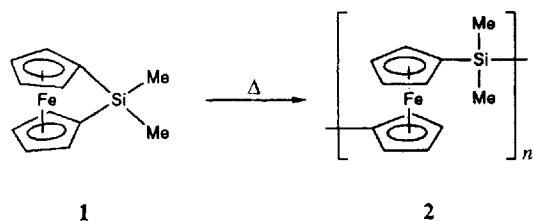


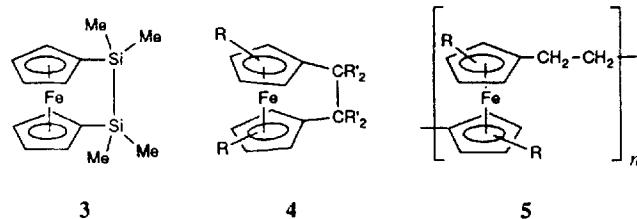
## Synthese und Ringöffnungspolymerisation hochgespannter [2]Ruthenocenophane \*\*

James M. Nelson, Alan J. Lough und Ian Manners\*

Eindeutig charakterisierte, lösliche Polymere, die Übergangsmetalle in der Hauptkette enthalten, sind rar, doch wegen ihrer ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften und wegen der damit denkbaren Anwendungen von beträchtlichem Interesse<sup>[1]</sup>. Wir suchen nach neuen Wegen zu diesen Materialien und haben vor kurzem gezeigt, daß gespannte [1]Ferrocenophane, die ein Silicium- (1), Germanium- oder Phosphoratom in der Brücke enthalten, thermische Ringöffnungspolymerisationen (ROP)-Reaktionen eingehen. Dabei entstehen Polymere wie 2 mit hohem Molekulargewicht<sup>[2-6]</sup>. Die monomeren [1]Ferrocenophane haben gespannte Strukturen, in denen die Cyclopentadienyl-Liganden signifikant um ca. 18–27° gegenüberneinander geneigt sind<sup>[3, 7, 8]</sup>.



[2]Ferrocenophane wie 3 mit zwei Siliciumatomen in der Brücke sind deutlich weniger gespannt (Neigungswinkel = 4.19(2)°) als die entsprechenden [1]Ferrocenophane und sie scheinen daher keine ROP-Reaktionen einzugehen<sup>[3]</sup>. Dagegen sind [2]Ferrocenophane, die wie 4 (R = Me, R' = H) die kleineren Kohlenstoffatome in der Brücke haben, sehr viel gespannter (Neigungswinkel = 21–23°)<sup>[9]</sup>, und sie polymerisieren bei erhöhten Temperaturen unter Bildung von Poly(ferrocenylethylen) 5<sup>[10]</sup>.



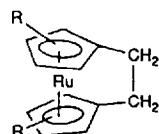
[\*] Prof. I. Manners, J. M. Nelson, Dr. A. J. Lough  
Department of Chemistry, University of Toronto  
80 St. George St., Toronto M5S 1A1, Ontario (Kanada)  
Telefax: Int. + 416/978-8775

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (PRF), verwaltet von der American Chemical Society, und vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) gefördert. Wir danken Johnson Matthey PLC für die Überlassung von Rutheniumsalzen.

Wir haben nun versucht, der ROP weitere Methoden zu erschließen, und haben dazu Ruthenium in die Polymerhauptkette eingebaut. Da ein Rutheniumatom größer ist als ein Eisenatom, sollte man erwarten, daß sich bei Einbindung des ersten in ein [n]Metallocenophan die Cyclopentadienyl-Liganden noch stärker gegeneinander neigen. Dies sollte zu hochgespannten Komplexen führen, die glatt ROP-Reaktionen eingehen. Da sich darüber hinaus Ruthenocen und Ferrocen in ihrem Redoxverhalten unterscheiden, sollten sich Polymere mit modifizierten elektrischen Eigenschaften bilden<sup>[11]</sup>.

