

(HMQC):  $\delta = 157.8$  (CH=N), 155.7, 154.2, 145.3, 135.2, 133.9 (ArC), 130.3, 128.3, 122.5, 121.5 (ArCH), 72.3, 72.2, 70.2, 69.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 66.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34.5 (ArCH<sub>2</sub>Ar), 15.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); FAB-HR-MS (mNBA-Matrix):  $m/z$ : 1681.8746 [ $M^+ + H$ ]; ber. für C<sub>104</sub>H<sub>121</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>: 1681.8777.

Eingegangen am 27. November 1995 [Z8595]

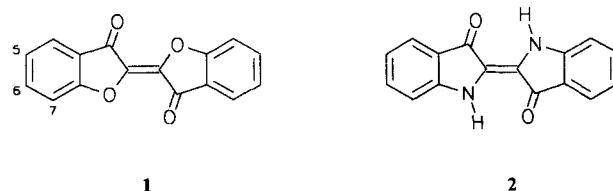
**Stichworte:** Calixarene · Silberverbindungen

- [1] C. D. Gutsche in *Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989; J. Vicens, V. Böhmer, *Calixarenes, a Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer, Dordrecht, 1990; V. Böhmer, *Angew. Chem.* 1995, 107, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 713.
- [2] a) J.-D. van Loon, D. Kraft, M. J. J. Ankoné, W. Verboom, S. Harkema, W. Vogt, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 5176; b) D. Kraft, J.-D. van Loon, M. Owens, W. Verboom, W. Vogt, M. A. McKerver, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 4941; c) G. Ulrich, R. Ziessel, *ibid.* 1994, 35, 6299; d) Z.-L. Zhong, Y.-Y. Chen, X.-R. Lu, *ibid.* 1995, 36, 6735; e) R. Milbradt, J. Weiss, *ibid.* 1995, 36, 2999; f) F. Ohseto, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1995, 1103.
- [3] a) V. Böhmer, H. Goldman, W. Vogt, J. Vicens, Z. Asfari, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 1391; b) A. Arduini, G. Manfredi, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 936; c) K. Araki, K. Sisido, K. Hiseichi, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 8297; d) A. Arduini, S. Fanni, G. Manfredi, A. Pochini, R. Ungaro, A. R. Sicuri, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 1448.
- [4] a) W. Wasikiewicz, G. Rokichi, J. Kielkiewicz, V. Böhmer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 214; b) P. D. Beer, P. A. Gale, D. Hesk, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 767.
- [5] a) Z. Asfari, R. Abidi, F. Arnaud, J. Vicens, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1992, 13, 163; b) Z. Asfari, J. Weiss, S. Pappalardo, J. Vicens, *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 585; c) Z. Asfari, S. Wenger, J. Vicens, *ibid.* 1995, 67, 1037.
- [6] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2375.
- [7] C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. Hylan, L. J. Bauer, *Tetrahedron* 1983, 39, 409.
- [8] C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sánchez, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 3372.
- [9] W. Verboom, S. Datta, Z. Asfari, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 5394.
- [10] Übereinstimmend hiermit zeigt das Spektrum von **5** mit *partial-cone*-Konformation für die Protonen der Methylenbrücken in *syn*-Orientierung ein AX-System ( $\delta = 4.21, 3.0$ ) und das für die Protonen der Methylenbrücken in *anti*-Orientierung (HMQC) ein AB-System ( $\delta = 3.62, 3.72$ ). Die entsprechenden <sup>13</sup>C-Signale treten bei  $\delta = 30.4$  bzw. 34.2 auf.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **8**: C<sub>104</sub>H<sub>120</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>,  $M_r = 1682.1$ , monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $a = 27.029(6)$ ,  $b = 19.612(3)$ ,  $c = 19.540(4)$  Å,  $\beta = 110.63(2)^\circ$ ,  $V = 9693(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.153$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3658$ ,  $T = 296 \pm 1$  K, farblos Kristall, Kristallabmessungen 0.30 × 0.30 × 0.45 mm, 6956 gemessene Reflexe, davon 5586 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.040$ ), SYNTX-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å),  $\omega$ -Scan-Modus,  $2\theta_{\text{max.}} = 113^\circ$  ( $h: -29 \rightarrow 27$ ;  $k: 0 \rightarrow 21$ ;  $l: 0 \rightarrow 21$ ), Verfeinerung mit 3167 Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ), Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.613$  mm<sup>-1</sup>, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS) [12], Verfeinerung mit voller Matrix [13],  $F_o/(Zahl \text{ der Parameter}) = 5.46$ ,  $R = 0.121$ ,  $R_w = 0.143$  für 580 Parameter,  $w = w'[1.0 - (\Delta F/6\sigma F)^2]$ ,  $w' = \text{Chebyshev-Polynom für } F_o \text{ mit drei Koeffizienten (2.79, 3.34, 1.54)}$ ,  $S = 1.18$ , Konvergenz, max. Abweichung/Fehler < 0.08, Restelektroendichte 0.73 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-20“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.
- [13] D. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, 1990.
- [14] Zur Kristallstruktur eines doppelten Calix[4]arens in *cone*-Konformation siehe Lit. [3 d]. Kristallstrukturen von doppelten Calixarenen in 1,3-*alternate*-Konformation [5, 6] sind nicht bekannt.

