $\beta_{C=C}$ und β_{C-C} in Hückel-Näherung eine Bindungsalternanz ein, so wird unabhängig von der Ringgröße eine HOMO-LUMO-Energiedifferenz von $2(\beta_{C=C} - \beta_{C-C})$ erhalten^[129]. Der energieärmste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist verboten. Auch bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung ändert sich die Absorptionswellenlänge mit der Ringgröße kaum. Nach PPP-Rechnungen sollte die Absorptionsfarbe rot bis blau sein. Das entspricht auch dem experimentellen Befund. So wird [16]Annulen als purpurfarben beschrieben^[11a]. [16]Annulen ist laut Röntgenstrukturanalyse nicht planar. In Lösung liegt DNMR-Untersuchungen zufolge ein Konformerengleichgewicht vor^[11b].

Cyclobutadien **63** nimmt unter den $4n \pi$ -Annulenen eine Sonderstellung ein. Obwohl für ein peralkyliertes Cyclobutadien eine (adiabatische) S_0/T_1 -Energieaufspaltung von nur 50 kJ mol⁻¹ bestimmt wurde^[130a] und diese Verbindung somit auch als Diradikaloid bezeichnet werden kann, führt eine extrem starke Bindungsalternanz, die für einige Derivate experimentell gesichert ist^[131, 132], zu einer relativ kurzwelligen Absorption^[130]. Die für **63** gefundene Absorptionsbande^[130b] stammt nach ab-initio-Rechnungen vom (energieärmsten) $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang^[130c].



63: $\lambda \approx 300 \text{ nm}/\bar{\nu} \approx 3.33 \mu\text{m}^{-1}$, in einer Matrix [130b];
64: 594 nm/1.68 μm^{-1} ($\lg \varepsilon = 1.87$), in Hexan [133];
65: 425 nm/2.35 μm^{-1} (2.38), in Cyclohexan [134];
66: ca. 480 nm/ca. 2.08 μm^{-1} (ca. 2.2), in Isooctan [135].

Bei Einführung einer transanularen Bindung oder bei Versteifung durch eine CH_2 -Brücke oder eine Dreifachbindung (z. B. **64–66**) kann zwar die Planarität des Ringes, aber kein Ausgleich der Bindungslängen erzwungen werden^[133, 136]. Diese Forderung ist schon besser in Acen-Dianionen (z. B. **67**)^[137] und heteroanalogen Verbindungen^[138] für die Bindungen entlang dem Perimeter erfüllt. Je nach Anellierungsgrad sind derartige Ionen in Lösung rot, blau oder grün^[139]. Ferner ist ein klarer Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie und dem aus NMR-chemischen Verschiebungen

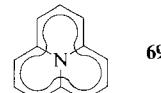


67: $\lambda = 673 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.49 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 4.76$), in 1,2-Dimethoxyethan [139b];
68: Ar = *p*-(CH₃)₃C—C₆H₄; 1900 nm/0.53 μm^{-1} (4.88) [140].

gen ableitbaren paramagnetischen Ringstrom erkannt worden^[137].

Dianionen sollten durch Acceptor-substituenten, Dikationen entsprechend durch Donor-substituenten stabilisiert werden. Zur Beschreibung des energieärmsten Anregungszustandes derartiger langwellig absorbierender Ionen wird eine Elektronenkonfiguration wichtig, die sich im Prinzip beim Dianion aus den beiden tiefsten unbesetzten MOs und beim Dikation aus den beiden höchsten besetzten der entsprechenden Neutralverbindung ableitet. Aus dieser Sicht werden „nichtnatürliche“ Elektronenübergänge vom Typ $\pi^* \rightarrow \pi^*$ bzw. $\pi \rightarrow \pi$ im Gegensatz zu „natürlichen“ Übergängen vom Typ $\pi \rightarrow \pi^*$ betrachtet. Die Unterschiede in den Energien der jeweiligen MOs legen nahe, daß erstere zu einer langwelligeren Lichtabsorption führen als letztere. Dieses Bild hatte sich schon bei der Interpretation der sehr langwelligen Lichtabsorption zahlreicher organischer Radikale bewährt^[126, 140]; es erklärt aber auch die extrem langwellige Absorption des Dianions eines Trichinons **68**, welches Miller et al. beim Studium der Absorptionsspektren von Polyacen-chinonradikalen im Bereich von 1–2 μm nachwiesen^[140].

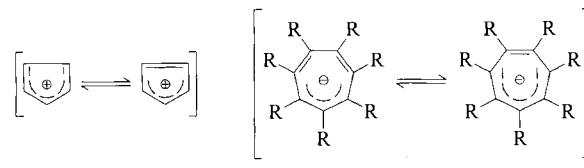
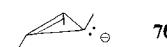
Ein einfaches Derivat des antiaromatischen [12]Annulens ist [3.3.3]Cyclazin **69**. Diese Verbindung hat wahrscheinlich ungefähr einheitlich lange C-C-Bindungen. Die Farbbande von **69** liegt im Nahen Infrarot^[141]. Fortschreitender Ersatz



$\lambda = 1290 \text{ nm}/\bar{\nu} = 0.78 \mu\text{m}^{-1}$, in Hexan [141a].

der CH-Gruppen durch Stickstoffatome verschiebt die Farbbande aus dem Infrarot ins Sichtbare und schließlich in den UV-Bereich^[141a, 142].

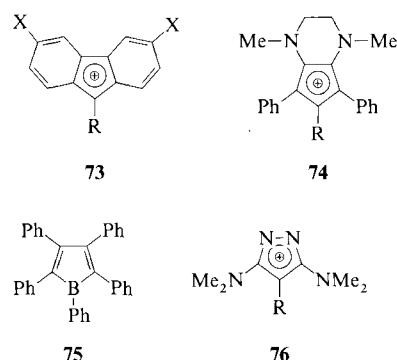
Ionische Ringe mit $4n \pi$ -Elektronen und einer ungeraden Zahl von Ringatomen (z. B. **70–72**) sollten im Gegensatz zu Ringen mit gerader Atomzahl auch dann langwellig absorbieren, wenn eine Jahn-Teller-Verzerrung zur Bildung polyanischer oder carbopolymethinischer Substrukturen führt. Cyclopropenid **70** nimmt allerdings eine Sonderstellung ein; nach ab-initio-Rechnungen^[143] befinden sich die Wasserstoffatome nicht in der Ringebene.



72, R = H: $\lambda = 750 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.33 \mu\text{m}^{-1}$, in Tetrahydrofuran [153a];
72, R = Ph: 563 nm/1.78 μm^{-1} , in Propylamin [153b].

Für das Jahn-Teller-verzerrte Cyclopentadienyl-Kation **71** wurde für eine planare Struktur^[144] eine Absorption im Na-

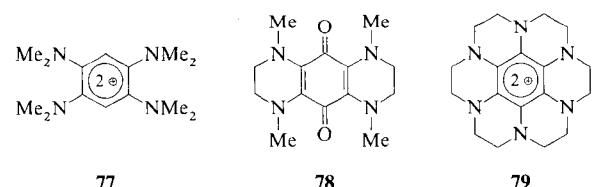
hen Infrarot berechnet^[145]. Das Pentaphenylcyclopentadienyl-Kation, das in Lösung Singulett- und Triplettmoleküle im Gleichgewicht enthält, ist blau^[146]. Auch **73**^[147, 148] und **74**^[149] als Derivate von **71** sind tieffarbige Verbindungen, die UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert und teilweise auch isoliert worden sind.