Einer Vielzahl von [n]Ferrocenophanen stehen bisher nur wenige [n]Ruthenocenophane gegenüber; keines hat weniger als drei Atome in der Brücke<sup>[12]</sup>. Wir haben nun **6a**, das erste [2]Ruthenocenophan, aus  $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2]_2$  und dem  $\text{Ru}^{II}$ -Komplex *cis*-[ $\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4$ ] (dmso = Dimethylsulfoxid) dargestellt. Nach Reinigung durch Hochvakuum-Sublimation wurde **6a** als schwach gelber, mikrokristalliner Feststoff erhalten und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Ein schwach gelber, für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall wurde aus Hexan bei –20 °C erhalten. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **6a** im Kristall<sup>[13, 14]</sup>.

Das auffallendste Strukturmerkmal von **6a** ist die Neigung der annähernd planaren Cyclopentadienyl-Liganden gegeneinander. Der Neigungswinkel von 29.6(5)° ist der größte bisher in neutralen [n]Metallocenophanen beobachtete Winkel, und er ist deutlich größer als der in **4** (R = H, R' = Me) (23°). Verdeutlicht wird der Grad der Neigung in **6a** auch durch den Winkel, den die Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden und das Rutheniumatom einschließen. Er beträgt 159.3(2)°, in Ruthenocen



**6**

**a** : R = H  
**b** : R = Me

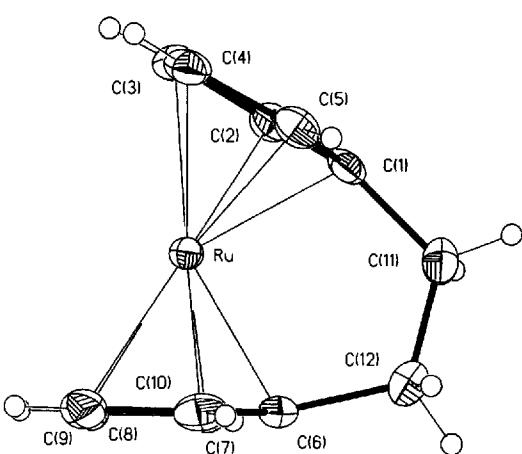
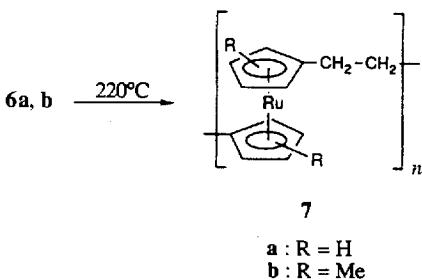


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Ru-C(1) 2.076(4), Ru-C(2) 2.156(5), Ru-C(3) 2.231(5), Ru-C(4) 2.207(6), Ru-C(5) 2.143(5), Ru-C(6) 2.073(6), Ru-C(7) 2.136(6), Ru-C(8) 2.206(6), Ru-C(9) 2.218(5), Ru-C(10) 2.146(5), C(1)-C(11) 1.523(9), C(6)-C(12) 1.525(8), C(11)-C(12) 1.549(9), C(2)-C(1)-C(11) 124.4(6), C(5)-C(1)-C(11) 127.4(5), C(1)-C(11)-C(12) 114.3(5), C(11)-C(12)-C(6) 111.5(6), C(7)-C(6)-C(12) 130.2(6), C(10)-C(6)-C(12) 121.7(6).

