

persität *D*: Bei -78°C resultierten breite Verteilungen mit zu hoher Molmasse, bei höheren Temperaturen (Versuche 4–6) stimmten die erzielten Molmassen gut mit den erwarteten Werten überein, was zeigt, daß die P4-Base unter diesen Bedingungen anionische Polymerisationen effektiv initiieren kann. Die engsten Molmassenverteilungen wurden bei der Polymerisation in THF bei erhöhter Temperatur (60°C) erhalten (Versuche 5 und 6 in Tabelle 1). Die in THF gebildeten Polymethacrylate haben alle einen Anteil von etwa 78 % an syndiotaktischen Diaden^[12] im Gegensatz zu anionischen Polymerisationen mit metallhaltigen Initiatoren, bei denen vorwiegend isotaktische Diaden erhalten werden^[13]. Vorversuche haben gezeigt, daß mit dem hier verwendeten Initiatorsystem auch das weniger reaktive Monomer Acrylsäureethylester polymerisiert werden kann. Die Initiation der Polymerisation findet auch ohne den Zusatz von Essigester statt, allerdings werden breitere Molmassenverteilungen erhalten (Tabelle 1, Versuch 7).

Weitere Versuche unter den für anionische Polymerisationen geforderten Bedingungen an Reinheit der Monomere und Lösungsmitteln sind im Gange, wobei abzuklären ist, ob das mit der P4-Base erzeugte Polymer „lebt“, d. h. ob möglicherweise Blockcopolymerisationen mit unterschiedlichen Monomeren durchgeführt werden können.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von MMA mit P4-Base: In einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalsrundkolben mit Argonanschluß und Septumkappe wurden in 50 mL THF 45 μL (0.49 mmol) Essigester vorgelegt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde eine Lösung von 325 mg (0.34 mmol) P4-Base in 0.2 mL THF zugegeben und dann tropfenweise über einen Zeitraum von 20 min 20 mL (190 mmol) Methacrylsäuremethylester **2**. Nach 30 min Rühren wurden 1 mL Methanol zugespritzt und die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wurde in möglichst wenig THF gelöst und aus ca. 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde im Hochvakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 16.4 g (87%) Polymer mit $M_n = 22\,200\text{ g mol}^{-1}$, $D = 1.18$ [11] als farbloses, sprödes Pulver erhielt. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 80°C): $\delta = 1.3$ (br.s, CH_3 (syndiotaktische Triade)), 1.4 (br.s, CH_3 (heterotaktische Triade)), 1.5 (br.s, CH_3 (isotaktische Triade)), 2.0–2.5 (br.m, CH_2), 3.7 (br.s, OCH_3) (für die Zuordnung wurde eine kommerzielle Vergleichsprobe verwendet, siehe auch [12]).

Eingegangen am 18. Dezember 1992 [Z 5756]

5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen – ein neuer Farbstoff mit ausgeprägter positiver Solvatochromie**

Von Franz Effenberger* und Frank Würthner

Professor Emanuel Vogel und Professor Klaus Hafner zu ihren 65. Geburtstagen gewidmet

Alle wesentlichen bisherigen Befunde über Lösungsmittelparameter, ihre Ermittlung und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile bei der Anwendung auf die verschiedenartigsten Reaktionen hat C. Reichardt fundiert zusammengefaßt^[1]. Demnach eignet sich die UV/VIS-spektroskopisch leicht bestimmbare Solvatochromie spezieller Verbindungen zur empirischen Ermittlung von Lösungsmittelparametern besonders gut. Von den vielen untersuchten Verbindungstypen haben sich drei wegen ihrer ausgeprägten solvatochromen Eigenschaften als besonders gute Modelle zur Erfassung von Lösungsmittelparametern erwiesen: a) die von Kosower aus den lösungsmittelabhängigen (intermolekularen) Charge-Transfer(CT)-Übergängen bei Pyridinium-Verbindungen ermittelten Z -Werte^[2], b) die von Dimroth, Reichardt et al. über die längstwellige UV/VIS-Absorption von Pyridinium-*N*-phenoxiden erhaltenen $E_T(30)$ -Werte^[3] und c) die von Taft, Kamlet et al. aus der längstwelligen Absorption Donor-Acceptor-substituierter Benzol- und Styrollderivate abgeleiteten π^* -Werte^[4].