## Oxindigo: Farbvertiefung, starke Fluoreszenz und großer Stokes-Shift durch Donorsubstitution\*\*

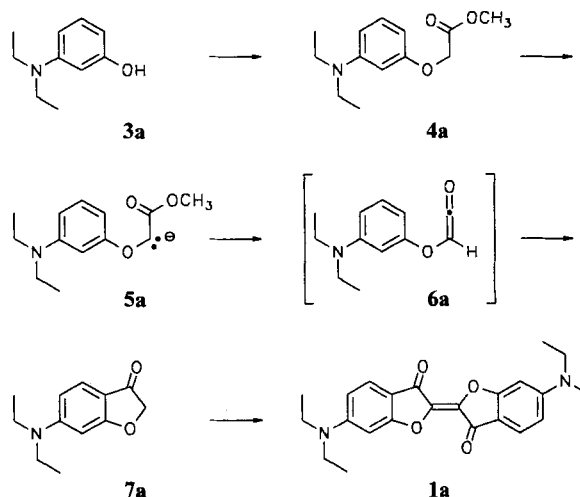
Heinz Langhals\* und Barbara Wagner

Oxindigo **1**<sup>[1, 2]</sup> hat wegen seiner verhältnismäßig kurzwelligen Absorption (413 nm in Cyclohexan<sup>[3]</sup>), geringen Extinktion (13800<sup>[3]</sup>), fehlenden Fluoreszenz<sup>[3]</sup> und schlechten Zugänglichkeit als chromophores System im Gegensatz zu Indigo **2**,



seinem Stickstoff-Analogon, oder Thioindigo, dem Schwefel-Analogon, keinerlei technische Bedeutung als Farbstoff erlangt. Wir haben jetzt gefunden, daß der Einfluß von Donorgruppen in den Positionen 6 und 6', die Konjugation ermöglichen, von besonderem Interesse ist.

Ausgangsmaterial für Oxindigo ist Cumaranon (Benzofuran-2(3H)-on) **7**, das aus **3** dargestellt und oxidativ gekuppelt wird. Da die Synthesen von Fries<sup>[1]</sup> und Stoermer<sup>[2]</sup> mehrstufig sind und die Methode von Chovin<sup>[4]</sup> zu anderen Produkten führt<sup>[5]</sup>, wurde nach einem neuen Kupplungsverfahren für **7** gesucht (Schema 1).



Schema 1.

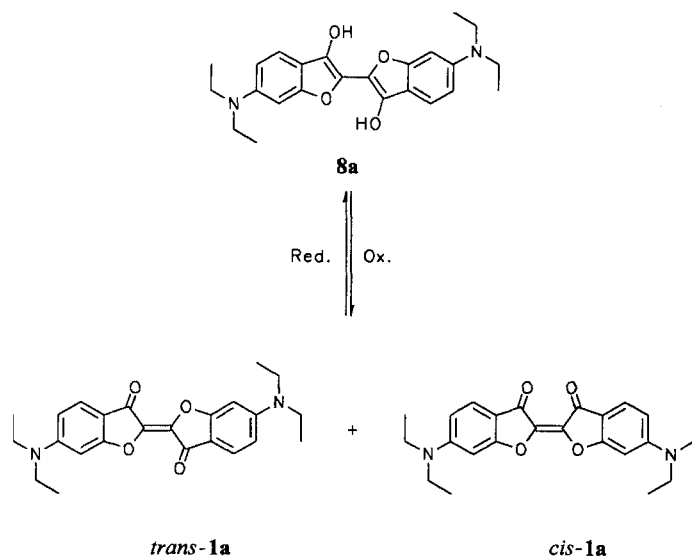
Die thermische Kupplung von **7** gelingt nur mit sehr geringen Ausbeuten (< 1%), während die Reaktion unter basischen Bedingungen mit Luftsauerstoff unter erheblicher Verharzung bis zu 10% **1a** aus **3a** liefert (Chloressigsäureester und LDA (Lithiumdiisopropylamid) oder **3a** zu **4a** mit KOH in DMSO