dagegen  $180^\circ$ , in **4** ( $R = H$ ,  $R' = Me$ )  $163.4(6)^\circ$  und in **1**  $164.74(8)^\circ$ . Die gespannte Struktur von **6a** kommt auch in den Winkeln zwischen den Ebenen der Cyclopentadienyl-Liganden und den jeweils dazugehörigen Bindungen  $C(1)-C(11)$  und  $C(6)-C(12)$  zum Ausdruck, die im Durchschnitt  $13.4^\circ$  betragen. Diese Winkel zeigen deutlich, daß  $C(1)$  und  $C(6)$  nicht planar umgeben sind. In **4** ( $R = H$ ,  $R' = Me$ ) ist die Abweichung von der Planarität geringer; der korrespondierende gemittelte Winkel beträgt  $9.6(11)^\circ$ <sup>[3, 9]</sup>. Ein weiteres beachtenswertes Merkmal von **6a** ist der Winkel zwischen der Bindung  $C(11)-C(12)$  und der Ebene, die von den Zentren der Cyclopentadienyl-Liganden und dem Rutheniumatom aufgespannt wird. Dieser Wert ist mit  $21.3(5)^\circ$  ebenfalls größer als der Wert von  $18.4(1)^\circ$  in **4** ( $R = H$ ,  $R' = Me$ ), und er weist darauf hin, daß die Verdrillung der Brücke in **6a** geringfügig größer ist. Dies führt zu einer leichten Staffelung der Cyclopentadienyl-Liganden in **6a** mit einem Winkel von  $8.4(5)^\circ$  zwischen den Projektionen der einander entsprechenden Ru-C-Bindungen auf die beste Ebene der Cyclopentadienyl-Liganden. Das hochgespannte Molekülgerüst von **6a** legt nahe, daß diese Verbindung ein aussichtsreicher ROP-Vorläufer sein sollte. Tatsächlich werden Proben dieser Verbindung, wenn sie in der Schmelze auf  $220^\circ C$  erhitzt werde, viskos und erstarren nach einiger Zeit. Das resultierende Poly(ruthenocenylethylen) **7a** ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das lösliche, weiße, faserige Poly(ruthenocenylethylen) **7b** wurde durch Polymerisation einer Mischung von isomeren dimethylierten [2]Ruthenocenophanen des Typs **6b**<sup>[15]</sup>



dargestellt. Die Verbindungen **6b** wurden in analoger Weise wie **6a** unter Verwendung von  $Li_2[C_5H_3MeCH_2]_2$  synthetisiert. Lösliches Poly(ferrocenylethylen) wurde auf einem ähnlichen Weg hergestellt<sup>[10]</sup>. Polymer **7b** wurde durch  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert<sup>[16]</sup>. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **7b** (in  $C_6D_6$ ) beispielsweise zeigt die Resonanzsignale für die Protonen des  $\eta$ - $C_5H_3$ -Liganden, der  $CH_2$ -Brücke und der Methylgruppe bei  $\delta = 4.5$ , 2.5 bzw. 1.9 im korrekten Intensitätsverhältnis (Abb. 2). Das Gelpermeationschromatogramm des Polymers zeigt eine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Dabei hat die erste Fraktion ein Gewichtsmittel ( $M_w$ ) von 43 100 und ein Zah-

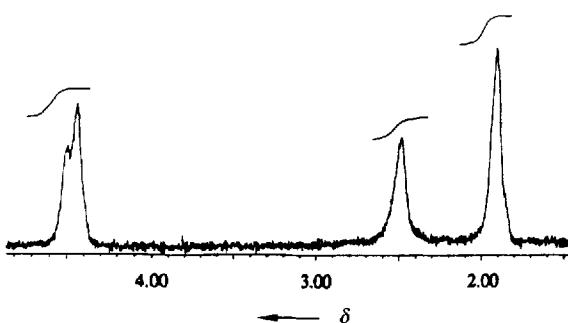


Abb. 2.  $^1H$ -NMR-Spektrum von Polymer **7b**.

lenmittel ( $M_n$ ) von 12 000, für die zweite findet man  $M_w = 12 700$  und  $M_n = 4400$ .