Die Z -Werte haben gegenüber den $E_T(30)$ -Werten den Nachteil, daß in höher polaren Solventien der CT-Übergang von der starken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption überlagert wird, was den Anwendungsbereich der Z -Werte deutlich einschränkt. Ein weiterer Vorteil der $E_T(30)$ - gegenüber den Z -Werten ist die enorme Breite des durch die Solvatochromie bedingten Absorptionsbereichs, der zudem weitgehend im Sichtbaren liegt. Ein Nachteil bei den $E_T(30)$ -Werten ist die starke Basizität der zu ihrer Ermittlung dienenden Phenolate. Für Lösungsmittel erhöhter Acidität sind deshalb $E_T(30)$ -Werte nicht zugänglich. Dieser Nachteil kann, bis zu einem gewissen Maß, durch Verwendung schwächer basischer Pyridinium-*N*-phenoxide kompensiert werden^[5]. Wegen der spezifischen Wechselwirkungen protischer und Lewis-saurer Lösungsmittel mit der Phenolatgruppe sind die E_T -Werte dieser Lösungsmittel kein allgemeines Maß für die Lösungsmittelpolarität^[6]. Bei allen Farbstoffen mit negativer^[7] Solvatochromie, die im Elektronengrundzustand als Betaine mit negativ geladener Phenolatgruppe vorliegen, treten diese spezifischen Solvationseffekte auf^[3,8]. Farbstoffe mit positiver^[7] Solvatochromie weisen geringere spezifische Wechselwirkungen auf und sind deshalb zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität im Sinne unspezifischer elektrostatischer Wechselwirkungen generell besser geeignet.

Da bislang kein allgemein verwendbarer positiv solvatochromer Farbstoff existiert^[9], haben Kamlet und Taft eine „gemittelte“ π^* -Skala aus dem Solvatochromieverhalten von sieben Standard- und etwa 40 Hilfsverbindungen definiert. Diese Skala gibt zwar im wesentlichen die Stabilisierung des angeregten Zustandes durch elektrostatische Wechselwirkungen korrekt wieder, es liegt ihr jedoch im Gegensatz zur $E_T(30)$ - und zur Z -Skala kein eindeutiger, gut

- [1] Eine der klassischen Kettenabbruchsreaktionen ist das sogenannte back-biting, eine intramolekulare Claisen-Kondensation, die in Gegenwart von Metallkationen wie Li^+ oder Na^+ abläuft und zu niedermolekularen Polymeren führt: M. Morton, *Anionic Polymerisation, Principles and Practice*, Academic Press, New York, 1983.
- [2] M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 213.
- [3] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706; O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, G. M. Cohen, *Macromolecules* **1987**, 20, 1473.
- [4] T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, 25, 2280.
- [5] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Selens, D. L. Twose, *Macromolecules* **1992**, 25, 5907.
- [6] S. K. Varshney, R. Jérôme, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules* **1992**, 25, 4457.
- [7] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules* **1992**, 25, 5115.
- [8] M. T. Reetz, T. Knauf, U. Minet, C. Bingel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1373.
- [9] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167; R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1214.
- [10] T. Pietzonka, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1837; *Angew. Chem.* **1992**, 125, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1481.
- [11] Die Analytik erfolgte durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) durch Vergleich mit einem Polystyrolstandard und Laser-Kleinwinkel-Lichtstreuung (LALLS)-Experimenten. Wir danken Herrn O. Keiser für die Hilfe bei der GPC-Analytik der Polymere und Herrn M. Colussi für die Durchführung der LALLS-Messungen am Institut für Polymere, ETH-Zentrum.
- [12] NMR-spektroskopisch bestimmt: F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972; H. G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf, Basel, 1990.
- [13] H. Yuki, K. Hatada, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 31, 1; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 994.