73, X = R = H; $\lambda = 670 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.49 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon \approx 3.1$), in konz. Schwefelsäure [147];
73, X = NMe₂, R = Ph: 955 nm/1.05 μm^{-1} (≈ 4.3), in Essigsäure [148];
74, R = NMe₂: 624 nm/1.60 μm^{-1} (2.71), in Dichlormethan [149a];
74, R = OEt: 735 nm/1.36 μm^{-1} , in Acetanhydrid [149a];
75: 567 nm/1.76 μm^{-1} , in Toluol [151];
76: 583 nm/1.72 μm^{-1} (3.71), in Acetonitril [152].

Neben den Cyclopentadienylumsalzen verdienen auch Heterocyclen wie **75** und **76** Erwähnung, deren Grundkörper mit **71** iso- π -elektronisch sind. Die Synthese der Salze aus carbocyclischen oder heterocyclischen Kationen und anderer Diradikaloide wurde durch Untersuchungen über organische Ferromagnetica angeregt^[150].

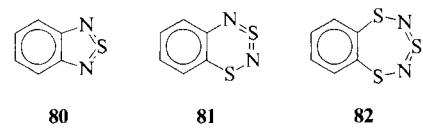
Zur Stabilisierung des Cycloheptatrienyl-Anions **72**, welches in einer blauen Lösung vermutet wurde^[153], bieten sich Acceptor-substituenten an^[154]. Das kürzlich hergestellte dunkelviolette Tetraiodid des Dikations **77** zeigt laut Röntgenstrukturanalyse^[155] die für das substituierte antiaromatische Dikation erwartete Verzerrung unter Separation in zwei Trimethincyanin-Substrukturen^[156]. Es liegt nahe, in diesem Zusammenhang auch tieffarbige Stellachinone^[157] wie das kürzlich hergestellte **78**^[158] zu erwähnen.



77: $\lambda = 573 \text{ nm}/\bar{\nu} = 1.74 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 3.38$), in Acetonitril [155];
78: 627 nm/1.59 μm^{-1} (2.28), in Dichlormethan [158];
79: 523 nm/1.91 μm^{-1} (4.16), in Acetonitril [159b].

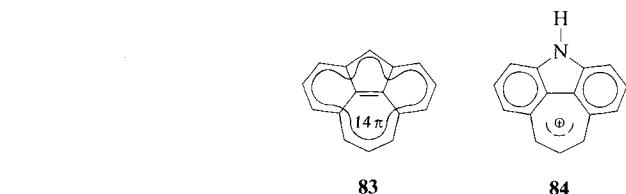
Ist das Dikation des Benzols wie in **79** sechsfach substituiert, dann liegen aus Symmetriegründen wieder doppeltentartete und mit insgesamt zwei Elektronen besetzte MOs vor. ESR-spektroskopisch wurde **79** als Triplettmolekül nachgewiesen^[159a]. In Acetonitril als Lösungsmittel soll jedoch das Singulettmolekül um 0.9 kcal mol⁻¹ energieärmer als das Triplettmolekül sein^[159b].

Auch heterocyclische Verbindungen mit planaren 4n π -Systemen können langwelliger absorbieren als die (4n + 2) π -Systeme. Der zu einem 12 π -Kohlenwasserstoff iso- π -elektronische Heterocyclus **81** absorbiert beispielsweise deutlich langwelliger als **80** und **82** mit 10 bzw. 14 π -Elektronen^[160].



80: $\lambda = 304 \text{ nm}/\bar{\nu} = 3.29 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 4.15$), in Cyclohexan;
81: 617 nm/1.62 μm^{-1} [160];
82: 384 nm/2.60 μm^{-1} [160].

In allen bislang aufgeführten Fällen war der diradikaloiden Charakter an Stoffen mit 4n π -Elektronen im äußeren Ring gebunden. Abschließend soll die Frage gestellt werden, ob nicht unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen auch Perimeter mit (4n + 2) π -Elektronen diradikaloid sein können. Beispiele sind unter den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen zu suchen, die sich ohnehin vielfach durch eine relativ langwellige Lichtabsorption auszeichnen^[161]. Heilbronner et al.^[162] kamen zu dem Schluß, daß es sich beim noch unbekannten Cyclohepta[def]fluoren **83** mit 14n π -Elektronen im äußeren Ring und einer zentralen Doppelbindung um ein Triplett-diradikal handeln sollte^[163].



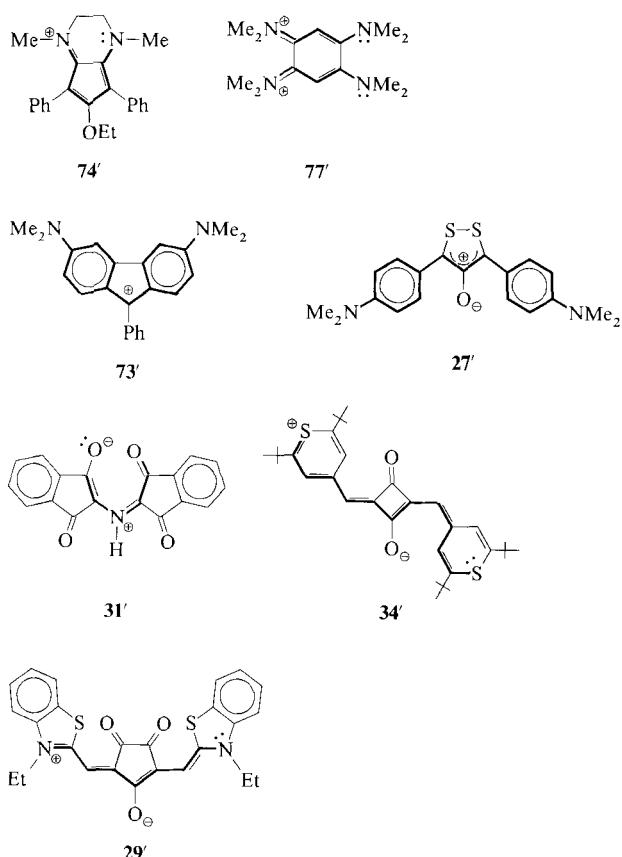
84: $\lambda \approx 690 \text{ nm}/\bar{\nu} \approx 1.45 \mu\text{m}^{-1}$ ($\lg \varepsilon = 3.3$), in 60proz. HClO₄ [164].

Das Pyrrolderivat **84**, ein Heteroanalogon von **83**, liegt nach Wirs et al.^[164] im Singulettzustand vor und absorbiert wiederum recht langwellig: **84** ist dunkelblau.

4. Klassischer contra diradikaloider Chromophor

Die hier behandelten Verbindungen wurden mehr oder weniger unter dem Aspekt diradikaloider Strukturen untersucht. In diesem Sinne kann von farbigen Stoffen mit diradikaloiden Chromophoren gesprochen werden. Dies schließt aber keinesfalls einen anderen Bezug für das farbbestimmende π -Elektronensystem aus, was besonders deutlich wird, wenn man sich bei der Ableitung von Struktur-Farbe-Beziehungen auf das Polymethinkonzept^[8, 102] beruft. In der Tat lassen sich viele der aufgeführten Verbindungen auch als strukturell stark abgewandelte Polymethinfarbstoffe verstehen^[102], deren Absorptionswellenlänge qualitativ mit Hilfe von Farbregeln abschätzbar ist. Zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge sind einige der genannten Farbstoffe noch-

mais durch Valenzstrichformeln wiedergegeben, in denen eine polymethinische Substruktur formuliert wurde, die durch verstärkte Bindungsstriche hervorgehoben ist.