[\*] Prof. Dr. H. Langhals, Dr. B. Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-80333 München  
Telefax: Int. + 49/5902-483  
E-mail: ui26101@sunmail.lrz-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(Dimethylsulfoxid)<sup>[6-8]</sup> und **4a** zu **1a** mit LDA). Unter sauren Bedingungen ist die Verharzung weniger ausgeprägt, z.B. ergibt **3a** mit Chloressigsäurechlorid und Kieselgel<sup>[9]</sup> bei ausgesprochen einfacher Reaktionsführung 12% **1a** oder **3a** mit Bromessigsäurechlorid, POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>3</sub> und FeCl<sub>3</sub> (universelleres Verfahren, insbesondere bei längeren Alkylketten an den Stickstoffatomen von **3**) 20% **1a**<sup>[10]</sup>, der z.Zt. höchsten Ausbeute an Oxindigo und dessen Derivaten.

Man erhält bei der Synthese von Indigo **2** durch oxidative Dimerisierung von Indoxyl das *trans*-Isomer, während *cis*-Isomere nur durch spezielle strukturelle Maßnahmen<sup>[11]</sup> zugänglich sind – bei der analogen Darstellung der donorsubstituierten Oxindigos entstehen dagegen aber auch die *cis*-Isomere. *cis*-**1a** wird bereits bei hohen Reaktionstemperaturen (siedendes Toluol oder *N,N*-Dimethylformamid (DMF) bei 110 °C) in sehr kleinen Anteilen im Gleichgewicht gebildet, die sich durch Temperatursenkung (20–50 °C, kinetische Reaktionskontrolle) bis auf ca. 50% steigern lassen. Zur Darstellung von *cis*-**1a** kann andererseits das leicht zugängliche *trans*-**1a** zur Leukoform **8a** reduziert (Schema 2) und bei tiefer Temperatur zu einem 1:1-*cis*-



Schema 2.

*trans*-Gemisch oxidiert werden. Die *cis*-Formen von **1** werden chromatographisch vollständig von den *trans*-Formen getrennt. *cis*-**1** und *trans*-**1** können sicher anhand der Carbonylabsorptionen in ihren IR-Spektren unterschieden werden. Die *trans*-Formen absorbieren, wie erwartet, bei 1725 cm<sup>-1</sup>, während es bei den *cis*-Formen aufgrund von Wechselwirkungen der räumlich benachbarten Carbonylgruppen – annähernd parallel stehende Dipole – zu einer Verschiebung zu hohen Wellenzahlen kommt (1765 cm<sup>-1</sup>) – vgl. auch die entsprechenden Werte der Stammverbindungen Oxindigo<sup>[13]</sup> oder Thioindigo<sup>[12]</sup>.

Durch die Einführung von Donorgruppen in die Position 6 von **1** verändern sich dessen UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften völlig. Zunächst fällt die ungewöhnlich langwellige Verschiebung der Absorption um 111 nm zu 523.8 nm auf (Abb. 1).

Eine Anellierung verstärkt die Donorwirkung der Stickstoffatome durch „starre Einebnung“. So sind z.B. beim Julolidin-Derivat **11** Absorption und Fluoreszenz um 34 nm gegenüber den Werten von **1a** verschoben (Abb. 2, Tabelle 1). Erwartungsgemäß weniger ausgeprägt ist die bathochrome Verschiebung, wenn die Donorfunktion wie in **1i** durch Phenylreste abge-

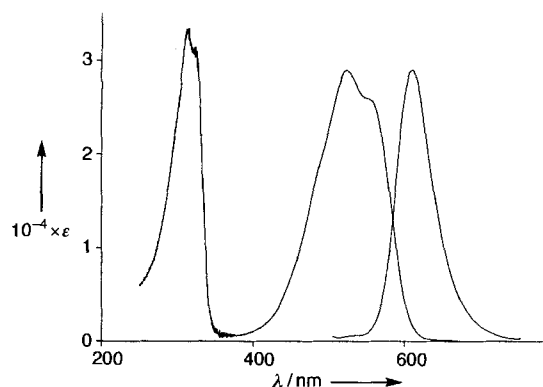


Abb. 1. UV/Vis-Absorptions- und -Fluoreszenzspektrum des Oxindigos *trans*-**1a** in CHCl<sub>3</sub> (Farbwert [13]:  $x = 0.3791$ ,  $y = 0.2169$ ,  $z = 0.4040$  bei  $T_{\max} = 0.1$ ).