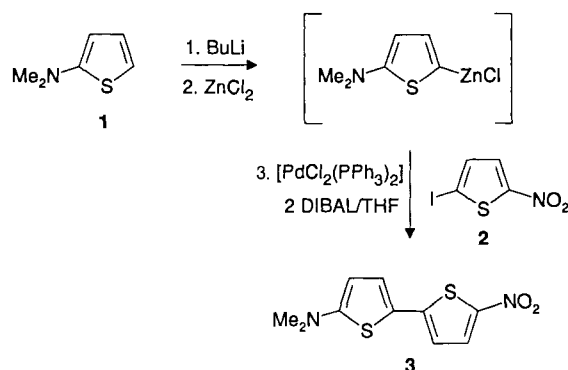
[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. F. Würthner
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80
Telefax: Int. +711/685-4269

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. W. Liptay, Mainz, danken wir für sein Programm SOLVDEPE, Dr. R. Wortmann und Herrn P. Krämer für die EFISH- und elektrooptischen Absorptionsmessungen sowie Frau S. Henkel für die Bestimmung der Kristallstruktur.

verständener Referenzprozeß zugrunde^[10]. Die Tabellierung weiterer Lösungsmittel oder Lösungsmittelmischungen gestaltet sich zudem problematisch.

Im Rahmen von Untersuchungen über Donor-Acceptor-substituierte konjugierte Polyene^[11] und Oligothiophene^[12] haben wir auch einige Amino-nitro-substituierte Oligothiophene hergestellt, die durchweg eine außergewöhnlich starke Solvatochromie zeigen. Hier berichten wir über das solvatochrome Verhalten von 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen **3** und seine Eignung zur Aufstellung einer π^* -Skala, der nur eine Modellverbindung zugrundeliegt und bei der die Absorptionswellenlängen im spektroskopisch einfach erfaßbaren Bereich des Sichtbaren liegen.

Das Bithiophen **3** wurde nach Schema 1 über eine Übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktion^[13] aus dem Aminothiophen **1** und 2-Iod-5-nitrothiophen **2** hergestellt. **3**



Schema 1. 1. **1** und BuLi in *n*-Hexan/THF; 2. Zugabe zu ZnCl₂ in THF; 3. Zugabe von Zn-metalliertem **1** und von **2** in THF zu 5 Mol-% [PdCl₂(PPh₃)₂]/2 DIBAL (Diisobutylaluminiumhydrid, 1 M in *n*-Hexan) in THF, 3 h bei Raumtemperatur.

wird in reiner Form in violetten Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 176–177 °C erhalten. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und zeigt eine ungewöhnlich große Solvatochromie, die sich von $\lambda = 466$ nm (*n*-Hexan) bis $\lambda = 597$ nm (Formamid/Wasser) praktisch über den gesamten sichtbaren Bereich erstreckt (Abb. 1).

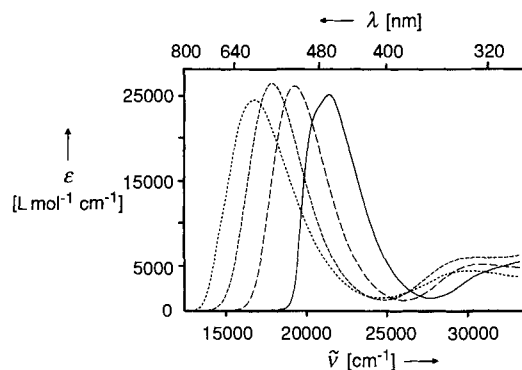


Abb. 1. UV/VIS-Absorptionsspektren von **3** (4×10^{-5} M) in *n*-Hexan (—), THF (---), Dimethylsulfoxid (···) und Formamid/Wasser (1:1) (— · —).

Die Röntgenstrukturanalyse^[14] zeigt, daß das Bithiophen **3** im Grundzustand – im Gegensatz zu vergleichbaren Biphenylderivaten^[15] – fast völlig planar vorliegt, d. h. ohne eine die Konjugation vermindern- de Verdrehung sowohl der Endgruppen gegenüber dem Thienylsystem als auch der Thienyl-