So leitet sich **74** als **74'** formal von einem Streptopolymethincyanin ab^[156, 165]. Die langwellige Absorption des Farbstoffs **77** führt nach **77'** von zwei schwach gekoppelten Trimethincyanineinheiten her. Die Verbindungen **73** und **27** sind als **73'** und **27'** betrachtet Derivate eines Diphenylmethan- bzw. eines vinylogen Diphenylmethanfarbstoffes, und **31** erscheint in **31'** als protonierter Oxonolfarbstoff. Bei **34'** ($\lambda = 799 \text{ nm}$ ^[4a]) und **29'** ($\lambda = 830 \text{ nm}$ ^[167b]) wird der Bezug zu den Polymethinfarbstoffen durch die heterocyclischen Endgruppen augenfällig. Die Carbonylgruppen sind als Brücken und die Oxidreste als *meso*-ständige Substituenten heterocyclischer Polymethinfarbstoffe aufzufassen^[18b].

Ob diese oder andere chromophore Bezugsstrukturen eine Berechtigung haben, kann eine objektive Analyse der Wellenfunktionen entscheiden. Durch die von *Baba, Suzuki und Takemura* vorgeschlagene Konfigurationsanalyse (Configuration Analysis, CA)^[166a] können die Grund- und Anregungszustände der Farbstoffe mit jenen Strukturen in Beziehung gesetzt werden, die bei gleicher Zahl von π -Elektronen entweder ein entsprechendes Molekülgerüst haben oder ein zusammengesetztes Molekül darstellen. Die Verwandtschaft der Grund- und der energieärmsten einfach-angeregten Zustände zweier chromophorer Systeme oder eines chromophoren Systems mit dem Subchromophor des zusammengesetzten Moleküls läßt sich durch Indices bewerten^[166]. Für **73** wurde beispielsweise durch CA gezeigt, daß trotz der NIR-Absorption dieser Verbindung die Verwandtschaft mit den π -Elektronenzuständen des Diphenylmethanfarbstoffs

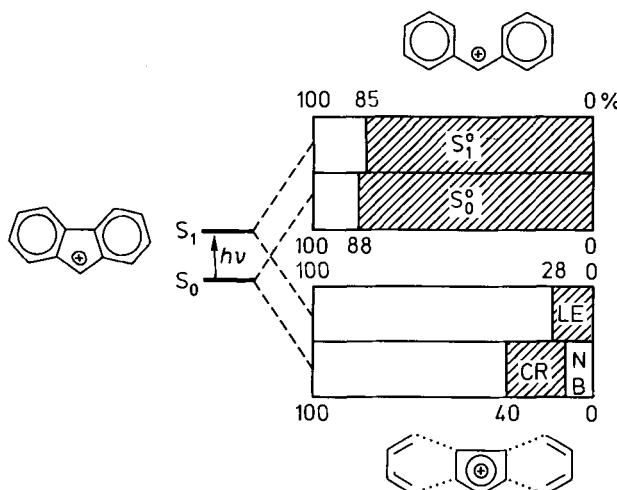


Abb. 10. Charakterisierung des Grund- und energieärmsten Anregungszustandes des Fluorenyl-Kations im Vergleich zum Grund- und energieärmsten Anregungszustand des Diphenylmethyl-Kations (oben) und eines zusammengesetzten Moleküls (unten) aus einem Jahn-Teller-verzerrten Cyclopentadienyl-Kation und zwei Butadienfragmenten. Durch Projektion der Wellenfunktionen (CA) wird die Vollständigkeit der Abbildung in % bewertet. Die Anteile der Konfigurationen im zusammengesetzten Molekül bestehen hauptsächlich aus dem No-Bond (NB)-Grundzustand, der Konfiguration der energieärmsten lokalen Anregung (LE) im Fünfring und der Konfiguration der energieärmsten Charge-Resonanz (CR) von den Butadienfragmenten zum Fünfring.

weitaus größer ist als mit einer Struktur, die sich aus einem (Jahn-Teller-verzerrten) diradikaloiden Cyclopentadienyl-Ion und zwei Butadien-Fragmenten zusammensetzt. In Abbildung 10 wird durch unterschiedlich ausgefüllte Flächen graphisch angedeutet, daß die Wellenfunktionen des Grund- und ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustandes von **73**, X = R = H, nur sehr unvollkommen durch die Wellenfunktionen des fragmentierten Moleküls abgebildet werden, während im Vergleich mit dem Diphenylmethanfarbstoff eine weitaus bessere Abbildung gefunden wird^[167]. Anhand der engen Beziehungen der Wellenfunktionen im letztgenannten Fall, der eine gute Korrelation der MOs zugrundeliegt, konnten bereits *Dewar et al.* die spektralen Effekte der Diphenylmethanfarbstoffe bei der Cyclisierung im MO-Bild erklären^[168]. Konfigurationsanalysen haben gezeigt, daß eine Verwandtschaft zwischen chromophoren System nicht zuverlässig durch die Ähnlichkeit ihrer spektralen Anregungsenergie (Lage der farbbestimmenden Absorptionsbänder) beschrieben wird, sondern eher durch Korrelation der Wellenfunktionen jener Zustände, die für die Lichtabsorption verantwortlich sind^[169].

Unabhängig davon, ob ein NIR-Chromophor unmittelbar mit einem Diradikaloid im Zusammenhang gesehen wird oder als ein gestörter klassischer Chromophor, bleibt ein Problem: Fällt die spektrale Anregungsenergie auf etwa $0.85 \mu\text{m}$ ($1.2 \mu\text{m}^{-1}$), dann wird die Energiedifferenz zwischen S₀ und T₁ zwangsläufig so klein, daß von diradikaloiden Verbindungen gesprochen werden muß. Bei der Beschreibung eines solchen Elektronenzustandes gibt es zahlreiche Schwierigkeiten.

5. Schlußbemerkungen

Wurde Anfang des Jahrhunderts beim Studium von Radikalsalzen nur vermutet, daß die Farbbande von Farbstoffen

aus dem Sichtbaren in das Nahe Infrarot rücken kann und folglich „Farben höherer Ordnung“ auftreten^[170], sind heute für zahlreiche organische Verbindungen NIR-Absorptions nachgewiesen, die von einer Anregung des Elektronensystems herrühren. Die Absorptionswellenlängen reichen bei Verbindungen mit Singulettgrundzustand bis fast 2 μm (0.5 μm⁻¹). Zahlreiche Farbstoffe sind isoliert worden, die zur Informationsaufzeichnung mit kommerziellen Diolenlasern bei etwa 0.8 μm (1.25 μm⁻¹) geeignet sind. Etliche tieffarbige Verbindungen wurden bei der Suche nach organischen Leitern und Ferromagnetica entdeckt.