Momentan führen wir detaillierte, vergleichende Studien der physikalischen Eigenschaften der Poly(ruthenocenylethylen) und Poly(ferrocenylethylen) durch. Bereits jetzt steht fest, daß **7b** deutlich oxidationsstabiler ist als sein Eisen-Analogen: Nach ersten cyclovoltammetrischen Untersuchungen weist Poly(ruthenocenylethylen) **7b** eine irreversible Oxidationswelle bei  $0.60\text{ V}^{[17]}$  auf, Poly(ferrocenylethylen) **5** ( $R = Me$ ) dagegen zeigt bei gleichen Bedingungen eine reversible Oxidationswelle bei  $-0.27\text{ V}^{[5]}$ .

#### Arbeitsvorschriften

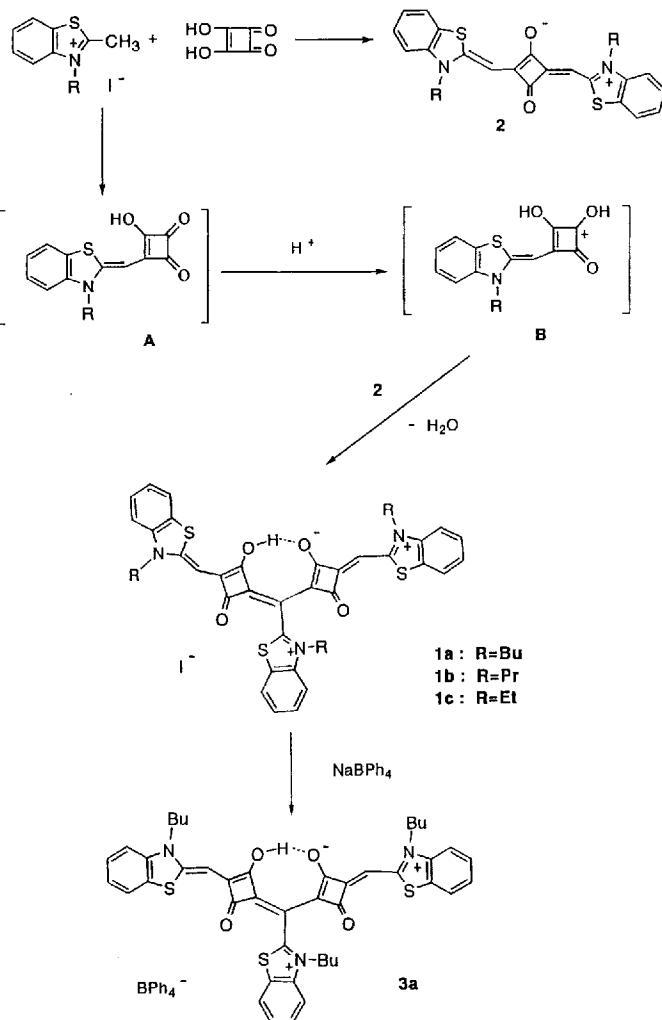
**6a:** Eine Lösung von  $Li_2[C_5H_4CH_2]_2$  [18] (0.95 g, 5.6 mmol) in THF (40 mL) wurde bei  $-78^\circ C$  tropfenweise zu einer Suspension von *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] [19] (2.70 g, 5.6 mmol) im gleichen Lösungsmittel (40 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei dieser Temperatur 3 h gerührt und anschließend innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte gelbes, mikrokristallines **6a** isoliert und durch Vakumsublimation ( $80^\circ C$ , 10 mmHg) gereinigt werden. Ausbeute 0.60 g (42%); Schmp.  $130^\circ C$  [13]. **6b** wurde in analoger Weise aus  $Li_2[C_5H_3MeCH_2]_2$  und *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] hergestellt [10] und durch Vakuumdestillation (Sdp.  $80^\circ C$ , 10 mmHg) als gelbes Öl in 42 % Ausbeute isoliert [15].