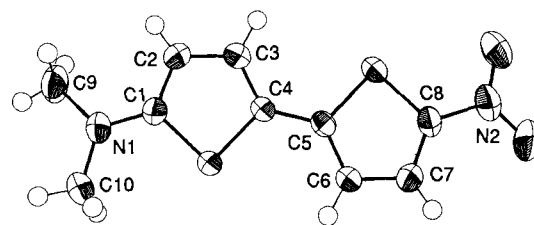


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP-Projektion). Ausgewählte Abstände [Å]: C1–N1 1.356(3), C1–C2 1.383(4), C2–C3 1.402(3), C3–C4 1.372(3), C4–C5 1.438(2), C5–C6 1.385(3), C6–C7 1.399(3), C7–C8 1.363(4), N2–C8 1.417(3); Bindungswinkel [°]: C9–N1–C10 120.2. Diederwinkel [°]: Me₂N–Thienyl: 4.5, Thienyl–Thienyl: 3.7, Thienyl–NO₂: 2.1.

gruppen gegeneinander (Abb. 2). Ein weiterer Hinweis auf die gute Elektronendelokalisation in **3** ergibt sich aus dem merklichen Bindungsausgleich der C–C-Bindungen innerhalb der beiden Thiophen-Einheiten, so daß **3** bezüglich der Elektronenverteilung den Merocyaninen nahe kommt^[16].

Die große elektronische Wechselwirkung zwischen beiden Endgruppen äußert sich nicht nur in der ausgeprägten Solvatochromie, sondern auch in anderen physikalischen Eigenschaften, die Donor-Acceptor-substituierte Oligothiophene für Anwendungen in der nichtlinearen Optik^[17] interessant erscheinen lassen. Nach EFISH-Messungen weisen Donor-Acceptor-substituierte Bithiophene fast doppelt so große statische Hyperpolarisierbarkeiten auf wie die entsprechenden Biphenyle. Die Übereinstimmung zwischen diesen experimentell ermittelten Hyperpolarisierbarkeiten mit den aus Solvatochromie-Daten errechneten Werten ist für die vorliegende Verbindungsklasse hervorragend^[12].

Tabelle 1. Physikalische Moleküleigenschaften von 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen **3** und 4-Dimethylamino-4'-nitrobiphenyl (DNB) [12 b].

ermittelte Größen	3	DNB
Dipolmoment im Grundzustand μ_g [D] [a]	7.95	6.72
Dipolmoment im angeregten Zustand μ_e [D] [b]	22	24
Hyperpolarisierbarkeit β_g (1064 nm) [esu] [c]	318×10^{-30}	89×10^{-30}
statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 [esu] [d]	54×10^{-30}	33×10^{-30}
Absorptionsmaximum λ_{\max} (<i>n</i> -Hexan) [nm]	466	375
Absorptionsmaximum λ_{\max} (Formamid) [nm]	577	420
Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} [L mol ⁻¹ cm ⁻¹] [e]	25000	20000
Oszillatorstärke f [e]	0.46	0.47

[a] Nach Debye-Guggenheim-Smith (in Benzol). [b] Elektrooptische Absorptionsmessungen. [c] EFISH-Messung, Referenzquarz $d_{11} = 1.2 \times 10^{-9}$ esu. [d] Nach Zwei-Niveau-Modell aus EFISH-Daten (1064 nm) berechnet. [e] In *n*-Hexan, $f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu$.

Die elektrooptischen Absorptionsmessungen^[12b] haben ergeben, daß die Änderung des Dipolmoments bei elektronischer Anregung parallel zum Übergangsdipol erfolgt und über die gesamte CT-Bande konstant ist. Somit entstammt die gesamte langwellige Absorptionsbande von **3** einem einzigen elektronischen Übergang.

Auf der Grundlage dieser physikalischen Molekülgrößen wurden die solvatochromen Eigenschaften von **3** durch Messung seiner Absorptionsspektren in drei aliphatischen, elf dipolar-aprotischen, sieben aromatischen, fünf chlorierten sowie sechs protischen Lösungsmitteln ermittelt. Die Solvatochromie kann entweder empirisch^[1-8] oder basierend auf einer physikalischen Erfassung des Lösungsmiteleinflusses auf das Absorptionsverhalten beschrieben werden^[18]. Für **3** ergibt sich nach der Methode von Liptay für die 13 aliphatischen und dipolar-aprotischen Lösungsmittel (ohne Dioxan) eine hervorragende Korrelation mit der durch die Dielektri-

