

$^2J(\text{C},\text{H}) = 11.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{NCH} =$ ), 51.13 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 33.35 (q,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 124.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{CMe}_3$ ).

[7] Röntgenstrukturanalyse von **3b**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{Li}_2\text{Lu}$ ,  $M = 707.08 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallgröße  $0.40 \times 0.40 \times 0.38 \text{ mm}^3$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 1063.1(2)$ ,  $b = 1202.8(2)$ ,  $c = 1422.4(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 81.40(3)$ ,  $\beta = 83.06(3)$ ,  $\gamma = 81.07(3)^\circ$ ,  $V = 1767.7(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 183(2) \text{ K}$ ,  $\mu = 2.895 \text{ mm}^{-1}$ , Meßbereich  $2.59 < \theta < 25.97^\circ$ , 7260 gemessene Reflexe, 6915 symmetriuneabh ngige Reflexe, davon 6906 beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ ), 343 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0430$ ,  $wR_2 = 0.0874$ . – Röntgenstrukturanalyse von **3d**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Li}_2\text{Sm}$ ,  $M = 867.08 \text{ g mol}^{-1}$ , Kristallgr  e  $0.50 \times 0.45 \times 0.45 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 1649.4(2)$ ,  $b = 1270.9(2)$ ,  $c = 2238.4(4) \text{ pm}$ ,  $\beta = 108.67(1)^\circ$ ,  $V = 4445(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.296 \text{ g cm}^{-3}$ , Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.071 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator,  $T = 193 \text{ K}$ , Meßbereich  $6.2 < 2\theta < 52.7^\circ$ , 4503 symmetriuneabh ngige Reflexe, 3406 beobachtete Reflexe ( $|F_0| > 4\sigma|F_0|$ ),  $R_1 = 0.0485$ ,  $wR_2 = 0.1127$ . Für das fehlgeordnete C-Atom C61 wurden die beiden Splitpositionen C611 (Besetzungs faktor 0.8, anisotrop) und C612 (Besetzungs faktor 0.2, isotrop) berechnet. Alle H-Atome außer H2 und H3 wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit gemeinsamem Auslenkungsparameter verfeinert. H2 und H3 wurden frei verfeinert. Strukturdarstellungen mit SCHAKAL 92 (E. Keller, Universität Freiburg, 1992). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58697 angefordert werden.

[8] J. Scholz, B. Richter, R. Goddard, C. Kr  ger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 57–61.

[9] a) Als oberer Grenzwert für eine Li-C-Wechselwirkung wird ein Abstand von  $2.50 \text{ \AA}$  diskutiert: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549; b) Die Ln-(C=C)-Abstände in **3b** und **3d** sind mit den durchschnittlichen Ln-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-Abständen von Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ln<sup>III</sup>-Komplexen vergleichbar (Sm: 2.68(1)–2.80(1) \AA; Lu: 2.63(2)–2.66(2) \AA [10]).

[10] W. J. Evans, S. E. Forster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 79–94. Während in den [Cp<sub>2</sub><sup>+</sup>Ln( $\mu$ -X)<sub>2</sub>ML<sub>2</sub>]-Komplexen die X-Ln-X'-Ebenen nahezu senkrecht auf den Cp<sup>+</sup>-Ln-Cp<sup>+</sup>-Ebenen stehen, ist in **3d** durch die engen Li<sub>1</sub>-Cl1- bzw. Li1a-Cl1a-Kontakte die Cl1-Sm-Cl1a-Ebene nur um  $55^\circ$  gegen  er der Zentrum(1)-Ln-Zentrum(1)'-Ebene herausgedreht.

[11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1980.

[12] Aus sterischen Gründen nur dreifach koordiniert ist Li ebenfalls in: a)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}]_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ : M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; b)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}]_2 \cdot 2\text{THF}$ : L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Punk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 133; c) P. G. Willard, M. A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9671–9673.

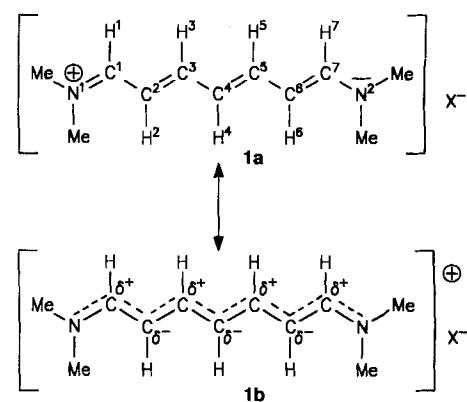
[13] a) J. Scholz, M. Dlikan, D. Str  hl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279–2285; b) R. Goddard, C. Kr  ger, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 519–528; c) siehe auch [4b, c].