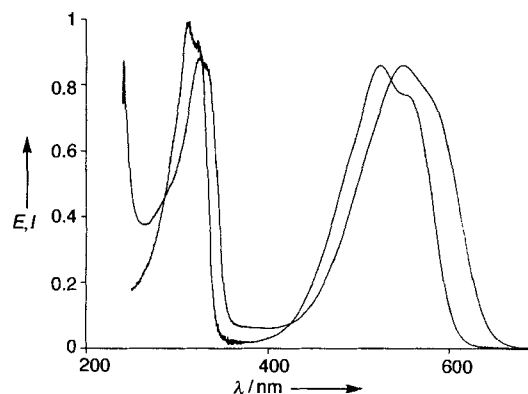


Abb. 2. UV/Vis-Spektrum des *trans*-Julolidin-Derivats **11** (rechts; Farbwert [13]:  $x = 0.2889$ ,  $y = 0.1646$ ,  $z = 0.5472$  bei  $T_{\max} = 0.1$ ) im Vergleich zum Oxindigo **1a** (links) in CHCl<sub>3</sub>.

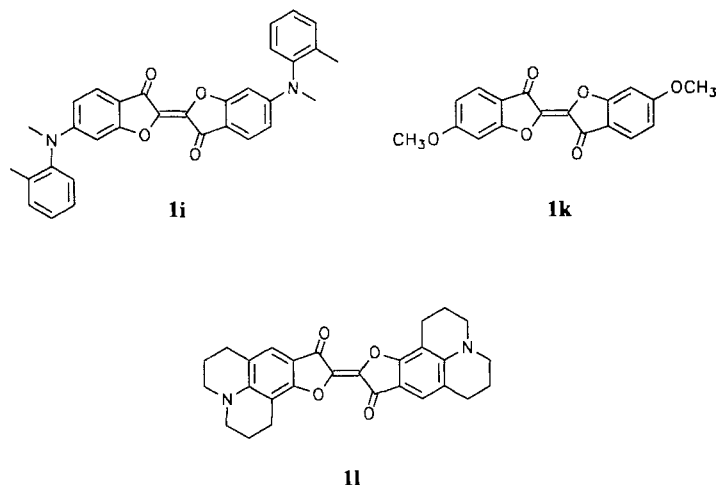
Tabelle 1. Spektroskopische Eigenschaften der 6,6'-donorsubstituierten Oxindigo-Derivate **1**.

Nr.	R [a]	<i>cis/trans</i>	$\lambda_{\max}$ (Abs.) [nm] [b]	$\lambda_{\max}$ (Em.) [nm] [c]
<b>1a</b>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	523.8	610.0
		<i>cis</i>	646.9	
<b>1b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	511.7	602.0
		<i>cis</i>	629.1	
<b>1c</b>	( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	527.3	620.8
		<i>cis</i>	651.3	
<b>1d</b>	( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	527.4	619.0
		<i>cis</i>	652.1	
<b>1e</b>	( <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	524.2	608.1
		<i>cis</i>	653.1	
<b>1f</b>	( <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	528.1	617.9
		<i>cis</i>	652.0	
<b>1g</b>	( <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	528.8	615.5
		<i>cis</i>	652.9	
<b>1h</b>	( <i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> N	<i>trans</i>	627.5	614.9
		<i>cis</i>	653.4	
<b>1i</b>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> N	<i>trans</i>	505.1	591.0
<b>1j</b>	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , HN	<i>trans</i>	488.8	582.0
		<i>cis</i>	602.0	
<b>1k</b>	CH <sub>3</sub> O	<i>trans</i>	421.4	475.3

[a] Substituent in den Positionen 6 und 6' von **1**. [b] Absorptionsmaximum in Chloroform. [c] Fluoreszenzmaximum in Chloroform. Fluorimeter: Perkin Elmer 3000.

schwächt wird. Hiermit in Einklang sind auch die spektroskopischen Daten des bekannten Methoxy-Derivats<sup>[14]</sup> **1k**.