zitätskonstante ε und den Brechungsindex n_D definierten Lösungsmittelfunktion ($r = 0.9923$)^[18, 19]. Die aromatischen Lösungsmittel und Dioxan weichen dagegen beträchtlich von dieser Regressionsgerade ab, da ihre großen Quadrupolmomente nicht durch die makroskopischen Lösungsmittelparameter ε und n beschrieben werden. Die empirische Erfassung der Lösungsmittelpolarität durch geeignete Moleküle wie **3** beinhaltet dagegen alle auf molekular-mikroskopischer Ebene wirksamen Kräfte.

Da die π^* -Skala mit Farbstoffen erstellt wurde, die keine spezifischen Wechselwirkungen mit dipolar-aprotischen Lösungsmitteln eingehen, überrascht es nicht, daß eine sehr gute Korrelation zwischen den Absorptionswellenzahlen von **3** und den π^* -Werten der entsprechenden Lösungsmittel gefunden wird [Gl. (a)].

$$\tilde{\nu}_{\max}(\mathbf{3}) = 21\,166\,\text{cm}^{-1} - 3323\,\text{cm}^{-1} \cdot \pi^* \quad (r = 0.9979) \quad (\text{a})$$

In aromatischen und in chlorierten Kohlenwasserstoffen liegen die Absorptionsübergänge von **3** dagegen kürzerwellig als sie sich auf der Grundlage der π^* -Werte nach Gleichung (a) berechnen würden. Kamlet, Taft et al. haben für diese Lösungsmittel einen Korrekturparameter δ eingeführt, um der unterschiedlichen Gewichtung von Polarisations- und Dispersionskräften Rechnung zu tragen^[4, 20] [Gl. (b)],

$$\tilde{\nu}_{\max}(\mathbf{3}) = 21\,126\,\text{cm}^{-1} - 3337\,\text{cm}^{-1} \cdot (\pi^* - 0.1 \cdot \delta) \quad (r = 0.9936) \quad (\text{b})$$

wobei gilt $\delta = 0$ für aliphatische und dipolar-aprotische Lösungsmittel, $\delta = 0.5$ für chlorierte aliphatische Lösungsmittel und $\delta = 1$ für aromatische Lösungsmittel (und Dioxan). Unter Berücksichtigung des Korrekturterms $\delta \cdot \delta$ ergibt sich mit einem d -Wert von -0.1 für das Bithiophen **3** auch in allen von uns untersuchten chlorierten und aromatischen Lösungsmitteln eine sehr gute Korrelation zwischen den Absorptionswellenlängen und den bekannten π^* -Werten (Abb. 3).

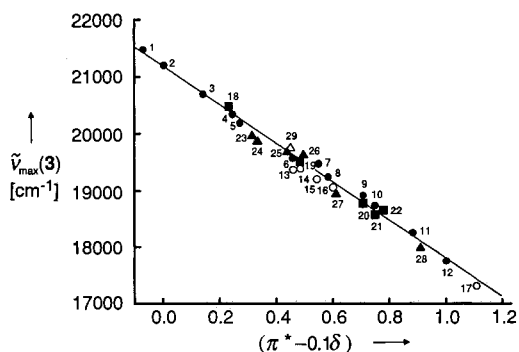


Abb. 3. Korrelation der Absorptionswellenzahlen mit der π^* -Skala nach Taft, Kamlet et al. unter Berücksichtigung des Korrekturterms δ . Aliphatische und dipolar-aprotische Lösungsmittel (●) [1 *n*-Hexan, 2 Cyclohexan, 3 Triethylamin, 4 Dibutylether, 5 Diethylether, 6 Butylacetat, 7 Ethylacetat, 8 THF, 9 Aceton, 10 Acetonitril, 11 DMF, 12 DMSO]; protische Lösungsmittel (○) [13 *n*-Butanol, 14 2-Propanol, 15 Ethanol, 16 Methanol, 17 Formamid]; chlorierte Lösungsmittel (■) [18 CCl_4 , 19 Trichlorethylen, 20 Chloroform, 21 1,2-Dichlorethan, 22 Dichlormethan]; aromatische Lösungsmittel (▲) [23 Mesitylen, 24 *p*-Xylol, 25 Toluol, 26 Benzol, 27 Chlorbenzol, 28 Nitrobenzol]. 29 Dioxan (Δ) wurde wie ein aromatisches Lösungsmittel behandelt ($\delta = 1$), für Formamid und Chloroform wurden die π^* -Werte aus Lit. [4a] verwendet.