[14] **4**: orangegelbe Kristalle; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 20 °C):  $\delta = 5.94$  (s, 5H; Cp), 5.52 (s, 2H; NCH=), 5.50 (s, 5H; Cp), 1.26 (s, 18H; CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 20 °C):  $\delta = 108.74$  (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 107.6 Hz; Cp), 107.86 (dd, <sup>1</sup>J(C,H) = 161.7 Hz, <sup>2</sup>J(C,H) = 9.7 Hz; NCH=), 101.64 (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 169.9 Hz; Cp), 58.00 (s; CMe<sub>3</sub>), 32.12 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 125.0 Hz; CMe<sub>3</sub>). – **5**: bla  gelbe Kristalle; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 20 °C):  $\delta = 6.36$  (s, 5H; Cp), 5.87 (s, 2H; NCH=), 1.24 (s, 18H; CMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 20 °C):  $\delta = 111.54$  (d, <sup>1</sup>J(C,H) = 172.0 Hz; Cp), 105.31 (dd, <sup>1</sup>J(C,H) = 168.7 Hz, <sup>2</sup>J(C,H) = 10.2 Hz; NCH=), 59.46 (s; CMe<sub>3</sub>), 31.56 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 125.4 Hz; CMe<sub>3</sub>).

## Deformation von Polymethinstrukturen durch intermolekulare Wechselwirkungen\*\*

Lars D  hne\* und Günther Reck

Intermolekulare Wechselwirkungen in Polymethinfarbstoffen haben im Zusammenhang mit nichtlinearen optischen Prozessen<sup>[1]</sup>, Energietransfer<sup>[2]</sup> und der Sonnenenergiekonversion<sup>[3]</sup> in den letzten Jahren großes Interesse auf sich gezogen. Symmetrische Polymethinfarbstoffe zeichnen sich durch eine maximale Delokalisierung und damit eine hohe Polarisierbarkeit des linearen  $\pi$ -Elektronensystems aus (Schema 1, mesomere Grenzstruktur **1b**). Die formalen Einfach- und Doppelbindungen der Grenzstruktur **1a** sind gleich lang, wohingegen die  $\pi$ -Elektronendichte an den C-Atomen der Kette alterniert<sup>[4]</sup>. Die Polarisierung des  $\pi$ -Elektronensystems in Richtung der Grenzstruktur **1a** durch intermolekulare Wechselwirkungen sollte daher mit asymmetrisch zur Kette angeordneten Anionen leicht möglich sein<sup>[5]</sup>.



Schema 1. Strukturmodelle der 1,7-Bis(dimethylamino)heptamethiniumsalze **1-X**.

Für das 1,7-Bis(dimethylamino)heptamethinium-Ion BDH<sup>+</sup> **1** wurde auf der Basis von Coulomb-Wechselwirkungen eine Bindungslängenalternanz von 6 pm berechnet, wenn das Anion 400 pm von einem der beiden terminalen Stickstoffatome entfernt ist<sup>[5]</sup>. Die Bindungslängenalternanz wird als Differenz zwischen den Einfach- und Doppelbindungsl  ngen definiert [Gl. (a)] und kann bei lokalisierten Bindungen einen Maximalwert von 10.5 pm erreichen.

$$\text{Bindungslängenalternanz} = (\text{N1/C1} + \text{C2/C3} + \text{C4/C5} + \text{C6/C7} - \text{C1/C2} - \text{C3/C4} - \text{C5/C6} - \text{C7/N2})/4 \quad (a)$$

N/C = Länge der Bindungen

In Lösung sind die Bindungslängen in der Polymethinkette von **1** symmetrisch bezüglich des C4-Atoms angeordnet und werden vom Gegenion nicht beeinflusst<sup>[6]</sup>. Im Gegensatz zu rein anorganischen Anionen<sup>[7]</sup> bilden Tetraarylborat-Ionen mit Bis(indolinenyl)trimethinium-Ionen in w  biger Lösung Kontaktionenpaare<sup>[8]</sup>, die bei elektronischer Anregung Elektronentransferreaktionen eingehen<sup>[9]</sup>. Bei entsprechender Größe der Arylreste

[\*] Dr. L. Dähne  
Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-6612

Dr. G. Reck  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

(4-(1-Triptycyl)phenyl-) entsteht ein neuer Typ von Ionenpaaren, der als durchdrungenes Ionenpaar beschrieben wurde<sup>[10]</sup>.