Obwohl bereits die gezielte Abwandlung bekannter Chromophore einen Zugang zu langwellig absorbierenden Chromophoren ermöglicht hat, können sich unter dem Aspekt diradikaloider Strukturen Hinweise auf weitere NIR-Chromophore ergeben, die sich stärker von den gängigen Chromophoren unterscheiden. Durch den diradikaloiden Charakter sehr langwellig absorbierender Verbindungen treten aber Schwierigkeiten bei der theoretischen Behandlung auf. Eine Beschränkung der Konfigurationswechselwirkung auf einfach angeregte Konfigurationen, die bei Chromophoren des UV/VIS-Bereichs durch Erfahrung gerechtfertigt ist, wird für NIR-Chromophore fragwürdig. Bewährte halbempirische Methoden bei der Beschreibung der π → π*-Übergänge konjugierter organischer Systeme, etwa die PPP-Methode, sind nicht ohne grundlegende Reparametrisierung zu numerischen Vorhersagen geeignet, wenn mehrfachangeregte Konfigurationen berücksichtigt werden müssen oder eine vollständige CI durchgeführt wird^[171]. Offen ist auch die Behandlung der vibronischen Wechselwirkung von NIR-Chromophoren.

Den Herren Prof. Dr. S. Hünig (Würzburg) und Prof. Dr. H. Bock (Frankfurt am Main) danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts und zahlreiche nützliche Hinweise.

Eingegangen am 14. September 1988 [A 719]

- [1] a) J. Griffiths, *Chem. Br.* 22 (1986) 997; b) *Crit. Rep. Appl. Chem.* 7 (1985) 1; c) H. Frühbeis, unveröffentlicht; vgl. auch Bericht vom 9. Farbensymposium, Engelberg (Schweiz) 1985; *Chimia* 39 (1985) 334.
- [2] Siehe beispielsweise J. P. Phillips, D. Bates, H. Feuer, B. S. Thyagarajan (Hrsg.): *Organic Spectral Data*, Vol. 23, Wiley, New York 1987.
- [3] K. H. Drexhage in F. P. Schäfer (Hrsg.): *Dye Lasers*, 2. Auflage, Springer, Berlin 1977, S. 144ff; M. Maeda: *Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*, Academic Press, New York 1984, zit. Lit.
- [4] a) D. J. Gravesteijn, C. Steenbergen, J. Van der Veen, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 420 (1983) 327; *Chem. Abstr.* 100 (1983) 129783; b) M. Umebara, M. Abe, H. Oba, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 43 (1985) 334; c) J. E. Kuder, *J. Imaging Technol.* 12 (1986) 140.
- [5] a) M. Matsuoka, K. Takagi, K. Hamano, T. Kitao, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 57 (1984) 2; zitiert in [24b]; b) R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. DiPaola-Baranyi, P. M. Kazmaier, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1047; G. DiPaola-Baranyi, C.-K. Hsiao, P. M. Kazmaier, R. Burt, R. O. Loutfy, T. I. Martin, *J. Imaging Sci.* 32 (1988) 60; c) N. Ito, H. Aiga, *Jpn. Kokai Tokkyo Koko*, Jp. 62 132963; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 238195v.
- [6] M. R. Detty, P. B. Merkel, S. K. Powers, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5920.
- [7] T. Imasaka, A. Yoshitake, N. Ishibashi, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1077; b) K. Sauda, T. Imasaka, N. Ishibashi, *ibid.* 58 (1986) 2649.
- [8] Übersichten: a) J. Griffiths: *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976; b) J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin 1980; c) P. F. Gordon, P. Gregory: *Organic Chemistry in Color*, Springer, Berlin 1983; H. Zollinger: *Color Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987; d) S. Hünig, H. Quast in W. Foerst (Hrsg.): *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 184ff.
- [9] a) H. Fujimoto, M. Tanaka, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 671; b) C. R. Fincher, Jr., M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan,

- A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 1589; c) A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* 88 (1988) 183.
- [10] H.-R. Blattmann, E. Heilbronner, G. Wagnière, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4786.
- [11] a) F. Sondheimer, *Chimia* 28 (1974) 163, zit. Lit.; *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 81; b) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573.
- [12] a) J.-L. Calais, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 11 (1977) 547; b) M. Takahashi, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* 28 (1985) 459; c) P. Tavan, K. Schulten, *Phys. Rev. B* 36 (1988) 4337.
- [13] a) E. Vogel, *Chimia* 33 (1979) 57; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1015; b) K. Yamamoto, S. Kuroda, M. Shibutani, Y. Yoneyama, J. Ojima, S. Fujita, E. Ejiri, K. Yonagihara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1988, 395.
- [14] J. Ojima, S. Fujita, M. Masumoto, E. Ejiri, T. Kato, S. Kuroda, Y. Nozawa, S. Hirooka, Y. Yoneyama, H. Tatemitsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1988, 385.
- [15] R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 289, zit. Lit.
- [16] S. Itô, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 957.
- [17] a) W. Freyer, *Z. Chem.* 26 (1986) 263; b) G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 72; c) W. Freyer, *J. Prakt. Chem.* 328 (1986) 253; *Z. Chem.* 25 (1985) 104; d) I. Tabushi, K. Yamamura, H. Nonoguchi, *Chem. Lett.* 1987, 1373.
- [18] Ausgeklammert wurden in dieser Übersicht Metallkomplexverbindungen mit organischen Liganden, für deren langwellige Absorption das Metall verantwortlich ist. Hierher gehören Komplexe, deren spektrale Absorption auf d → d*-Übergänge von Übergangsmetallen zurückzuführen ist.
- [19a] Unberücksichtigt blieben auch Komplexe, die zwei Metallatome verschiedener Oxidationszahl („Wertigkeit“, „Valenz“) enthalten und die relativ intensive Absorptionen bis zu etwa 1600 nm (0.6 μm⁻¹) zeigen („Mixed Valence Complexes“)
- [19b] Hierher gehören die als Creutz-Taube-Verbindungen bekannten Ru^{II}/Ru^{III}-Komplexe des Pyrazins [19d] und die Fe^{II}/Fe^{III}-Komplexe vom Ferrocenytyp [19c].
- [19] a) A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1984; b) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988; c) C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins, *ibid.* 98 (1976) 3181; d) L.-T. Zhang, J. Ko, M. J. Ondrechen, *ibid.* 109 (1987) 1666.
- [20] a) G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 885; b) B. Sens, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen 1984; c) M. A. Kudinova, Y. L. Slominskii, I. V. Shokod'ko, A. I. Tolmachev, *Ukr. Khim. Zh.*, Russ. Ed. 51 (1985) 95.
- [21] N. Tyutyulkov, O. E. Polansky, F. Dietz, J. Fabian, A. Mehlhorn, *Theor. Chim. Acta* 69 (1986) 247.
- [22] S. Akiyama, S. Nakatsuiji, K. Nakashima, M. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 710.
- [23] K. A. Bello, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1639.
- [24] a) K.-Y. Chu, J. Griffiths, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 180; *J. Chem. Res. (M)* 1978, 2319; b) K. Takagi, M. Kawabe, M. Matsuoka, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 177; c) S. H. Kim, M. Matsuoka, Y. Kubo, T. Yoshida, T. Kitao, *ibid.* 7 (1986) 93; S. H. Kim, S. Minami, M. Matsuoka, T. Kitao, *Chem. Express* 2 (1987) 73; *Chem. Abstr.* 106 (1987) 86211m.
- [25] a) Y. Kubo, F. Mori, K. Yoshida, *Chem. Lett.* 1987, 1761; Y. Kubo, F. Mori, K. Komatsu, K. Yoshida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1988, 2439; b) K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, 815; c) H. Junek, G. Uray, G. Zuschnig, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 137.
- [26] Chromophore organische Radikale wurden hier ebenfalls ausgeklammert. Radikale absorbieren vielfach im Nahen Infrarot: P. Čársky, R. Zahradník, *Top. Curr. Chem.* 43 (1973) 1, zit. Lit.
- [27] a) G. G. Dyadyusha, A. D. Kachkovskii, *Teor. Eksp. Khim.* 17 (1981) 393; b) M. Yu. Kornilov, G. G. Dyadyusha, V. I. Zamkovoi, M. L. Dekhtiar', A. D. Kachkovskii, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1984, 217; c) A. I. Tolmachev, *Taubner Texte zur Physik* 13 (1987) 115.
- [28] Ch. Zhixing, H. Siquan, *Theor. Chim. Acta* 67 (1985) 409.
- [29] a) W. T. Borden (Hrsg.): *Diradicals*, Wiley, New York 1982, zit. Lit.; b) W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4587; c) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* 47 (1978) 297.
- [30] J. Fabian, *Z. Chem.* 27 (1987) 28; *Taubner Texte zur Physik* 13 (1987) 151.
- [31] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* 84 (1972) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 92; b) L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*, Wiley, New York 1982, zit. Lit.; c) J. Michl, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 257; d) V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 170; e) J. Wirz, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1289.
- [32] a) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9107; b) M. J. S. Dewar, C. Doubleday, *ibid.* 100 (1978) 4935; c) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4739.
- [33] a) O. Kikuchi, K. Matsushita, K. Morishita, M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3043; b) O. Kikuchi, Y. Kawakami, *J. Mol. Struct.* 137 (1986) 365; c) J. M. Bofill, J. Gomez, S. Olivella, *ibid.* 163 (1988) 285.
- [34] a) W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1420; b) A. Schweig, W. Thiel, *ibid.* 103 (1981) 1425.
- [35] a) P. Du, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 930; b) P. Du, D. A. Hrovat, W. T. Borden, P. M. Lahti, A. R. Rossi, J. A. Berson, *ibid.* 108 (1986) 5072; c) J. A. Berson, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1571, zit. Lit.