**7b:** In einer abgeschmolzenen, evakuierten Glasampulle wurde **6b** (0.61 g, 2.1 mmol) 4 h auf ca.  $220^\circ C$  erhitzt. Im Verlauf der Thermolyse wurde das Reaktionsgemisch zusehends viskoser und erstarnte bisweilen. Nach Extraktion mit THF und Fällung mit Methanol erhält man weißes, faseriges Poly(ruthenocenylethylen) **7b**. Ausbeute 0.61 g (100%) [16].

Eingegangen am 21. Oktober,  
veränderte Fassung am 7. Dezember 1993 [Z 6438]

- [1] Beispiele: S. J. Davies, B. F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187; H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *ibid.* **1991**, 188; M. E. Wright, M. S. Sigman, *Macromolecules* **1992**, 25, 6055; N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1980**, 41, 149; E. W. Neuse, L. Bednarik, *Macromolecules* **1979**, 12, 187; P. Bergerat, J. Blumel, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudecek, O. Kahn, F. H. Köhler, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1258; M. Peuckert, T. Vaahs, M. Bruck, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 398; J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, London, **1985**.
- [2] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [3] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12, 823.
- [4] B. Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 523; D. A. Foucher, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, R. Ziembinski, R. Jaeger, J. Massey, G. J. Vaneso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, 26, 2878; I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, 3, 185, zit. Lit.; D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, 14, 63.
- [5] D. A. Foucher, C. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1709.
- [6] Weitere Beispiele zur Bildung metallorganischer Polymere aus Metallacyclen: H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 493; H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1926.
- [7] H. Stoeckli, Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 91; D. Seyerth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275; I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Reitting, A. J. Willis, *ibid.* **1983**, 2, 128.
- [8] Die Spannungsenergie von 1 wurde zu  $80\text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt, siehe Lit. [2].
- [9] M. Burke Laing, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 373.
- [10] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7035.
- [11] Beispiele: U. T. Mueller Westerhoff, A. L. Rheingold, G. F. Swiegers, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1352, zit. Lit.; N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, 23, 1.
- [12] Ausgehend von Ruthenocen konnten einige [3]- und [4]Ruthenocenophane in mehreren Stufen, darunter eine Monosubstitution mit anschließendem Ringschluß, synthetisiert werden: S. Kamiyama, T. M. Suzuki, T. Kimura, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 909. Die auf diesem Wege dargestellten  $[\eta]$ Ruthenocenophane  $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_x(\text{CH}_2)]_n$  ( $x = 3, 4$ ) wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Ihre Cp-Liganden sind um  $14.8(2)^\circ$  ( $x = 3$ ) und  $1.7(2)^\circ$  ( $x = 4$ ) gegeneinander geneigt. S. Ohba, Y. Saito, S. Kamiyama, A. Kasahara, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 53.
- [13] **6a:**  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.97$  ( $t$ , 4 H; Cp), 4.59 ( $t$ , 4 H; Cp), 2.57 ( $s$ , 4 H;  $CH_2CH_2$ ),  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 93.6$  (*ipso*-C, Cp), 73.8, 72.9 ( $\alpha$ - und  $\beta$ -C, Cp), 34.8 ( $CH_2$ ); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 258 (75) [ $M^+$ ], in guter Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung.