Wir haben die Wechselwirkungen des  $\text{BPh}_4^-$ -Ions mit dem als Modellverbindung für Cyaninfarbstoffe dienenden  $\text{BDH}^+ \text{1}$  näher untersucht.  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an **1-BPh<sub>4</sub>** zeigen, daß im Unterschied zu anderen  $\text{BDH}^+$ -Salzen die Signale der Methin-H-Atome zu hohem Feld verschoben sind (Tabelle 1). Die vicinalen Kopplungskonstanten bleiben jedoch konstant.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von  $\text{BDH}^+ \text{X}^-$  (1-X), gemessen in Aceton bei 500 MHz.

	1/7-H	2/6-H	3/5-H	4-H	N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>
1-ClO <sub>4</sub>	7.706	5.874	7.390	6.256	3.166	3.362
1-BF <sub>4</sub>	7.702	5.874	7.390	6.256	3.166	3.362
1-BPh <sub>4</sub>	7.514	5.815	7.279	6.224	3.089	3.262
Differenz	0.188	0.059	0.111	0.032	0.077	0.100
	(0.192)					

Die Hochfeldverschiebung der Signale von **1** ist auf den Ringstromeffekt der dicht benachbarten Phenylringe der mit dem Kation assoziierten  $\text{BPh}_4^-$ -Ionen zurückzuführen. Die stärkere Beeinflussung der H1/H7- und H3/H5-Atome weist auf eine Fixierung der Anionen auf der Seite der positivierten Methin-C-Atome hin (Schema 1). Diese Assoziation verändert im Mittel jedoch nicht die Struktur der Polymethinkette, da die Bindungsordnungen und die Symmetrie von **1** erhalten bleiben.

Bei einer Kation-Anion-Assoziation sollte sich die Lichtabsorption der Salze von **1** in Abhängigkeit vom Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels unterscheiden (Tabelle 2). In Wasser

Tabelle 2. UV/Vis-Daten von **1-BPh<sub>4</sub>** und **1-ClO<sub>4</sub>** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität [a].

Solvans	$\varepsilon_0$	<b>1-BPh<sub>4</sub></b>		<b>1-ClO<sub>4</sub></b>		
		$\lambda_{\max}$	$\varepsilon$	$\omega_{1/2}$	$\lambda_{\max}$	
H <sub>2</sub> O	80.0	507/583	[b]	[b]	507.0	187 500
MeOH	32.7	508.8	181 210	1324	507.2	188 300
Aceton	20.7	510.4	178 680	1360	510.4	179 200
CHCl <sub>3</sub>	4.8	515.2	149 500	1370	511.4	156 200
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.3	514.8	130 200	1446	508.4	117 500
						1608

[a]  $\lambda_{\max}$  in nm,  $\varepsilon$  in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , Halbwertsbreite  $\omega_{1/2}$  in  $\text{cm}^{-1}$ . [b] Ionenpaare.

tritt bei **1-BPh<sub>4</sub>** die bereits bei anderen Cyaninfarbstoffen beobachtete<sup>[8]</sup> Ionenpaarbildung auf. Die  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbande der Ionenpaare ist mit  $2650 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich stärker rotverschoben als die bei den bisher untersuchten Bis(indoleninyl)trimethin-cyaninfarbstoffen ( $1196 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>. In organischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wird die Lichtabsorption des Farbstoffs vom Anion nicht beeinflußt; die Ionen liegen vollständig dissoziiert vor. Bei der gegenüber den NMR-Messungen wesentlich geringeren Konzentration sind auch in Aceton offensichtlich noch keine Assoziate vorhanden. In Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante hängt die Übergangsentnergie dagegen vom Anion ab und ist bei **1-BPh<sub>4</sub>** geringfügig niedriger als bei **1-ClO<sub>4</sub>**. Bei beiden Salzen tritt eine Verbreiterung der langwelligen UV/Vis-Absorptionsbande auf.