- [36] H. Kollmar, V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3583; *Theor. Chim. Acta* 48 (1978) 223.
- [37] a) E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4783; b) I. B. Bersuker: *The Jahn-Teller-Effect and Vibronic Interaction in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York 1984; I. B. Bersuker, N. N. Gorinchoi, V. Z. Polinger, *Theor. Chim. Acta* 66 (1984) 161.
- [38] J. Fabian, A. Mehlhorn, N. Tyutyulkov, *J. Mol. Struct.* 151 (1987) 355.
- [39] a) K. Fukui, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1391; b) E. F. Hayes, A. K. Q. Siu, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2090; c) D. Döhnert, J. Koutecký, *ibid.* 102 (1980) 1789; d) K. Jug, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1437; e) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. N. Houk, *Theor. Chim. Acta* 73 (1988) 337.
- [40] Auf die Bedeutung des molekularen Austauschintegrals K_{ab} für die elektronische Anregungsenergie haben J. Michl und E. W. Thulstrup aufmerksam gemacht, als sie eine einfache Erklärung dafür liefernten, warum Azulen im Gegensatz zu Anthracen blau ist, obwohl die Orbitalenergien beider Verbindungen etwa gleich sind: *Tetrahedron* 32 (1976) 205.
- [41] K. Haider, M. S. Platz, A. Despres, V. Lejeune, E. Migridicyan, T. Bally, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2318.
- [42] R. Jain, L. McElwee-White, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 552, zit. Lit.
- [43] P. Dowd, W. Chang, Y. H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7416; *ibid.* 109 (1987) 5284.
- [44] a) G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 299; b) P. Dowd, Y. H. Paik, *ibid.* 108 (1986) 2788.
- [45] V. Lejeune, A. Despres, E. Migridicyan, J. Baudet, G. Berthier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1853.
- [46] W. R. Roth, R. Langer, M. Bartmann, B. Stevermann, G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Sustmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 256.
- [47] M. N. Burnett, R. Boothe, E. Clark, M. Gisin, H. M. Hassaneen, R. M. Pagni, G. Persy, R. J. Smith, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2527.
- [48] a) M. Gisin, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1556; b) J. Pranata, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1621.
- [49] C. Doubleday, Jr., J. W. McIver, Jr., M. Page, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4367, zit. Lit.
- [50] Für eine Betrachtung in π -Näherung soll der Übersichtlichkeit halber eine Überlappung mit der mittelständigen CH_2 -Gruppe im Diradikal Trimethylen 18a ($X = \text{CH}_2$) vernachlässigt werden.
- [51] Thiocarbonylide (z. B. 18b, $X = \text{S}$) sind wie andere Ylide (1,3-Dipole) Synthesebausteine in Cycloadditionsreaktionen; siehe A. Hosomi, S. Hayashi, K. Hoashi, S. Kohra, Y. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1442; R. Huisgen, C. Fulka, J. Kalwinski, L. Xingya, G. Młostow, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 511; S. Araki, Y. Butsugan, *Chem. Letters* 1985, 1639. Blau-schwarzes, leitfähiges Polyisothionaphthen (Bandlücke etwa 1 eV [9c]) enthält thiocarbonylidische Substrukturen. Dimere und Cluster der heteroanalogen Azomethinylide interessieren wegen der Verwandtschaft in der Elektronenstruktur mit ferromagnetischem CuO , siehe K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K. Nakasuji, I. Murata, *J. Appl. Phys.* 27 (1988) L766.
- [52] Eine Formulierung wie in 18c wird oft verwendet, wenn X ein Schwefelatom oder ein Atom eines anderen Elements einer höheren Periode ist. Obwohl in diesem Fall ab-initio-Rechnungen einen höheren Anteil von Polarisationsfunktionen vom d-Typ am Schwefel als bei Schwefelatomen in konventionellen Sulfiden ausweisen, beschreibt diese Formel die realen Verhältnisse nicht befriedigend. Bemerkenswerterweise wird eine höhere Beteiligung an Polarisationsfunktionen für Heteroatome in Yliden auch dann gefunden, wenn im Molekül nur Elemente der zweiten Periode enthalten sind; siehe S. D. Kahn, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1871. Ältere Argumente zur Hypervalenz in Valenzstrichformeln betainischer Verbindungen: G. Berthier, B. Levy, L. Paoloni, *Theor. Chim. Acta* 16 (1970) 316.
- [53] a) W. C. Herndon, M. L. Ellzey, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1399; b) M. Mestechkin, Yu. Vysotski, *ibid.* 1975, 109.
- [54] a) K. J. Stone, M. M. Greenberg, J. L. Goodman, K. S. Peters, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8088; b) K. W. Zilm, R. A. Merrill, M. M. Greenberg, J. A. Berson, *ibid.* 109 (1987) 1567.
- [55] a) M. P. Cava, M. V. Lakshminathan, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 139; b) R. Gleiter, R. Bartetzko, G. Brähler, H. Bock, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3893.
- [56] P. Du, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8086.
- [57] J. Kolc, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7391.
- [58] R. Bartetzko, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 468.
- [59] J. M. Hoffman, Jr., R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3953.
- [60] Ausführliche Darstellung: W. D. Ollis, S. P. Standforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* 41 (1985) 2239, zit. Lit.
- [61] P. B. Talukdar, S. K. Sengupta, A. K. Datta, *Indian J. Chem.* 9 (1971) 1018.
- [62] S. Araki, J. Mizuya, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 2439.
- [63] a) D. Barillier, *Phosphorus Sulfur* 8 (1980) 79; b) A. Schönberg, E. Frese, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3885.
- [64] H. Gotthardt, M. C. Weissuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* 109 (1976) 740.