Die Stammverbindung Oxindigo fluoresziert nicht – durch die Donorgruppen in **1a** wird eine starke, rote Fluoreszenz induziert (Abb. 1), die den Farbstoff für Fluoreszenzanwendungen



gen interessant macht, da er außerdem sehr lichteht ist<sup>[15]</sup>. Interessanterweise fluoresziert **1k** ebenfalls sehr stark. Der Einfluß der Donorgruppe auf die Fluoreszenz von **1** ist genau entgegengesetzt zum Verhalten von Thioindigo – die Stammverbindung Thioindigo fluoresziert stark, während Donorgruppen in den Positionen 6 und 6' zur Fluoreszenzlöschung führen<sup>[16]</sup>. Dies ist im letzteren Fall einer „out-of-phase-conjugation“<sup>[16]</sup> zugeschrieben worden, dagegen steht nun allerdings der experimentelle Befund beim Oxindigo. Bemerkenswert ist der große Stokes-Shift von **1a** in Lösung, der 86 nm beträgt und der als Hinweis auf einen dynamischen Prozeß nach der Anregung betrachtet werden kann. Die große spektrale Trennung zwischen Absorption und Fluoreszenz ist z.B. für Laseranwendungen von Interesse. Die Löslichkeit des Farbstoffs reicht für diese Anwendung aus.

Die bereits langwellige Absorption von *trans*-**1a** wird von *cis*-**1a** noch übertroffen, das blaue Lösungen bildet (Abb. 3).

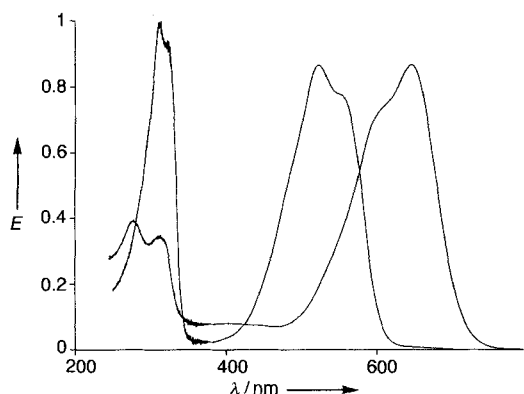


Abb. 3. UV/Vis-Spektrum von *cis*-**1a** (rechts; Farbwert [13]:  $x = 0.1970$ ,  $y = 0.2300$ ,  $z = 0.5730$  bei  $T_{\max} = 0.1$ ) im Vergleich zu *trans*-**1a** (links) in  $\text{CHCl}_3$ .

Dieses Verhalten ist umgekehrt zu dem der Stammverbindung Oxindigo oder zum Indigo selbst. *cis*-**1a** fluoresziert nicht in Lösung, es weist aber eine starke Feststofffluoreszenz auf (siehe unten). *cis*-**1a** ist als Feststoff völlig stabil, wandelt sich aber in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) photochemisch (HPK-125-W-Lampe mit GelbfILTER GG 400, 18 h, siehe<sup>[15]</sup>) oder thermisch<sup>[17]</sup> in die *trans*-Form um. In der letzteren Reaktion unterscheidet sich **1a** von der Stammverbindung Oxindigo, bei der thermisch eher eine Zersetzung als eine Umlagerung auftritt<sup>[3]</sup> und nur eine photochemische Isomerisierung gelungen ist. Photochemisch ist

im Gegensatz zur Stammverbindung Oxindigo die Umwandlung von *trans*-**1a** in *cis*-**1a** schwierig<sup>[15]</sup> – möglicherweise läßt die ausgeprägte Fluoreszenz von *trans*-**1a** das eingestrahlte Licht für die Reaktion unwirksam werden.

Ersetzt man die Ethylgruppen von **1a** durch Methylgruppen (**1b**) ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften nur wenig, die Beständigkeit der Verbindung nimmt jedoch ab. Längere Alkylketten führen zu stabilen leichtlöslichen Farbstoffen (Einzelheiten siehe Tabelle 1).

Die stark bathochrome Farbverschiebung von **1** durch die Donorsubstitution wird von einfachen HMO-Rechnungen nicht richtig wiedergegeben und kann auch mit PPP- oder AM1-Rechnungen nur sehr unzureichend erklärt werden. Ein Grund hierfür können starke intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen sein, während eine Verdrillung des Moleküls um seine zentrale C-C-Doppelbindung als Ursache weniger wahrscheinlich ist, zumal Oxindigo selbst planar<sup>[18]</sup> und der Extinktionskoeffizient von **1a** verhältnismäßig groß ist.