Auch im Festkörper beeinflußt das  $\text{BPh}_4^-$ -Ion das Farbstoff-Kation deutlich. Bereits der gegenüber anderen  $\text{BDH}^+$ -Salzen ( $162$ – $178^\circ\text{C}$ ) erhöhte Schmelzpunkt von **1-BPh<sub>4</sub>** ( $197^\circ\text{C}$ ), die geringe Löslichkeit in Wasser sowie Veränderungen im IR-Spektrum (KBr) weisen darauf hin.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **1-BPh<sub>4</sub>** zeigen<sup>[14]</sup>, daß in diesen Kristallen die Bindungslängen der Polymethinkette alternieren (Tabelle 3). Die Berechnung der Bindungslängenalternanz [Gl. (a)] ergibt einen Wert von  $1.22 \text{ pm}$ <sup>[15]</sup> was einer Verschiebung der symmetrischen mesomeren Grenzstruktur **1b** in Richtung der Grenzstruktur **1a** um 12% entspricht.

Tabelle 3. Bindungslängen in der Methinkette von **1-BPh<sub>4</sub>**.

Bindung	Länge/pm	Bindung	Länge/pm
N1-C1	131.4 (kurz)	C4-C5	137.4 (kurz)
C1-C2	138.5 (lang)	C5-C6	138.6 (lang)
C2-C3	137.6 (kurz)	C6-C7	136.7 (kurz)
C2-C4	139.0 (lang)	N2-C7	131.9 (lang)

In den bisher untersuchten **1-X**-Kristallen<sup>[7]</sup> ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) tritt die Bindungslängenalternanz von **1b** nicht auf. Um die Ursache dieser Diskrepanz zu ermitteln, wurde die molekulare Umgebung der Polymethinkette der **1-X**-Salze auf der Basis von Strukturdaten untersucht<sup>[7]</sup>. Im Chlorid- und Perchloratsalz sind die Anionen symmetrisch in bezug auf die Polymethinkette angeordnet. Daher kann eine Polarisierung des  $\pi$ -Elektronensystems nicht auftreten. Dagegen liegt sowohl beim Tetrafluoroborat- als auch beim Tetraphenylboratsalz von **1** eine unsymmetrische Orientierung der Anionen bezüglich des Kations vor.

Die Asymmetrie der von den Anionen auf das  $\pi$ -Elektronensystem des Farbstoffs ausgeübten Coulomb-Kräfte wurde abgeschätzt, indem die Heptamethinkette als ein von Stickstoffatomen begrenzter stabförmiger Dipol und die Anionen als Punktladung angenommen wurden. Unter Berücksichtigung aller im Abstand von  $1000 \text{ pm}$  befindlichen Anionen beträgt der relative Unterschied der auf die Enden des Dipols wirkenden Kräfte im Falle der beiden unterschiedlichen Moleküllagen im **1-BF<sub>4</sub>**-Kristall  $\Delta F_{\text{Coul}} = 4.9 \times 10^{-11} \text{ N}$  bzw.  $14.8 \times 10^{-11} \text{ N}$  und bei **1-BPh<sub>4</sub>**  $\Delta F_{\text{Coul}} = 1.6 \times 10^{-11} \text{ N}$ .

Trotz der deutlich höheren Asymmetrie des wirkenden Kraftfelds bei **1-BF<sub>4</sub>** tritt die Polarisierung des  $\pi$ -Elektronensystems nicht auf. Demzufolge können Coulomb-Kräfte zwischen Anion und Kation nicht die entscheidende Ursache der Elektronenpolarisierung sein. Das  $\text{BPh}_4^-$ -Ion bildet mit elektronenreichen Metallkomplexfragmenten als  $\pi$ -Ligand  $\eta^6$ -Arenkomplexe<sup>[11]</sup>. Auch die bekannte Assoziation zwischen ungeladenen Merocyaninfarbstoffen und Benzol beruht auf Wechselwirkungen zwischen deren  $\pi$ -Elektronensystemen<sup>[12]</sup>.