- [65] R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, L. Jakisch, *Phosphorus Sulfur* 31 (1987) 109.
- [66] Vorhersagen über spektrale Absorptionen diradikaloider π -Systeme mit Hilfe des PPP-Verfahrens, in dem üblicherweise keine höherangeregten Konfigurationen berücksichtigt werden, sind nicht zuverlässig. Während die berechneten Wellenlängen der Absorptionsbanden von Verbindungen wie 21 ($X = \text{S}$) mit früher für Schwefelheterocylen verwendeten Parametern für Schwefel (J. Fabian, A. Mehlhorn, R. Zahradník, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 3975) unter Anwendung einer variablen β_{CC} -Methode für CC (J. Fabian, G. Tröger, *Teor. Eksp. Khim.* 7 (1971) 170) und MNDO/2 \times 2-Cl-Geometrien (J. Fabian, P. Birner, *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden* 37 (1988) 119) noch in der Größenordnung der experimentellen Daten liegen (21: $\lambda_{\text{ber.}} = 519 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{gef.}} = 572 \text{ nm}$ [54a]), wird für betainische Olat- und Thiolatstrukturen eine viel zu langwellige Absorption berechnet; vgl. z. B. Berechnungen an Dithizon [68].
- [67] a) G. Seitz, J. Auch, W. Klein, *Chem. Ztg.* 87 (1987) 343; b) Y. Nishimura, T. Kimura, H. Matsuda, T. Eguchi, T. Nakagiri, K. Sakai, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 62 149 482, *Chem. Abstr.* 108 (1988) 214 047t.
- [68] J. Fabian, G. Röbis, R. Nöske, *Dyes Pigm.* 8 (1987) 165.
- [69] Erst in jüngerer Zeit haben eine Röntgenstrukturanalyse und spektrale Untersuchungen in Lösung ergeben, daß Dithizon die in 30 angegebene Struktur hat. Bisher wurde angenommen, daß Dithizon in Lösung ein Gemisch der Tautomere C-Mercaptoformazan und *N,N'*-Diphenylthiocarbazon enthält (vgl. [68], zit. Lit.) oder ein Gemisch der letzteren Verbindung mit der deprotonierten Form: M. R. Mahmoud, A. A. Abd El Gaber, A. M. El Roudi, E. M. Soliman, *Spectrochim. Acta* 43A (1987) 1281.
- [70] R. Grigg, J. F. Malone, T. Mongkoliausavaratana, S. Thianpatanagul, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 421. Für 31, die protonierte Form des „Ruhemann-Purpur“, wurden früher tautomere Strukturen geringerer Symmetrie diskutiert. Unklar ist jedoch, warum entgegen der Erfahrung eine Protonierung des anionischen Farbstoffs am Stickstoffatom zu einer hypsochromen Verschiebung der Farbbealte führt.
- [71] a) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3731; b) P. Gronski, K. Hartke, *Chem. Ber.* 111 (1978) 272. Für die Farbe der synthetisierten Thiocarbonylide sind wahrscheinlich Verunreinigungen verantwortlich, die nicht entfernt werden konnten.
- [72] D. E. Seeger, P. M. Lahti, A. R. Rossi, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1251.
- [73] R. Gleiter, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 214. Das Diketon 34, R = H, ist nach ab-initio-Rechnungen gefaltet: P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 374.
- [74] a) R. W. Bigelow, R.-J. Freund, *Chem. Phys.* 107 (1986) 159, zit. Lit.; b) K.-Y. Law, S. Kaplan, R. K. Crandall, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 187, zit. Lit.
- [75] P. H. M. Budzelaar, H. Dietrich, J. Macheleid, R. Weiss, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2118.
- [76] J. Gauger, G. Manecke, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3553.
- [77] L. K., Montgomery, J. C. Huffman, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6004.
- [78] a) W. Theilacker, W. Ozegowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 73 (1940) 898; b) H.-D. Brauer, H. Stieger, H. Hartmann, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* 63 (1969) 50; c) R. Sartorius, H.-D. Brauer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 531; d) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badia, J. M. Monsó, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2215; vgl. M. Ballester, J. Castañer, R. Riera, A. Ibáñez, *Tetrahedron Lett.* 27 (1980) 2435; e) R. Schmidt, H.-D. Brauer, *Angew. Chem.* 83 (1971) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 506.
- [79] Durch Röntgenstrukturanalyse des Tschitschibabin-Kohlenwasserstoffes wurde überraschend gefunden [77], daß der Kohlenwasserstoff im Kristall eine nahezu planare Biphenylenbrücke hat. Im Gegensatz zum Thiele-Kohlenwasserstoff bildet sich kein chinoide Bindungssystem.
- [80] Wie in [78d] für den perchloratsubstituierten Tschitschibabin-Kohlenwasserstoff gezeigt wurde, entspricht die intensive Absorption in ihrer Wellenlänge der des perchlorierten Diphenylmethylenradikals. Ebenso wie für 35a wurde auch für dieses Derivat das Triplettmolekül nachgewiesen.
- [81] Verdrilltes Ethen (Dimethylen) und heteroanaloge Verbindungen sind Übergangsstrukturen einer E,Z-Isomerisierung. Nach Bonačić-Koutecký et al. [31d] liegt bei einer Senkrechtkristallisation von zwei planaren CH_2 -Fragmenten ein homosymmetrisches Diradikal und bei kleineren Diederwinkel ein homosymmetrisches Diradikaloïd vor. Die Drehung um die Doppelbindung hat Bedeutung für den Sehvorgang.
- [82] Zur Methode siehe: J. N. Murrell: *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Wiley, New York 1963; H. Suzuki: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York 1967; J. Fabian, *J. Signalauzeichnungsmater.* 6 (1978) 307; *ibid.* 7 (1979) 67, zit. Lit.
- [83] J. Michl, J. G. Radziszewski, J. W. Downing, J. Kopecký, P. Kaszynski, R. D. Miller, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1613. Über weitere Untersuchungen an sterisch gehinderten Alkenen siehe A. Krebs, B. Kaletta, W. U. Nickel, W. Rüger, L. Tikwe, *Tetrahedron* 42 (1986) 1693.
- [84] M. Traetteberg, P. Bakken, A. Almenningen, W. Lüttke, J. Jannsen, *J. Mol. Struct.* 81 (1982) 87.

- [85] a) E. Harnik, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* 1954, 3295; b) J. F. D. Mills, S. C. Nyburg, *ibid.* 1963, 308; c) I. Agranat, Y. Tapuhi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5604; d) I. R. Gault, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1970, 269.
- [86] a) G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 391; b) Y. Tapuhi, O. Kalisky, I. Agranat, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1949.
- [87] R. Korenstein, K. A. Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6177.
- [88] a) J. F. D. Mills, S. C. Nyburg, *J. Chem. Soc.* 1963, 927; b) R. Korenstein, K. A. Muszkat, M. A. Shifkin, E. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 438; c) T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1078; d) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *ibid.* 100 (1988) 1131 bzw. 27 (1988) 1080.
- [89] a) C. P. Fenimore, *Acta Crystallogr. J.* (1948) 195; b) N. A. Bailey, S. E. Hull, *ibid.* B34 (1978) 3289; c) J.-S. Lee, S. C. Nyburg, *ibid.* C41 (1985) 560.
- [90] a) Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemianczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 443; b) W. Rettig, *Angew. Chem.* 98 (1986) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 971; c) E. Lippert, W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, F. Heisel, J. A. Miehe, *Adv. Chem. Phys.* 68 (1987) 1, zit. Lit.
- [91] a) T. Okada, N. Mataga, W. Baumann, A. Siemianczuk, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4490; b) K. Yamasaki, K. Arita, O. Kajimoto, K. Hara, *Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 277; O. Kajimoto, K. Yamasaki, K. Arita, K. Hara, *ibid.* 125 (1986) 184.
- [92] a) A. Schönberg, A. Mustafa, M. E. El-Din Sobhy, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 3377; b) A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, W. S. Sheldrick, *Tetrahedron* 39 (1983) 2429.
- [93] A. Z. Khan, J. Sandström, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4843.
- [94] K. Takahashi, F. Ishikawa, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4655; K. Takahashi, K. Takase, *ibid.* 1975, 245.
- [95] C. Reichardt, E. Harbusch, R. Müller in I. Bertini, L. Lunazzi, A. Dei (Hrsg.): *Advances of Solution Chemistry*, Plenum, New York 1981, S. 275 ff.
- [96] E. M. Kosower, B. G. Ramsey, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 856.
- [97] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1644.
- [98] A. T. Balaban, M. Paraschiv, *Rev. Roum. Chim.* 27 (1982) 513.
- [99] W. J. Linn, O. W. Webster, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3651.
- [100] S. V. Kalniņ, O. Ya. Neiland, *Zh. Org. Khim.* 7 (1971) 1606.
- [101] Auf den ersten Blick scheint der bereits erwähnte diradikaloide TICT-Zustand dem Anregungszustand vom Typ $D^{\oplus}A^{\ominus}$ zu entsprechen. Dieser Zustand ergibt sich aber nicht bei senkrechter Anregung des Moleküls, sondern erst nach einem „horizontalen“ Relaxationsprozeß.
- [102] Der Wechsel der Bindungsart im delokalisierten Farbstoffchromophor wurde schon früh aus der Sicht der Resonanztheorie beschrieben: T. Förster, *Z. Phys. Chem.* B47 (1940) 245; *ibid.* B48 (1941) 12. Dähne gebürtigt das Verdienst, die charakteristische Elektronenstruktur der Polymethine und die Bedeutung des Polymethinzustandes für die Farbstoffe erkannt zu haben. Zur Charakteristik der Polymethine gehört eine Umverteilung der entlang der Kette alternierenden π -Ladungen bei der elektronischen Anregung; siehe S. Dähne, *Z. Chem.* 5 (1965) 441; S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 618; S. Dähne, F. Moldenhauer in R. W. Taft (Hrsg.): *Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 15, Wiley, New York 1985, S. 1 ff., zit. Lit.
- [103] Die Bezeichnung „Pimer“ (oder π -mer), die auf Kosower zurückgeht (E. M. Kosower, J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5524; E. M. Kosower, J. Hajdu, *ibid.* 93 (1971) 2534), grenzt vorteilhaft von der für viele Radikale typischen Dimerisierung unter Bildung einer σ -Bindung ab.
- [104] a) K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 440; b) J. Tanaka, M. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 1841; c) Y. Sato, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatu, *ibid.* 43 (1970) 2370; d) Y. Oohashi, T. Sakata, *ibid.* 46 (1973) 765.
- [105] a) R. Foster, T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 296; b) Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 71; c) S. Hiroma, H. Kuroda, H. Akamatu, *ibid.* 44 (1971) 9; d) M. Morinaga, T. Nogami, H. Hikawa, *ibid.* 52 (1979) 3739.
- [106] Die Pimerisierung führt zu einer Farbänderung: Monomeres **48** absorbiert bei ca. 600 nm, dimeres **48** ist violett [103]. Der Begriff „Viologen“ für die oxidierte Form des Radikals (und „Violen“ für Polymethinradikale ganz allgemein, vgl. S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* 15 (1967) 109) röhrt von der falschen Annahme her, die violette Farbe von **48** stamme vom Radikal; siehe [109].
- [107] Wegen der theoretischen Interpretation des dimerisierten Radikals als ein Molekül, welches als symmetrische Kombination zweier (gegenläufiger) CT-Konfigurationen beschrieben wird (K. H. Haussler, J. N. Murrell, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 500), ist in der Literatur die Bezeichnung CT-Bande weit verbreitet. Zur Theorie siehe auch K. Kimura, T. Yamazaki, S. Katsumata, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1768 und [123d].
- [108] a) S. Imabayashi, N. Kitamura, K. Tokuda, S. Tazuke, *Chem. Lett.* 1987, 915; b) Y. Nambu, K. Yamamoto, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 574.
- [109] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* 42 (1986) 1665.
- [110] T. Sakata, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 2414.
- [111] J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 835, 839.
- [112] Charge-Transfer(Elektronendonor-Acceptor)-Komplexe wurden grundlegend von Mulliken et al. beschrieben: R. S. Mulliken, W. B. Person: *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley, New York 1969. Zum theoretischen Modell siehe auch C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 475. Zahlreiche Spektraldaten sind tabelliert: C. N. R. Rao, S. N. Bhat, P. C. Dwivedi, *Appl. Spectrosc. Rev.* 5 (1971) 1 ff. Über Farbstoffe vom Typ der intermolekularen CT-Komplexe, die für die optische Aufzeichnung im NIR interessant sind, siehe M. Matsuoka, T. Yodoshi, L. Han, T. Kitao, *Dyes Pigm.* 9 (1988) 343.
- [113] H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita, S. Takemoto, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 457.
- [114] D. J. Sandman, G. P. Ceasar, P. Nielsen, A. J. Epstein, T. J. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 202.
- [115] M. Rosenblum, R. W. Fish, C. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5166.
- [116] I. Murata, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 323.
- [117] H. Vogler, *Croat. Chim. Acta* 56 (1983) 297.
- [118] a) R. Foster, T. J. Thomson, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 860; b) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948; c) A. Yamagishi, F. Watanabe, T. Masui, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 273.
- [119] a) B. G. Anex, E. B. Hill, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3648; b) D. B. Chesnut, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1002.
- [120] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201.
- [121] Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 637.
- [122] a) J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufman, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1369; b) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; c) J. J. Mayerle, J. B. Torrance, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3170.
- [123] a) G. Saito, H. Kumagai, J. Tanaka, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liqu. Cryst.* 120 (1985) 337; b) K. Nakasui, H. Kubota, T. Kotani, I. Murata, G. Saito, T. Enoki, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Honda, C. Katayama, J. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3460; c) J. Tanaka, M. Tanaka, T. Kawai, T. Takabe, O. Maki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 2558; d) K. Yakushi, H. Kanbara, H. Tajima, H. Kuroda, G. Saito, T. Mori, *ibid.* 60 (1987) 4251.
- [124] Neueres Beispiel: A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 977.
- [125] Das spektrale Verhalten der gemischt-valenten Komplexe erinnert an radikalische Dimere. Sie absorbieren beträchtlich langwelliger als die radikalischen Monomere; vgl. B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2588; A. Kira, S. Arai, M. Imamura, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4890. Die farbbestimmenden Übergänge dieser Dimere haben Dublett-Dublett-Charakter [26] (keine Singulett-Singulett-Übergänge wie bei der Dimerisierung von Radikalen).
- [126] In einen Kreis mit dem Radius 2β wird das regelmäßige Vieleck des interessierenden Monocycles mit nach unten gerichteter Spitze gelegt. Die Schnittpunkte des Vielecks mit dem Kreis geben die Energie der Hückel-MOs an. Beim drei-, vier- oder fünfgliedrigen Ring beispielsweise sind bei Besetzung mit vier π -Elektronen zwei dieser Elektronen zwei MOs gleicher Energie zuzuordnen. Ausführliche Angaben in W. Kutzelning: *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 280 ff.
- [127] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 393; b) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 761.
- [128] M. N. Gluchovsev, B. Ya. Simkin, V. I. Minkin, *Usp. Khim.* 54 (1985) 86; siehe auch D. Lloyd: *Non-Benzoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984; A. T. Balaban, M. Bancin, V. Ciorba: *Annulenes, Benzo-, Hetero-, Homo-Derivatives, and their Valence Isomers*, Vol. 1–3, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1987.
- [129] P. G. Farrell, R. Griner, S. F. Mason in W. Foerst (Hrsg.): *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966; S. 88 ff., zit. Lit.
- [130] a) J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg, H. Angliker, *Angew. Chem.* 93 (1981) 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 192; b) G. Maier, B. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 1973, 861; S. Masamune, M. Suda, H. Ona, M. L. Leichter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 1268; c) G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [131] a) O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402; b) M. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch, K. A. Schneider, *Chem. Ber.* 121 (1988) 673.
- [132] Die C-C-Bindungslängen von Cyclobutadienen betragen etwa 1.34 und 1.60 Å [131], die von Polyenen und Cyclopolyenen etwa 1.45 bzw. 1.35 Å. Die starke Verzerrung von **63** ist Ausdruck einer Destabilisierung der quadratischen Anordnung. Nach ab-initio-Rechnungen ist **63** jedoch das einzige $4n$ π -Annulen mit einer π -Destabilisierung; siehe R. C. Haddon, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 129. Nur im paramagnetischen Ringstrom unterscheiden sich höhergliedrige $4n$ π - von $(4n + 2)$ π -Annulen.
- [133] P. Bischof, R. Gleiter, K. Hafner, K. H. Knauer, J. Spanget-Larsen, H. U. Süß, *Chem. Ber.* 111 (1978) 932.
- [134] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 86 (1974) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 283.