Der ungewöhnlich große Stokes-Shift von **1a** und die unterschiedliche Strukturierung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind ein Indiz für einen Relaxationsprozeß nach der optischen Anregung. Zu dessen Erfassung ist der Farbstoff **1b** quantenchemisch auf dem AM1-Niveau (MOPAC) berechnet worden. Danach ist planares *trans*-**1b** das energetisch günstigste Isomer mit einer zentralen C-C-Bindungslänge von 1.33 Å und einem Dipolmoment von 0.84 D. Das ebenfalls planare *cis*-**1b** ist um 1.4 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil; seine zentrale C-C-Bindung ist 1.34 Å lang. Für den ersten elektronisch angeregten Zustand (**1b**-S<sub>1</sub>) findet man eine Verdrillung um die zentrale Bindung von 81° (C-3, C-2, C-2', C-3'-Torsionswinkel) bei einer Bindungslänge von 1.37 Å und einem Dipolmoment von 12 D. Außerdem ist eine der Dimethylamino-Gruppen leicht aus der Ebene des  $\pi$ -Elektronensystems gedreht (20°).

Mit einem Einrelaxieren der planaren Struktur von *trans*-**1b** nach der vertikalen optischen Anregung in eine stark verdrillte Struktur von **1b**-S<sub>1</sub> ist sowohl der große Stokes-Shift als auch die unterschiedliche Strukturierung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum zu erklären. Dies ist auch möglicherweise die Ursache für das Ausbleiben einer Fluoreszenz von *cis*-**1b** in Lösung, da möglicherweise nach der optischen Anregung der metastabile Zustand **1b**-S<sub>1</sub> nicht erreicht werden kann. Hiermit steht in Einklang, daß sowohl die *trans*- als auch die *cis*-Formen von **1** als Feststoffe stark fluoreszieren (z.B. *trans*-**1a** 516.5 und 615.8 nm, *trans*-**1l** 666 nm; *cis*-**1e** 722.4, 769.6 und 800 (sh) nm). Da die *cis*-Formen als Feststoffe sehr lichteht sind und ihre Feststofffluoreszenzen bis weit in den NIR-Bereich hineinreichen, sind sie auch für technische Anwendungen von Interesse.

### Experimentelles

*trans*-**1a**: **3a** (10.0 g, 60.5 mmol) und Bromessigsäure (12.5 g, 90.1 mmol) werden mit  $\text{POCl}_3$  (7.0 g, 46 mmol),  $\text{PCl}_3$  (6.3 g, 46 mmol) und Eisen(III)-chlorid (24.6 g, 152 mmol) umgesetzt (24 h, 60 °C) und mit Eis, Natriumcitrat-Lösung und Chloroform aufgearbeitet und chromatographiert ( $\text{CHCl}_3$ , Kieselgel): 4.0 g rotbraunschwarze Kristalle (19%), Schmp. 292 °C.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 0.70. IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2970 (m), 2929 (m), 1727 (s, C=O), 1616 (s, C=C), 1521 (m), 1404 (m), 1354 (m), 1347 (m), 1319 (m), 1277 (m), 1147 (m). UV ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}$  (e) = 311.4 nm (34200), 321.8 (31900), 523.8 (29000), 555.2 sh (25800). Fluoreszenz ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}$  = 610 nm.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.23 (t,  $J$  = 7 Hz, 12H), 3.44 (q,  $J$  = 7 Hz, 8H), 6.55 (d,  $J$  = 3 Hz, 2H), 6.69 (dd,  $J$  = 3, 9 Hz, 2H), 8.93 (d,  $J$  = 9 Hz, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.3, 44.7, 97.3, 105.3, 109.7, 121.3, 128.4, 149.6, 154.2, 159.3. MS (70 eV):  $m/z$  (%): 406 (100) [ $M^+$ ], 391 (81), 362 (10), 347 (35), 188 (16).

*cis*-**1a**: **3a** (2.3 g, 14 mmol) in Toluol (75 mL) wird portionsweise mit einer LDA-Lösung in Cyclohexan/Toluol/THF (8 mL, 2 M, -78 °C) versetzt und zu einer Lösung aus Chloressigsäuremethylester (1.7 g, 15.5 mmol, -78 °C) in Toluol (70 mL) getropft. Weitere LDA-Lösung (8 mL, 2 M) wird zugegeben. Es wird erwärmt (60 °C, 12 h), mit Wasser (300 mL) und 2 N HCl (pH = 6) behandelt, extrahiert (Chloroform), neutral gewaschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und chromatographiert ( $\text{CHCl}_3$ , Kiesel-