In Abbildung 1 sind die in der Nähe der Polymethinkette befindlichen Phenylringe der  $\text{BPh}_4^-$ -Ionen dargestellt. An der linken Molekülhälfte ist der Einfluß der Anionen durch die größere Zahl

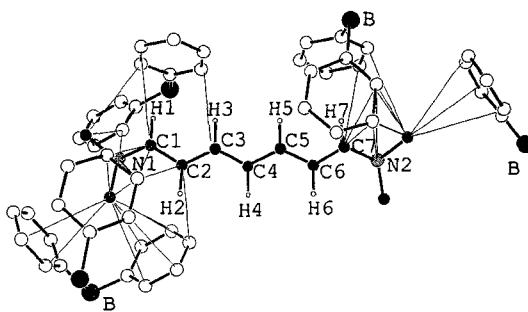


Abb. 1. Volumensegment im Kristall von **1-BPh<sub>4</sub>** (Phenylringe, deren Kohlenstoffatome weiter als  $400 \text{ pm}$  von der Methinkette entfernt liegen, wurden zur Vereinfachung weggelassen; dünne Linien kennzeichnen intermolekulare Abstände kleiner  $380 \text{ pm}$ ).

und den geringeren Abstand der Phenylringe sichtbar höher. Die durch die elektronenreichen Phenylringe verursachte Polarisierung des  $\pi$ -Elektronensystems führt zu einer Positivierung dieser Seite und damit zu der Deformation der Molekülstruktur. Umgekehrt ist auch die Polarisierung des Anions wahrscheinlich, wodurch die dem Kation 1 nahen Phenylringe eine deutlich höhere Elektronendichte aufweisen sollten. Wir nehmen daher an, daß Induktionskräfte zwischen den leicht polarisierbaren  $\pi$ -Elektronensystemen des Kations und Anions bei der Verzerrung der Polymethinstruktur dominieren.

Die Deformation der Polymethinkette wäre auch als Folge einer Farbstoffaggregation denkbar, die in anderen Kristallen von 1 mit Kation-Kation-Abständen von nur 348 pm nachgewiesen wurde<sup>[7]</sup>. Bei 1-BPh<sub>4</sub> liegen die Farbstoff-Kationen jedoch als Dimere vor (Abb. 2). Der vergleichsweise große Abstand von 471 pm zwischen den Molekülebenen sowie die einander zugewandten positivierten Enden der Methinkette schließen eine gegenseitige Polarisierung der Polymethinketten aus.

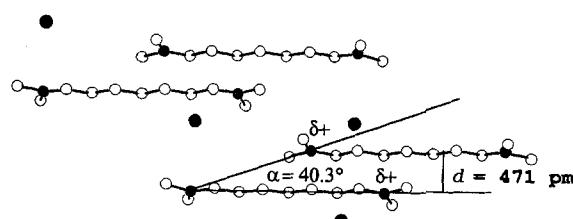


Abb. 2. Struktur der Polymethindimere im Kristall.

Die bathochrom verschobene UV/Vis-Absorptionsbande der Ionenpaare in wässriger Lösung lässt sich nicht mit der gefundenen Verzerrung des  $\pi$ -Elektronensystems erklären, da eine Störung des symmetrischen Polymethinsystems die optische Übergangsentfernung hypsochrom verschieben sollte. Wie bereits bei den Bis(indolinenyl)trimethincyanin-BPh<sub>4</sub>-Komplexen aus optischen Daten geschlossen wurde<sup>[8]</sup>, sollten die Ionenpaare als Dimere vorliegen. Dieses Modell wird durch die Struktur im Kristall in ausgezeichneter Weise bestätigt (Abb. 2). Der zwischen den Farbstoff-Kationen vorliegende Versetzungswinkel  $\alpha = 40.3^\circ$  führt in Übereinstimmung mit der Excitonentheorie von Kasha et al.<sup>[13]</sup> zu der beobachteten bathochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande.

Eine Berechnung des Ringstromeffekts auf der Basis der Festkörperstruktur ergibt qualitativ ähnliche Abstufungen der Hochfeldverschiebung der Methinprotonen wie die <sup>1</sup>H-NMR-Messung in Aceton (siehe Tabelle 1). Die berechneten Werte sind jedoch 2–3mal größer und spiegeln nicht die in Lösung gefundene Symmetrie wider. Im Gegensatz zur wässrigen Lösung sind die Anionen in organischen Lösungsmitteln durch die fehlenden hydrophoben Kräfte schwächer assoziiert, so daß fluktuiierende Anionenbewegungen die NMR-Signale mitteln und die optische Absorptionsbande verbreitern.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß ein erster experimenteller Nachweis der Deformation eines symmetrischen Polymethinsystems durch intermolekulare Wechselwirkungen gelang. Die entscheidenden Ursachen sind jedoch nicht, wie zunächst angenommen, Coulomb-Beziehungen zwischen Anionen und Kation oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kationen, sondern die Induktion von Ladungsverschiebungen in den leicht polarisierbaren  $\pi$ -Elektronensystemen des Anions und Kations durch elektrostatische Wechselwirkungen. Alle Polymethinfarbstoffe haben als entscheidendes Strukturelement ein ähnli-