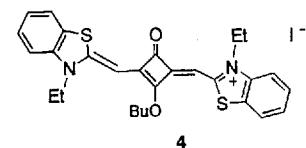
- [14] Strukturanalyse:  $a = 6.3506(7)$ ,  $b = 20.7898(14)$ ,  $c = 7.6333(5)$  Å,  $\beta = 113.477(6)^\circ$ ,  $V = 924.37(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.85$  g cm<sup>-3</sup>,  $P2_1/c$  (Nr. 14); Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.15 \times 0.13$  mm<sup>3</sup>;  $T = 298$  K; Meßbereich  $4 < 2\theta < 54^\circ$ ; 1998 unabhängige Reflexe, 1581 beobachtet mit  $F > 6.0\sigma(F)$ , 124 verfeinerte Parameter,  $R = 0.025$ ,  $R_w = 0.052$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] **6b:** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.6\text{--}5.0$  (br m, 3H; Cp), 4.3–4.5 (br m, 3H; Cp), 2.3–2.8 (s, 4H; CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.8–2.2 (s, 6H; Me); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 89.5$ , 95.3 (*ipso*-C, Cp), 71.0–76.7 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -C, Cp), 32.2–35.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.0–16.1 (Me). Wegen der verschiedenen Isomere von **6b** erschien in den angegebenen Bereichen mehrere Signale. MS (EI; 70 eV):  $m/z$  (%): 286 (100) [M<sup>+</sup>], in guter Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung.
- [16] **7b:** <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 4.3\text{--}4.6$  (br, 6H; Cp), 2.4–2.6 (br, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.8–2.0 (br, 6H; Me); <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 85.5\text{--}92.2$  (*ipso*-C, Cp), 74.2–78.8 ( $\alpha$ ,  $\beta$ -C, Cp), 30.4–32.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 12.7–14.9 (Me). Wegen der verschiedenen Isomere von **7b** erschien in den angegebenen Bereichen zahlreiche Signale. GPC-Daten (siehe Text) wurden in THF gemessen und sind Näherungswerte, da relativ zu Polystyrol geeicht wurde. Die bimodale Molekulargewichtsverteilung legt nahe, daß der Polymerisationsreaktion zwei verschiedene Mechanismen zugrunde liegen könnten. Dies wird zur Zeit weiter untersucht.
- [17] Die Konzentration der Polymere in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> betrug  $1 \times 10^{-3}$  M mit 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] als Leitelektrolyt. Gemessen wurde gegen Ferrocen/Ferrocenium ( $E = 0$  V). Weitere Einzelheiten siehe Lit. [5].
- [18] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, 27, 4343; S. Collins, Y. Hong, N. J. Taylor, *Organometallics* **1990**, 9, 2695.
- [19] A. Mercer, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2480.



Schema 1. Synthese der cationischen Squarylium-Farbstoffe **1a**–**1c** sowie des BPh<sub>4</sub>-Salzes **3a**.

Squarylium-Farbstoffe sind für potentielle Anwendungen in xerographischen Photorezeptoren<sup>[11]</sup>, optischen Aufzeichnungsmedien<sup>[2]</sup> und organischen Solarzellen<sup>[3]</sup> interessant, weil sie photoleitfähig sind sowie scharf und intensiv im sichtbaren (VIS) und im nahen IR-Bereich (NIR) absorbieren<sup>[4]</sup>. Im allgemeinen handelt es sich bei Squarylium-Farbstoffen um 1,3- oder 1,2-disubstituierte Quadratsäurederivate<sup>[5]</sup>. Wir haben nun neuartige kationische Squarylium-Farbstoffe **1** hergestellt, deren ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Quadratsäureeinheiten stabilisiert wird.

Das *n*-Butylderivat **1a**<sup>[6]</sup> wurde in 43 % Ausbeute durch Kondensation von *N*-Butyl-2-methylbenzothiazoliumiodid und Quadratsäure ohne Zusatz eines Basenkatalysators wie Chinolin in siedendem Butanol/Benzol erhalten. Weitere Alkylderivate, **1b** und **1c**, wurden analog aus den entsprechenden Benzothiazoliumiodiden synthetisiert. In dieser Reaktion wurde der übliche Squarylium-Farbstoff **2** als Nebenprodukt erhalten (<10 % Ausbeute). In ähnlichen Reaktionen gab das 2-Methylchinolinium-Salz mit Quadratsäure einen kationischen Squarylium-Farbstoff ( $\lambda_{\text{max}}$  856 nm), das 2-Methylindolinium-Salz den üblichen Squarylium-Farbstoff. **1a** wurde mit einem Äquivalent Natriumtetraphenylborat in Methanol (60 °C, 1 h) zum Tetra-



phenylborat-Salz **3a** umgesetzt. Die Reaktion von *N*-Ethyl-2-methylbenzothiazoliumiodid mit Quadratsäure in Gegenwart von Chinolin wurde nochmals untersucht, wobei als tiefroter Squarylium-Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum im NIR-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}}$  796 nm) **1c** und nicht die vorgeschlagene Verbindung **4**<sup>[7]</sup> erhalten wurde.