- [135] a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garatt, I. C. Calder, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2610; b) *DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1967; c) [135b], Seite A 14/2.
- [136] A. Mognoli, M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 822.
- [137] a) A. Minsky, A. Y. Meyer, R. Pouplko, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2164; b) A. Minsky, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *Tetrahedron* 41 (1985) 785; c) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* 146 (1988) 99.
- [138] a) Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1033; b) Y. Cohen, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7039.
- [139] a) G. Levin, B. E. Holloway, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5706; b) [135b], Seite E 4/5.
- [140] T. H. Jozefiak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6560.
- [141] a) W. Leupin, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6068; b) W. Leupin, S. J. Berens, D. Magde, J. Wirz, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1376.
- [142] M. A. Rossman, N. J. Leonard, S. Urano, P. R. LeBreton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3884.
- [143] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4721; b) G. Winkelhofer, R. Janoschek, F. Fratev, G. W. Spitznagel, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 332.
- [144] Für 71 wurde auch eine „nichtklassische“ pyramidal Struktur diskutiert, vgl. V. I. Minkin, R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov: *Nonclassical Structures of Organic Chemistry*, ST Chemical Series, MIR Publ., Moskau 1987, S. 100ff. Von den zweifach geladenen Ionen mit 4n π-Elektronen und einer geraden Zahl von Ringatomen wurde kürzlich durch ab-initio-Rechnungen auch das Dianion des Benzols als nicht-planar vorhergesagt und diese Molekülstruktur als Kriterium für Antiaromatizität gewertet: B. L. Podlogar, W. A. Glauser, W. R. Rodriguez, D. J. Raber, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2127.
- [145] A. Mehlhorn, J. Fabian, N. Tyutyulkov, G. Olbrich, F. Dietz, *J. Prakt. Chem.* 328 (1986) 603, zit. Lit.
- [146] a) R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2033; b) R. Breslow, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.* 86 (1964) 5349, siehe Fußnote 2.
- [147] R. Zahradník, J. Pancíř, A. Kröhn, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 34 (1969) 2831.
- [148] A. Barker, C. C. Barker, *J. Chem. Soc.* 1954, 1307.
- [149] a) R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 53; b) R. Gompper, T. Geßner, *ibid.* 97 (1985) 996 bzw. 24 (1985) 982.
- [150] a) R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 927; b) H. Iwamura, *ibid.* 58 (1986) 187; c) T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6412.
- [151] J. J. Eisch, J. E. Galle, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 379.
- [152] R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 984.
- [153] a) H. J. Dauben, Jr., M. R. Rift, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3041; b) R. Breslow, H. W. Chang, *ibid.* 87 (1965) 2200.
- [154] J. Petkov, J. Fabian, unveröffentlicht.
- [155] K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1023.
- [156] A. Mehlhorn, J. Fabian, *J. Mol. Struct.* 109 (1984) 27.
- [157] K. Wallenfels, W. Draber, *Angew. Chem.* 70 (1958) 313; *Justus Liebigs Ann. Chem.* 667 (1963) 55.
- [158] R. Gompper, R. Binder, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 691.
- [159] a) R. Breslow, P. Maslak, J. S. Thomaides, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6453; b) J. S. Thomaides, P. Maslak, R. Breslow, *ibid.* 110 (1988) 3970.
- [160] A. W. Cordes, M. Hojo, H. Koenig, M. C. Noble, R. T. Oakley, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1137.
- [161] R. Zahradník, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1039.
- [162] P. Baumgartner, E. Weltin, G. Wagnière, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 751.
- [163] Zu den nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen gehört auch 3. Ebenso wie 83 hat 3 ein $(4n + 2)\pi$ -Elektronensystem entlang dem Perimeter ($n = 3$ für 83, $n = 5$ für 3), der durch eine zentrale Doppelbindung fixiert wird.
- [164] B. Freiermuth, J. Wirz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 585.
- [165] J. Fabian, *J. Prakt. Chem.* 320 (1978) 361; *ibid.* 323 (1981) 551.
- [166] a) M. Baba, S. Suzuki, T. Takemura, *J. Chem. Phys.* 50 (1969) 2078; b) J. Fabian, *Z. Chem.* 20 (1980) 197; c) J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Fratev, *Int. J. Quantum Chem.* 17 (1980) 235.
- [167] Der Konfigurationsanalyse von 73 ($X = H$) liegen PPP-Rechnungen unter Anwendung einer variablen β-Technik zugrunde (vgl. [67]). Eine Berücksichtigung mehrfach-angeregter Konfigurationen der Bezugsstrukturen würde die Güte der Projektion verbessern, nicht aber die Anschaulichkeit der Interpretation.
- [168] D. A. Brown, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* 1954, 2134.
- [169] J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, *Monatsh. Chem.* 115 (1984) 21.
- [170] J. Piccard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 1843. Der Nachweis, daß Radikalsalze vom Wurster-Typ tatsächlich im NIR absorbieren, wurde erst Jahrzehnte später geliefert: M. Ertaman, Dissertation, Universität Basel 1952; U. Zenhäusern, Dissertation, Universität Basel 1965; vgl. R. Wizinger, *Palette (Basel)* 24 (1966) 24.
- [171] Vgl. P. Tavan, K. Schulten, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 5407; 85 (1986) 6602.