ches  $\pi$ -Elektronensystem wie die untersuchte Modellverbindung. Es ist daher anzunehmen, daß bei entsprechender Anordnung von Tetraarylborat-Anionen im Festkörper auch bei anderen Polymethinfarbstoffen eine Polarisierung auftritt, die bei kleineren  $\pi$ -Elektronensystemen (Tri-, Pentamethinen) und bei abschirmenden Endgruppen (z.B. Indolinenyl-) jedoch weniger ausgeprägt sein sollte.

### Experimentelles

1-BPh<sub>4</sub>: Zu einer Lösung von 1-Cl (1.43 g, 5.00 mmol) in 50 mL Methanol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von NaBPh<sub>4</sub> (2.32 g, 7.00 mmol) in 400 mL Wasser getropft. Das in Wasser wenig lösliche Produkt wird abgesaugt, mehrfach gewaschen und aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert. Es wurden 2.30 g (92%) rote prismatische Kristalle erhalten. Schmp. 196–197°C; CHN-Analyse korrekt; MS (FAB<sup>+</sup>): *m/z* 179 (23) [M<sup>+</sup>]; (FAB<sup>+</sup>): *m/z* 318, 319, 320 (5, 14, 4) [M<sup>+</sup>]; UV/Vis-Daten wurden durch Verdünnen einer Stammlösung in Aceton erhalten. Daher enthält jedes angegebene Lösungsmittel 0.1 Vol.-% Aceton.

Eingegangen am 17. September 1994 [Z 7326]

**Stichworte:** Elektronenpolarisierung · Farbstoffe · Ionenpaare · Polymethine

- [1] S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *217*, 77–80.
- [2] S. De Boer, K. J. Kink, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 99–106.
- [3] A. J. McEvoy, M. Grätzel, *Sol. Energy Mater.* **1994**, *32*, 221–227.
- [4] S. Dähne, *Chimia* **1991**, *45*, 288–294.
- [5] C. B. Gorman, S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 11297–11301.
- [6] J. Dale, R. G. Lichtenthaler, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1979**, *33*, 141–147.
- [7] P. Groth, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1987**, *41*, 547–552; L. Dähne, W. Grahn, P. G. Jones, A. Chrapkowsky, *Z. Kristallogr.* **1993**, *209*, 514–516; L. Dähne, G. Reck, *ibid.* **1995**, *210*, 40–43.
- [8] B. Armitage, J. Rettner, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10786–10790.
- [9] G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 793–794.
- [10] G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742–743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 731–732.
- [11] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1206–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1181–1182.
- [12] R. Radeglia, S. Dähne, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 745–750.
- [13] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722.
- [14] Kristallstrukturanalyse von BDH<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>: Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 903.8(2)$ ,  $b = 1169.3(3)$ ,  $c = 1491.4(3)$  pm,  $\alpha = 73.60(2)$ ,  $\beta = 85.03(2)$ ,  $\gamma = 81.35(2)^\circ$ ;  $V = 1493.3(5) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$  g cm<sup>-3</sup>; Mo<sub>K<sub>α</sub></sub>-Strahlung ( $\lambda = 71.07$  pm);  $\mu = 0.059$  mm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 536$ ;  $T = 293 \pm 1$  K; Kristallabmessungen:  $0.5 \times 0.4 \times 0.35$  mm<sup>3</sup>;  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ; CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius); 5884 unabhängige Reflexe, 5442 Reflexe mit  $I_0 > 1/\sigma(I)$  wurden verwendet;  $hkl$ -Bereiche:  $h = 0\text{--}11$ ,  $k = -13\text{--}14$ ,  $l = -18\text{--}18$ ; Strukturlösung: Direkte Methoden (MULTAN 82); Verfeinerung: 500 Parameter, Vollmatrix, Reitermodell; kleinste Fehlerquadrate gegen  $F$ ;  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.075$ ; Restelektronendichte  $300\text{--}500$  e nm<sup>-3</sup>; anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome, H-Atome wurden gefunden; Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401228 angefordert werden.
- [15] Kürzlich wurde die Kristallstruktur von 1-BPh<sub>4</sub> und die Bindungslängenalteranz (1.18 pm) von U. Schilde (Universität Potsdam) verifiziert.