gel). Erste Fraktion: 510 mg (10%) *trans*-**1a**, zweite Fraktion das blaue *cis*-**1a**: 50 mg blauschwarze Kristalle (1%; Ausbeute an *cis*-**1e**: 3%), Schmp. 285 °C.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 0.73. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1763 (m, C=O), 1625 (s, C=C), 1516 (s), 1467 (s), 1455 (m), 1400 (s), 1377 (m), 1352 (m), 1337 (s), 1279 (s), 1070 (s), 795 (m), 717 (m). UV ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 277.6 nm, 312.5, 609.8 nm, 646.9.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15 (t,  $J$  = 7 Hz, 12 H), 3.38 (q,  $J$  = 7 Hz, 8 H), 6.29 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 2 H), 6.39 (dd,  $J$  = 9, 2.5 Hz, 2 H), 8.73 (d,  $J$  = 9 Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.69, 45.01, 92.84, 105.14, 112.34, 120.75, 129.63, 150.78, 157.40, 169.45. MS (70 eV):  $m/z$  (%): 406 (100) [ $M^+$ ], 392 (10), 391 (39), 362 (13), 347 (21), 204 (16), 188 (15).  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ : ber. 406.1887, gef. 406.1956 (MS).

Eingegangen am 11. September 1995,  
veränderte Fassung am 18. Januar 1996 [Z 8390]

**Stichworte:** Fluoreszenzfarbstoffe · Indigo · NIR-Fluoreszenz · Oxindigo

- [1] K. Fries, A. Hasselbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 124–128.
- [2] R. Stoermer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 199–202; R. Stoermer, K. Brachmann, *ibid.* **1911**, *44*, 315–319.
- [3] H. Güsten, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 133.
- [4] P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1944**, *11*, 82–89.
- [5] H. Langhals, B. Wagner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1961–1964.
- [6] H. Langhals, M. Julia, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3519–3522.
- [7] H. Langhals, M. Julia, D. Uguen, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2216–2222.
- [8] C. Finkente, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2394–2397.
- [9] L. B. Conte, F. N. Apel (Union Carbide), US-A 3098099 [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 27031].
- [10]  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (406.2): ber. C 70.92, H 6.45, N 6.89; gef. C 70.85, H 6.54, N 6.66; ber. 406.1887, gef. 406.1892 (MS).
- [11] Siehe z.B. M. Klessinger, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2136.
- [12] G. M. Wyman, A. Zenhäusern, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2348.
- [13] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [14] K. Fries, K. Saftien, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *442*, 284.
- [15] Chloroform- oder Toluol-Lösungen von **1a** waren nach drei Monaten Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht, sechs Stunden Bestrahlung mit der konzentrierten Strahlung einer HQI-T-2000-W/N-Lampe (A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934) oder einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) mit vorgeschaltetem Gelbfilter (GG 400 der Fa. Schott) ohne merkliche Zersetzung.
- [16] G. M. Wyman, B. M. Zarnegar, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 831.
- [17] In  $\text{CHCl}_3$  langsam, in Ethanol:  $k_1 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 28 °C ( $r = 0.998$ ,  $n = 34$ , 637.5 nm).
- [18] H. Pandraud, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1131–1139.

## Das erste Carboran mit Kuboktaederstruktur\*\*

Narayan S. Hosmane\*, Hongming Zhang,  
John A. Maguire, Ying Wang, Colacot J. Thomas  
und Thomas G. Gray

Professor William N. Lipscomb gewidmet

Vor nahezu 35 Jahren erklärte Lipscomb mit dem inzwischen klassischen Mechanismus der Art „Diamant–Quadrat–Diamant“ (Diamond–Square–Diamond, DSD) die Wanderung von BH- und CH-Eckbausteinen in polyedrischen *closo*-Borane und -Carboranen<sup>[1]</sup>. Er schlug vor, daß sich das 1,2-Carboran *closo*-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  mit benachbarten Kohlenstoffatomen

[\*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. H. Zhang, Prof. Dr. J. A. Maguire, Dr. Y. Wang, Dr. C. J. Thomas, T. G. Gray  
Department of Chemistry, Southern Methodist University  
Dallas, TX 75275 (USA)  
Telefax: Int. +214/768-4089  
E-mail: nhosmane@mail.smu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400672), von der Robert A. Welch Foundation (N-1016) und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, unterstützt. N. S. H. ist Camille-and-Henry-Dreyfus-Stipendiat.

durch sechs simultan verlaufende DSD-Prozesse über ein Kuboktaeder in das 1,7-Isomer *closo*-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  umwandelt. Zahlreiche Isomerisierungen von Boranen, Carboranen, Metallboranen und Metallocarboranen lassen sich mit solchen DSD- oder ähnlichen Prozessen verständlich machen<sup>[2–6]</sup>. Zwar ist die DSD-Umlagerung weithin akzeptiert, doch gehen die Meinungen über den Isomerisierungsmechanismus ikosaedrischer Carborane und über die Wahrscheinlichkeit des kuboktaedrischen Intermediats auseinander<sup>[5, 7, 8]</sup>. Ungeachtet seiner besonderen Eigenschaften wird jeder DSD-Prozeß zu einer Verbindung mit einer im Vergleich zur Struktur der Ausgangsverbindung offeneren Struktur führen, die durch eine höhere Dichte an Käfigelektronen stabilisiert wird<sup>[2, 9]</sup>.

Die Zweielektronen-Reduktion von *closo*-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  und *closo*-1,2-(CR) $_2\text{B}_4\text{H}_4$  führt bekanntlich zu den entsprechenden *nido*-Carboran-Dianionen, bei denen sich beide Kohlenstoffatome an der geöffneten Fläche des Carboran-Käfigs befinden und durch ein Boratom voneinander getrennt sind<sup>[10, 11]</sup>. Im Unterschied hierzu lieferte die Zweielektronen-Reduktion des Biscarborans (1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ) $_2$  eine Verbindung mit einer weitaus geschlosseneren Struktur. Dabei wurden, wie bei einem DSD-Prozeß, zwei Dreiecksflächen geöffnet und viergliedrige Ringe gebildet<sup>[12]</sup>. Damit stellt sich die Frage, ob man eine offeneren, kuboktaedrische Struktur stabilisieren und dann auch charakterisieren kann, indem man in der 1,2-Carboran-Vorstufe zwei Zweielektronen-BH-Einheiten durch Dreielektronen-CR-Gruppen ersetzt und so die Zahl der Valenzelektronen auf 28 erhöht.

Die Pionierarbeiten von Grimes et al. auf dem Gebiet der Fe- oder Co-vermittelten oxidativen Ligandenverknüpfung machen deutlich, daß derartige Substitutionen möglich sind<sup>[13]</sup>. Allerdings hat keiner der synthetisierten (CR) $_4\text{B}_8\text{H}_8$ -Käfige (R ist ein sterisch wenig aufwendiger Substituent wie Me oder Et) eine kuboktaedrische Struktur<sup>[13]</sup>. Es ist also eine andere Synthesestrategie erforderlich, um zu Carboranen mit derartigen Strukturen zu gelangen.

Wir berichten hier über die Synthese und die Charakterisierung von (CSiMe $_3$ ) $_4\text{B}_8\text{H}_8$ , des ersten Tetracarborans mit nichtbenachbarten Kohlenstoffatomen und kuboktaedrischer Struktur (Schema 1). So liefert die Reaktion von wasserfreiem NiCl $_2$  mit dem Dilithiocarboran *closo*-*exo*-4,5-[( $\mu$ -H) $_2$ Li(tmeda)]-1-Li(tmeda)-2,3-(SiMe $_3$ ) $_2$ -2,3- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4$ <sup>[14]</sup> im Verhältnis 1:1 das bereits bekannte *closo*-Carboran **1**<sup>[14, 15]</sup>, das nach Vakuumdestillation bei 25 °C als farblose Flüssigkeit anfällt, sowie ein 1:1-Gemisch aus den Isomeren **2** und **3** als weißen, kristallinen Feststoff, die durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Hexan (1/1) getrennt wurden. Reines **2** lagert sich bei 140–165 °C um, wobei ausschließlich **3** gebildet wird. Wegen der Irreversibilität dieser Isomerisierung ist anzunehmen, daß **3** das stabilere Isomer ist, was durch ab-initio-MO-Rechnungen an Modellverbindungen  $\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_{12}$  (die SiMe $_3$ -Gruppen sind durch H ersetzt) mit  $\text{C}_{2v}$ - oder  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie bestätigt wurde. Auf dem 6-31G\*/3-21G\*-Niveau ist der  $\text{C}_4\text{B}_8$ -Käfig mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie 124.2 kJ mol $^{-1}$  stabiler als der mit  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie<sup>[16]</sup>. Die Massenspektren<sup>[17]</sup>, IR-Spektren<sup>[17]</sup> und Elementaranalysen von **2** und **3** sind erwartungsgemäß identisch, während sich deren  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erheblich unterscheiden<sup>[17]</sup>. Das  $^{11}\text{B}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt für die Käfigatome jeweils nur ein Signal bei  $\delta = -30.18$  bzw.  $-33.32$ . Für das Isomer **3** erhält man entsprechende Signale bei  $\delta = -5.57$  bzw.  $-11.41$ . Wie die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 1) und das vorläufige Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse des stabileren Isomers **3** zeigen, mögen die Gerüst-Kohlenstoffatome zwar äquivalent (**2**) oder nahezu äquivalent (**3**) sein, doch liegen in beiden Isomeren jeweils zwei unterschied-