Mit Gleichung (b) können somit einfach und schnell π^* -Werte mit nur einem Indikatorfarbstoff zuverlässig bestimmt

werden, da das Bithiophen **3** im Gegensatz zu den bisher verwendeten Indikatorfarbstoffen^[4] allen Anforderungen zur Ermittlung von Lösungsmittelparametern genügt, nämlich: große spektrale Empfindlichkeit, Absorption im für alle Lösungsmittel transparenten sichtbaren Bereich, hohe Intensität des nicht durch andere elektronische Übergänge überlagerten CT-Überganges sowie gute Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln.

Eingegangen am 11. Dezember 1992 [Z 5747]

- [1] a) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1988; b) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 119–131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 98–110.
- [2] a) E. M. Kosower, *An Introduction to Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1968; b) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3253–3260.
- [3] a) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1963**, 661, 1–37; b) C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 147–153.
- [4] a) M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6027–6038; b) M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877–2887.
- [5] M. A. Kessler, O. S. Wolfbeis, *Chem. Phys. Lipids* **1989**, 50, 51–56.
- [6] a) R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2886–2894; b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1723–1729.
- [7] Positive (negative) Solvatochromie: bathochrome (hypsochrome) Verschiebung der Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.
- [8] a) S. Hünig, O. Rosenthal, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1955**, 592, 161–179; b) L. G. S. Brooker, A. C. Craig, D. W. Heseltine, P. W. Jenkins, L. L. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2443–2450.
- [9] Der Merocyaninfarbstoff von Brooker et al., auf dem die χ_R -Skala basiert [8b], hat zwar eine langwellige Absorptionsbande mit ausgeprägter Solvatochromie, jedoch führen auch hier spezifische Wechselwirkungen mit protischen Lösungsmitteln zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung, die nicht von der Lösungsmittelpolarität hervorgerufen wird [6].
- [10] Siehe Lit. [1a], S. 403.
- [11] a) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 274–277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 281–284; b) F. Effenberger, H. C. Wolf, *New J. Chem.* **1991**, 15, 117–123; c) C. Bubeck, F. Effenberger, L. Häußling, D. Neher, C.-P. Niesert, H. Ringsdorf, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 413–416.
- [12] a) F. Würthner, Dissertation, Univ. Stuttgart, 1993; b) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [13] a) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 669–679; b) V. N. Kalinin, *Synthesis* **1992**, 413–432.
- [14] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS 86*, Univ. Göttingen, 1986; b) C. K. Johnson, *ORTEP-II, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge, TN, USA, 1971. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57065, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] a) J. Zyss, I. Ledoux, M. Bertault, E. Toupet, *Chem. Phys.* **1991**, 150, 125–135; b) G. Casalone, A. Gavezzotti, M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 342–345.
- [16] a) S. Dähne, *Chimia* **1991**, 45, 288–296; b) M. Klessinger, *Chem. Unserer Zeit* **1978**, 12, 1–10.
- [17] a) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690–704; b) J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *New J. Chem.* **1989**, 13, 13–21.
- [18] a) W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 177–188; b) W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* **1965**, 20, 1441–1471.
- [19] W. Liptay, *Programm SOLVDEPE*, Englische Version, Univ. Mainz, 1992. Die Korrelationsanalyse wurde unter Vernachlässigung des Dispersionsgliedes und der Polarisierbarkeit von **3** im sphärischen Onsager-Modell durchgeführt.

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{gas}} - \frac{1}{hc_0} \mu_s \Delta \mu f - \frac{1}{2hc_0} \Delta \mu^2 f'$$

$$f = \text{Permittivitätsfunktion } f_{(e)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$$

$$f' = \text{Polarisierbarkeitsfunktion } f_{(n)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}$$

- [20] R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1080–1086.