Bei der Synthese von Squarylium-Farbstoffen wird üblicherweise mit einem Überschuß Chinolin *in situ* das Enamin 2-Methylenbenzothiazol gebildet. Unter diesen Bedingungen wird hauptsächlich der übliche Squarylium-Farbstoff **2** und eine kleine Menge (<10 % Ausbeute) des kationischen Farbstoffs **1** erst nach einer Reaktionszeit von 20 h erhalten. Ohne Chinolin wird **1** bereits in den ersten Minuten der Reaktion als Hauptprodukt gebildet (Abb. 1, VIS/NIR). Im ersten Schritt liefert die Reaktion von Benzothiazoliumiodid mit Quadratsäure ein Gemisch aus Zwischenstufe **A** und dem Farbstoff **2**. Ohne den Zusatz einer Base greift das durch Protonierung von **A** gebildete Carbenium-Ion **B** **2** elektrophil an und gibt nach Dehydratisierung **1** (Schema 1).

Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 2)<sup>[8]</sup> zeigt eine nahezu planare Polymethinstruktur, die dem Chromophor in **1**

## Synthese und Struktur neuer kationischer Squarylium-Farbstoffe

Hiroyuki Nakazumi\*, Kazuki Natsukawa, Kazuhisa Nakai und Kakuzo Isagawa

Squarylium-Farbstoffe sind für potentielle Anwendungen in xerographischen Photorezeptoren<sup>[11]</sup>, optischen Aufzeichnungsmedien<sup>[2]</sup> und organischen Solarzellen<sup>[3]</sup> interessant, weil sie photoleitfähig sind sowie scharf und intensiv im sichtbaren (VIS) und im nahen IR-Bereich (NIR) absorbieren<sup>[4]</sup>. Im allgemeinen handelt es sich bei Squarylium-Farbstoffen um 1,3- oder 1,2-disubstituierte Quadratsäurederivate<sup>[5]</sup>. Wir haben nun neuartige kationische Squarylium-Farbstoffe **1** hergestellt, deren ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Quadratsäureeinheiten stabilisiert wird.

Das *n*-Butylderivat **1a**<sup>[6]</sup> wurde in 43 % Ausbeute durch Kondensation von *N*-Butyl-2-methylbenzothiazoliumiodid und Quadratsäure ohne Zusatz eines Basenkatalysators wie Chinolin in siedendem Butanol/Benzol erhalten. Weitere Alkylderivate, **1b** und **1c**, wurden analog aus den entsprechenden Benzothiazoliumiodiden synthetisiert. In dieser Reaktion wurde der übliche Squarylium-Farbstoff **2** als Nebenprodukt erhalten (<10 % Ausbeute). In ähnlichen Reaktionen gab das 2-Methylchinolinium-Salz mit Quadratsäure einen kationischen Squarylium-Farbstoff ( $\lambda_{\text{max}}$  856 nm), das 2-Methylindolinium-Salz den üblichen Squarylium-Farbstoff. **1a** wurde mit einem Äquivalent Natriumtetraphenylborat in Methanol (60 °C, 1 h) zum Tetra-

[\*] Prof. Dr. H. Nakazumi, K. Nakai, K. Isagawa  
Department of Applied Material Science, College of Engineering  
University of Osaka Prefecture  
1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 593 (Japan)  
Telefax: Int. +722/59-3340  
K. Natsukawa  
Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute