

neutrale Liganden in Metathesereaktionen ersetzen. Auf diese Weise lassen sich Größe und Löslichkeit des achtkernigen Clusters leicht beeinflussen, und außerdem kann man mit verbrückenden Liganden achtkernige Einheiten zu kovalenten, supramolekularen Aggregaten verknüpfen.^[14] Erste Untersuchungen haben ergeben, daß solche Derivate von **1** die Redoxeigenschaften der Ausgangsverbindung bis auf eine minimale Änderung der $E_{1/2}$ -Werte beibehalten, was auf den Fe₄O₄-Kern als den Ort der Redoxaktivität hinweist.

Experimentelles

1: Wasserfreies FeCl₃ (0.180 g, 1.11 mmol) in 15 mL CH₂Cl₂ wird unter Stickstoff mit 3,5-Me₂pzH (0.375 g, 3.90 mmol) versetzt, danach mit Kpz (0.355 g, 3.35 mmol), dann läßt man die Reaktionsmischung einige Tage lang an der Luft stehen. Nach Verringerung des Volumens auf ca. 5 mL fällt bei Zugabe von Hexan lufthaltiges, dunkelrotes **1** aus (Ausbeute > 30%). Schmp. 565 K (Differentialthermoanalyse); Elementaranalyse für **1**·0.5C₆H₁₄: gef. (ber.): C 31.14 (31.19), H 2.81 (2.87), N 22.59 (22.39), Cl 9.62 (9.45), Fe 29.43 (29.76); UV/Vis/NIR (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 359$ nm; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 1490$ (m), 1417 (m), 1362 (s), 1268 (s), 1169 (s), 1145 (m), 1078 (w), 1045 (vs), 963 (w), 915 (w), 894 (w), 763 (s), 615 (m), 555 (m), 476 cm⁻¹ (s); IR (Polyethylen): 349 (s), 331 (s), 308 (s). Der starke Peak bei 476 cm⁻¹ wird vorläufig einer Fe-O-Streckschwingung zugeordnet. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 6.52 \mu_{\text{B}}$, berechnet aus einer Suszeptibilitätsmessung mit der Faraday-Waage bei 290 K. FAB-MS: (m/z): 1457.6 [M]⁺, 1420.6 [M - Cl]⁺, 1388.5 [M - pz]⁺, 1353.6 [M - (Cl, pz)]⁺, 1321.5 [M - 2pz]⁺, 1286.5 [M - (2pz, Cl)]⁺. Rote, parallelepipedförmige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer CH₂Cl₂/Hexan-Lösung von **1** erhalten.

Kristallstrukturanalyse von **1**: Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.71069$ Å, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.367(5)$, $b = 12.508(5)$, $c = 20.794(4)$ Å, $\alpha = 77.45(3)$, $\beta = 80.80(3)$, $\gamma = 70.27(3)$ °, $V = 2942(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.694$ g cm⁻³, $\mu = 21.53$ cm⁻¹; 8873 unabhängige Reflexe, davon 5239 berücksichtigt ($I > 3\sigma(I)$), ω - θ -Scans, $6 < 2\theta < 50$ °, $T = 295$ K. Strukturlösung: Lorentz- und Polarisationskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur auf der Grundlage von azimutalen Scans wurde angewendet. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und nachfolgenden Fourier-Zyklen, $R = 0.036$, $R_{\text{w}} = 0.027$ für 712 variable Parameter, GOF 1.73. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101766“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 9. Juni 1998,

veränderte Fassung am 28. Dezember 1998 [Z11964]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1632–1634

Stichwörter: Clusterverbindungen • Cubane • Eisen • Elektrochemie • N-Liganden

- [1] G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151–238.
- [2] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625–1630.
- [3] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *226*, 91–102.
- [4] V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4048–4050.
- [5] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6856–6858.
- [6] K. Dimitrou, J.-S. Sun, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4160–4166.
- [7] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4042–4045.
- [8] M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1023–1026.
- [9] S. C. Shoner, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1001–1010.

- [10] K. L. Taft, A. Caneschi, L. E. Pence, C. D. Delfs, G. E. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11753–11766.
- [11] a) L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* **1993**, *259*, 1302–1305; b) K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510–1520.
- [12] a) E. C. Theil, K. N. Raymond in *Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. Selverstone Valentine), University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1994**, S. 1–35; b) P. J. Artymuik, E. R. Bauminger, P. M. Harrison, D. M. Lawson, I. Nowik, A. Treffry, S. J. Yewdall in *Iron Biominerals* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum, New York, **1991**, S. 269–294; c) „Metal Clusters in Proteins“: E. C. Theil, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *372*, 179–195.
- [13] a) H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659; b) R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1–74.
- [14] a) M. W. Willer, J. R. Long, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 328–333; b) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808; c) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.

Design, Synthese und Auswertung einer Farbstoffbibliothek: glasbildende und im Festkörper lumineszierende Merocyanine für funktionelle Materialien**

Frank Würthner,* Rüdiger Sens, Karl-Heinz Etzbach und Günther Seybold

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung funktioneller Farbstoffe sind nach der Identifizierung eines geeigneten Chromophors meist umfangreiche Substituentenvariationen durchzuführen, bevor ein anwendungstechnisch zufriedenstellendes Produkt erhalten wird. Diese Leitstrukturoptimierung vollzieht sich traditionell eher nach kombinatorischen als nach rationalen Prinzipien, da Stabilitäts-, Löslichkeits-, Affinitäts- und Kompatibilitäts-eigenschaften schwer vorhersagbar sind.

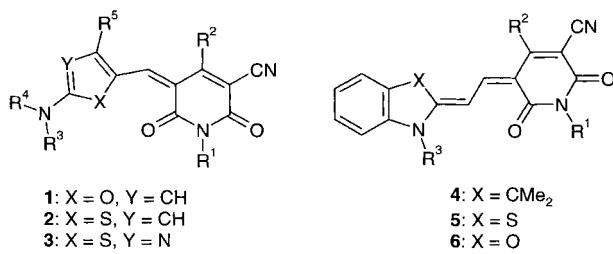
[*] Dr. F. Würthner,^[+] Dr. R. Sens, Dr. K.-H. Etzbach, Dr. G. Seybold
BASF Aktiengesellschaft
ZDT – Farbenlaboratorium
D-67056 Ludwigshafen

[+] Neue Adresse:
Abteilung Organische Chemie II der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm
Fax: (+49) 731-50-22840
E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de

[**] Wir danken den Herren K.-H. Frieß und J. Manz für ihre engagierte Mitarbeit im Labor und Frau E. Tewes für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen. Herrn Prof. Dr. P. Bäuerle danken wir für hilfreiche Diskussionen auf dem Gebiet der kombinatorischen Chemie. F.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für ein Liebig-Stipendium für den Bereich „Neue Materialien“ sowie der Volkswagen-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Kürzlich haben wir über die Farbstoffe **1–4** berichtet,^[1] die über ein sehr interessantes chromogenes System für gleich mehrere Hochtechnologieanwendungen^[2] verfügen. Mit einer



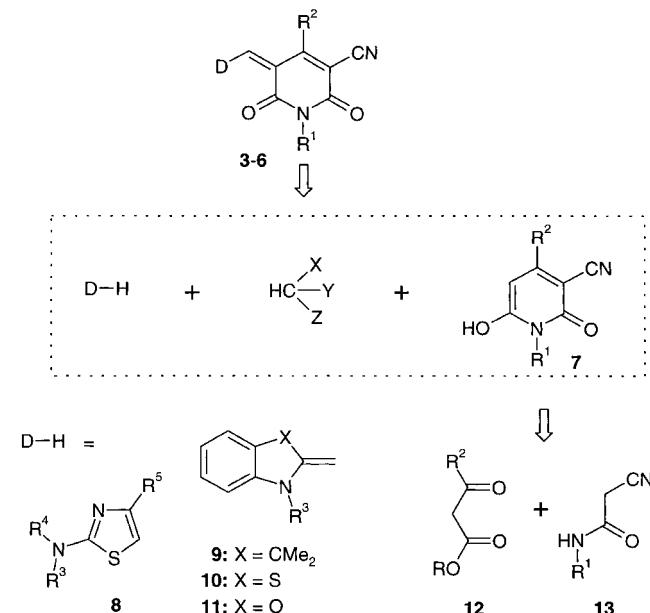
Elektronenstruktur im Mesomeriemittelpunkt zwischen neutraler und zwitterionischer Elektronenverteilung weisen diese Chromophore hohe Polarisierbarkeiten, hohe Dipolmomente und scharfbandige Absorptionsspektren ($\varepsilon_{\text{max}} > 100\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} < 1500 \text{ cm}^{-1}$) auf, die zu außergewöhnlich brillanten Magentafarbtönen^[3] führen. Daraus ergaben sich zuvor nicht erreichbare Brechungsindexmodulationen in photorefraktiven Materialien^[1] sowie brillante Farbtöne im Thermotransferdruck und in der Elektrophotographie (Farbkopierer).^[2]

In photorefraktiven Materialien, Farbbändern für den Thermotransferdruck und Tonern für Farbkopierer sind hohe Farbstoffkonzentrationen erforderlich, was wegen der ausgeprägten Aggregations- und Kristallisationsneigung dieser dipolaren Chromophore Probleme bereitet. Diese schwer vorhersagbaren Eigenschaften sollten nun durch eine kombinatorische Substituentenvariation optimiert werden. Dabei war es von Vorteil, daß die mit Hilfe rationaler Konzepte entwickelten Leitstrukturen **1–6** in ihren molekularen Eigenschaften^[1] alle ähnlich gut für die angestrebten Anwendungen geeignet sind, so daß auf eine weitere Bearbeitung der hinsichtlich ihrer Vorstufen schwerer zugänglichen Furand- und Thiophenfarbstoffe **1** bzw. **2** verzichtet werden konnte.

Gut zugängliche Ausgangsmaterialien, die sich durch einfache Alkylierungs- oder Mehrkomponentenkondensationsreaktionen^[4] im Eintopfverfahren aus industriell verfügbaren Edukten herstellen lassen, sind mit den Dialkylaminothiazolen **8**,^[5] den Methylenbasen **9–11**^[6] und den Hydroxypyridonen **7**^[7] gegeben. Deren weitere Umsetzung, die im allgemeinen aus einer Vilsmeier-Formylierung der Donorbasen **8–11** und einer anschließenden Kondensation mit **7** besteht, ist allerdings aufwendig und erfordert die vorherige Reinigung von **8–11**, die bei längerkettigen Alkylsubstituenten $R^3–R^5$ nur noch durch zeitaufwendige Chromatographie möglich ist. Unser Ziel war es daher, eine Methode zu finden, mit der strukturell möglichst breit varierbare und nicht gereinigte Ausgangsmaterialien **7–11** in einfacher Reaktionsführung direkt zu den Farbstoffen **3–6** umgesetzt werden können und welche die Isolierung reiner Produkte direkt aus den Reaktionsmischungen gestattet.

Angeregt durch eine kürzlich beschriebene Formylierungs-Kondensations-Sequenz zur Herstellung von Merocyaninen unter Verwendung von Orthoameisensäureestern^[8] untersuchten wir eine Reihe von Ameisensäurederivaten in diversen Lösungsmitteln auf ihre Eignung zur Herstellung der Farbstoffe **3** und **4** aus den gemeinsam vorgelegten Reaktanten **7**

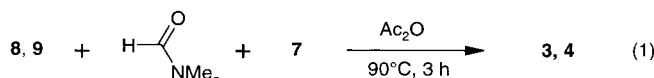
und **8** bzw. **9** gemäß Schema 1.^[9] Hierbei konnten wir sowohl mit Orthoameisensäureestern als auch mit einigen anderen aktivierten Ameisensäurederivaten nahezu quantitative Ausbeuten erzielen, solange von reinen Ausgangsmaterialien



Schema 1. Retrosynthese der Merocyaninfarbstoffe **3–6**.

ausgegangen wurde. Verunreinigte, insbesondere nicht vollständig wasserfreie Donorkomponenten **8** oder **9** führten dagegen zu einer schnellen Hydrolyse der Formylierungsmittel und damit zu Ausbeuteverlusten und unreinen Produkten. Als ideales Reagens erwies sich schließlich das wenig bekannte Formylierungsmittel Dimethylformamid in Essigsäureanhydrid,^[10] welches äußerst tolerant bezüglich der Verwendung verunreinigter Ausgangsmaterialien ist.^[11]

Durch einfaches Erhitzen der äquimolar in Essigsäureanhydrid vorgelegten Ausgangsverbindungen entstanden in Gegenwart von 1.5 Äquiv. Dimethylformamid [Gl. (1)] die



in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Merocyaninfarbstoffe **3** bzw. **4** nahezu quantitativ (HPLC). Selbst die Umsetzung von sterisch anspruchsvoll substituierten Derivaten wie Neopenyl- und *tert*-Butylthiazolen war ohne Komplikationen möglich. Wurden die Reaktionen in konzentrierter Lösung durchgeführt, so kristallisierten fast alle Farbstoffe beim Abkühlen in >80 % Ausbeute aus, und analysenreine Produkte waren durch einfaches Waschen mit Alkohol erhältlich.^[12] Bei den stark basischen und oxidationsempfindlichen Methylenbasen **10** und **11** erwies es sich als zweckmäßig, von den stabileren Hydroiodiden auszugehen und diese in analoger Weise unter Zusatz von 1 Äquiv. Kaliumacetat zu **5** und **6** umzusetzen.

Die Tabellen 1 und 2 geben einen Überblick über die von uns durchgeführten Strukturvariationen bei den Farbstoffen **3–6**, deren Erweiterung zu einer großen und in den Substituenten breit diversifizierten Bibliothek durch eine auto-

Tabelle 1. Thiazolfarbstoffe **3** und ihre optischen und thermischen Eigenschaften.^[a]

R ¹	R ²	R ³ = R ⁴	R ⁵	λ _{max} [nm] ^[b]	Festkörperfarbe	Festkörperlumineszenz ^[c]	DSC (Typ, Schmp., T _G [°C]) ^[d]	
3a	Me	Me	Bu	Ph	536	rot	+	D, 229
3b	Bu	Me	Bu	Ph	536	grün ^[e]	0	A, 182, –
3c	hex	Me	Bu	Ph	536	grün ^[e]	0	A, 140, –
3d	Me	Me	Bu	chex	529	rot	0	B, 182, 24
3e	Bu	Me	Bu	chex	529	rot	+	A, 162, –
3f	Bu	Ph	Bu	chex	530	rot	+	A, 205, –
3g	Bu	Me	Bu	<i>i</i> Pr	528	rot	0	B, 154, 10
3h	Me	Me	Bu	<i>t</i> Bu	533	hellrot	+	A, 170, –
3i	Bu	Me	Bu	<i>t</i> Bu	534	orange	++	A, 173, –
3j	Me	Me	Et	neop	526	rot	0	D, 244
3k	Bu	Me	Bu	neop	530	orange	++	A, 146, –
3l	Bu	Me	Bu	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	529	rot	(+)	B, 174, 28
3m	Bu	Me	Bu	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	542	grün ^[e]	0	B, 183, 33
3n	Bu	Me	Bu	2-Furyl	565	messingfarben ^[e]	0	A, 204, –
3o	Bu	Me	Bu	2-Thienyl	555	grün ^[e]	0	A, 203, –
3p	Bu	Me	Bu	3-Thienyl	542	bronzefarben ^[e]	0	A, 178, –

[a] hex = *n*-Hexyl, chex = Cyclohexyl, neop = Neopentyl. [b] In Dichlormethan. Alle alkylsubstituierten Derivate zeichnen sich durch eine einzige, ausgesprochen schmale Absorptionsbande aus, z. B. **3g** ($\epsilon_{\max} = 110\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1250 \text{ cm}^{-1}$). Konjugationsfähige Substituenten in 4-Position am Thiazolring führen dagegen zu bathochromen Verschiebungen und breiteren Banden, z. B. **3b** ($\epsilon_{\max} = 89\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1800 \text{ cm}^{-1}$), **3o** ($\epsilon_{\max} = 64\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 2200 \text{ cm}^{-1}$). [c] Bei Anregung mit UV-Licht von 366 nm: 0 keine, (+) schwache, + deutliche, ++ intensive Lumineszenz. [d] Die DSC-Messungen wurden mit Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von 10 K min⁻¹ durchgeführt. A: Rekristallisation beim Abkühlen; B: Glasbildung beim Abkühlen, aber Rekristallisation beim zweiten Aufheizen; C: Glasbildung beim Abkühlen und keine Rekristallisation beim zweiten Aufheizen; D: Zersetzung beim Schmelzen. [e] Bronzierender Farbton.

Tabelle 2. Indolin- **4**, Benzothiazol- **5** und Benzoxazolfarbstoffe **6** sowie ihre optischen und thermischen Eigenschaften.^[a]

R ¹	R ²	R ³	X	λ _{max} [nm] ^[b]	Festkörperfarbe	Festkörperlumineszenz ^[c]	DSC (Typ, Schmp., T _G [°C]) ^[d]	
4a	Me	Me	Me	CMe ₂	522	hellrot	(+)	D, 310
4b	Bu	Me	Me	CMe ₂	522	rot	(+)	A, 253, –
4c	hex	Me	Me	CMe ₂	523	rot	+	B, 204, 64
4d	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Me	Me	CMe ₂	524	rotbraun	(+)	D, > 300
4e	BnOPr	Me	Me	CMe ₂	525	rot	(+)	B, 171, 55
4f	Bu	Me	Bu	CMe ₂	527	rot	+	B, 196, 46
4g	Bu	Me	<i>i</i> Pent	CMe ₂	527	rot	++	A, 218, –
4h	Ethex	Me	Bu	CMe ₂	526	rot	+	B, 162, 37
4i	Bu	Pr	Bu	CMe ₂	528	rot	++	B, 160, 30
4j	Bu	Me	<i>i</i> Pr	CMe ₂	526	rot	(+)	B, 221, 73
4k	Ethex	Me	<i>i</i> Pr	CMe ₂	526	rot	+	C, 161, 58
5a	Bu	Me	Et	S	533	rot	+	D, 310
5b	Ethex	Me	Et	S	533	rot	+	D, 278
6	Bu	Me	Et	O	495	orangefarben	+	D, 286

[a] hex = *n*-Hexyl, BnOPr = (CH₂)₃OCH₂Ph, Ethex = 2-Ethylhexyl, *i*Pent = Isopentyl. [b] In Dichlormethan. Alle Farbstoffe zeichnen sich durch eine einzige, ausgesprochen schmale Absorptionsbande aus, z. B. **4f** ($\epsilon_{\max} = 130\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1300 \text{ cm}^{-1}$), **5a** ($\epsilon_{\max} = 137\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1150 \text{ cm}^{-1}$), **6a** ($\epsilon_{\max} = 145\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 1150 \text{ cm}^{-1}$). [c, d] Siehe Fußnoten von Tabelle 1.

matisierte Parallelsynthese ohne Schwierigkeiten möglich sein sollte. Für unsere Zielsetzung, Positionen am Chromophor und Substituenten zu identifizieren, die zu einer möglichst geringen Kristallisationsneigung führen, sollten die vorliegenden Verbindungen auf der Basis der „Standard“-Substituenten Methyl und *n*-Butyl und in der Regel einer varierten Position jedoch ausreichen.

Zur Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens wurde die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)^[13] eingesetzt, bei der die Farbstoffe zunächst geschmolzen und beim anschließenden Abkühlen und in einem zweiten Heizzyklus auf Rekristallisation oder Bildung eines amorphen Glases hin untersucht werden. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse von zwei typischen DSC-Experimenten dargestellt. Während die meisten niedermolekularen Verbindungen beim Abkühlen aus der Schmelze rekristallisieren, bilden die Verbindungen

4c und **4k** amorphe Gläser. Neben dem Ausbleiben der exothermen Rekristallisation beim Abkühlen (nicht abgebildet) charakterisiert den DSC-Verlauf eine Glasstufe bei 64 °C (**4c**) bzw. 58 °C (**4k**) beim erneuten Aufheizen. Bei **4c** tritt bei höherer Temperatur Rekristallisation ein, was als Ausdruck einer doch merklichen Kristallisationsneigung interpretiert werden kann. Diese Kristallisationsneigung ist bei **4k** vollständig unterdrückt, so daß die einmal geschmolzene Substanz auch bei wiederholten Aufheiz-Abkühl-Zylen nur zwischen Schmelze und Glaszustand wechselt, ohne erneut zu kristallisieren. Dieses Verhalten ist für Farbstoffe außergewöhnlich, die wegen ihrer hohen Dipolmomente und einer ausgeprägten Neigung zur π - π -Stapelung zu den kristallisationsfreudigsten Substanzen überhaupt zählen.

Die Tabellen 1 und 2 fassen die DSC-Ergebnisse für alle Farbstoffe zusammen, wobei eine Einteilung in A) kristalli-

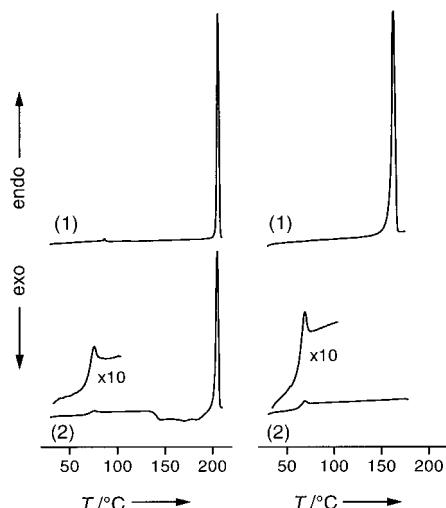


Abbildung 1. DSC-Messungen an **4c** (links) und **4k** (rechts). Dargestellt sind die Wärmeströme für den ersten (1) und den zweiten Aufheizvorgang (2). Die Aufheiz- und die Abkühlgeschwindigkeiten betrugen jeweils 10 K min^{-1} . Die Glasstufen sind in der Vergrößerung deutlich zu erkennen. endo: Wärmeaufnahme, exo: Wärmeabgabe.

sierende, B) glasbildende, rekristallisierende und C) glasbildende, nicht rekristallisierende Substanzen vorgenommen wurde. In Einklang mit früheren Befunden bei anderen Substanzklassen^[14] zeichnet sich die einzige Substanz vom Typ C, **4k**, durch mehrere sterisch anspruchsvolle Substituenten aus, welche die geordnete Stapelung der π -Flächen verhindern. Für diese Deutung spricht auch die hohe Löslichkeit der Verbindung in allen organischen Lösungsmitteln und ihre nahezu identische Farbe in Lösung und im Festkörper. Die offensichtlich bereits durch das Grundgerüst vorgegebene Neigung zur Glasbildung zeigt sich auch bei vielen weiteren Indolinfarbstoffen **4**, bei denen bereits eine oder zwei *n*-Alkylketten für ein glasartiges Erstarren (Typ B) ausreichen. Im Gegensatz dazu bilden nur wenige Thiazolfarbstoffe **3** beim Abkühlen Gläser (**3d, g, l, m**). Ein systematischer Trend ist hier nicht ersichtlich, zumal gerade die Substanzen mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- und Neopentylsubstituenten bereitwillig kristallisieren (Typ A).

Eine weitere in den Tabellen 1 und 2 aufgeführte Eigenschaft ist die zum Teil sehr intensive Photolumineszenz der Farbstoffe im Festkörper. Dieser Befund war für uns überraschend, da die Lösungen von **3–6** nicht fluoreszieren. Für viele Fluorophore ist das umgekehrte Verhalten typisch, d. h., trotz intensiver Fluoreszenz in Lösung findet im kristallinen Zustand eine strahlungslose Desaktivierung statt. Offensichtlich werden also auch hier die Eigenschaften ganz wesentlich von Packungseffekten bestimmt, welche die Relaxationspfade für die Anregungsenergie entscheidend beeinflussen. Viele der in Tabelle 1 aufgeführten nichtlumineszierenden Farbstoffe sind planare Moleküle, deren bronzierende oder grüne Festkörperfarben starke π - π -Wechselwirkungen im Kristall andeuten. Die Farbstoffe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten bilden dagegen rote Kristalle, die in zahlreichen Fällen intensiv leuchten.^[15, 16]

Die durch eine hocheffiziente Mehrkomponentensynthese hergestellte Farbstoffbibliothek führte uns zu Farbstoffen mit

glasbildenden und im Festkörper photolumineszierenden Eigenschaften. Sterisch anspruchsvolle Substituenten erwiesen sich für beide Eigenschaften als wesentlich, indem sie die Packung der funktionstragenden π -Systeme bestimmen und damit den Weg bereiten für die Nutzung dieser interessanten Farbstoffe in neuen Materialien.

Experimentelles

Typisches Vorgehen für die Herstellung der Merocyaninfarbstoffe **3** und **4**: 0.05 mol eines Thiazols **8** bzw. einer Methylenbase **9**, 0.05 mol eines Hydroxypyridons **7** und 0.075 mol (5.5 g) Dimethylformamid wurden in 20–30 mL Essigsäureanhydrid etwa 3 h auf 90°C erhitzt. Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und gründlich mit 2-Propanol und/oder wäßrigem Ethanol gewaschen, bis die Farbe des Filtrats von violett nach rot wechselte, und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Für die physikalische Charakterisierung wurden die Farbstoffe aus Essigsäureanhydrid, Toluol oder Toluol/Hexan-Mischungen umkristallisiert.

Eingegangen am 17. November 1998 [Z 12673]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1649–1652

Stichwörter: Farbstoffe • Kombinatorische Chemie • Lumineszenz • Mehrkomponenten-Reaktionen • Polymethine

- [1] F. Würthner, R. Wortmann, R. Matschiner, K. Lukaszuk, K. Meerholz, Y. DeNardin, R. Bittner, C. Bräuchle, R. Sens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933–2936, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2765–2768.
- [2] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Plenum, New York, **1991**.
- [3] Brillante Farbtöne werden erhalten, wenn nur eine Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich auftritt, die zudem möglichst schmal sein muß. Für den Vierfarbdruck wird eine mittlere Farbkomponente – Magenta – mit einer Absorptionsbande zwischen 520 und 550 nm benötigt.
- [4] R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 123–131.
- [5] a) G. Seybold (BASF), DE-A 3227329, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 122768k]; b) A. J. Schmidt, R. Sens, K.-H. Etzbach (BASF), DE-A 4440066, **1994** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, P60959].
- [6] I. Gruda, R. M. Leblanc, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 576–580.
- [7] J. Guareschi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 4 (Referate, Patente, Nekrologe)* **1896**, *29*, 654–656.
- [8] C. Reidlinger, R. Dworczak, W. M. F. Fabian, H. Junek, *Dyes Pigm.* **1994**, *24*, 185–204.
- [9] F. Würthner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) F. Eiden, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 77; b) F. Eiden, *Arch. Pharmaz.* **1962**, *295*, 516–523.
- [11] In zahlreichen Umsetzungen wurden Ausgangsmaterialien mit Reinheiten (NMR, GC) <80% eingesetzt und dennoch sehr gute Ausbeuten erzielt und reine Produkte isoliert. Schwierigkeiten traten bei den am besten löslichen Farbstoffen auf, wenn diese in Gegenwart löslichkeitsvermittelnder Verunreinigungen nicht aus den Reaktionsmischungen auskristallisierten oder wenn größere Mengen an 2-Propanol, die zum Waschen der Produkte erforderlich wurden, zu Ausbeuteverlusten führten.
- [12] Wegen der hohen Abhängigkeit der zu untersuchenden Eigenschaften (siehe Tabelle 1 und 2) vom Reinheitsgrad wurden die Farbstoffe dennoch nochmals umkristallisiert.
- [13] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1284–1301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1171–1187.
- [14] Obwohl der Glaszustand als typisches Merkmal polymerer Substanzen gilt, wurden in neuerer Zeit gerade mit niedermolekularen organischen Gläsern große Erfolge bei der Entwicklung von photoleitenden und elektrolumineszierenden Materialien erzielt: a) K.-Y.

- Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449–486; b) J. Salbeck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1667–1677.
- [15] Verbindungen der Strukturtypen **4–6** zeigen auch intensive Lumineszenz in festen Lösungen, z. B. in Textilausführungen auf Polyester. Eine eingehende Diskussion der offensichtlich stark von der Rigidität der Umgebung abhängigen Konkurrenz zwischen strahlungloser Desaktivierung und Photolumineszenz sollte anhand der Emissionspektren von Festkörperproben und gefärbten Textilfasern sowie Kristallstrukturanalysen möglich werden.
- [16] Da Verunreinigungen im Festkörper bereits im Subpromillebereich als Fäulen fungieren können, sollten die Angaben in Tabelle 1 und 2 nicht überinterpretiert werden. Insbesondere die mit (+) gekennzeichneten Substanzen könnten bei höherer Reinheit durchaus bessere Emissionseigenschaften aufweisen.

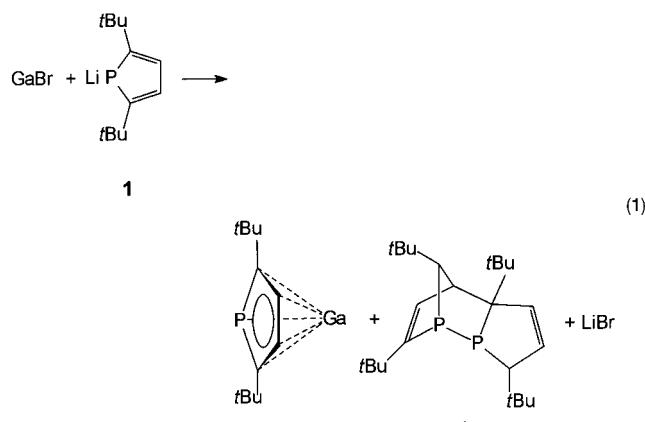
η^5 -Phospholylgallium: die erste monomere „poly-hapto“-Verbindung aus einem Phospholyliganden und einem Hauptgruppenmetall**

Andreas Schnepf, Gregor Stößer, Duncan Carmichael, François Mathey* und Hansgeorg Schnöckel*

Donorstabilisierte metastabile Ga^{I} -Halogenid-Lösungen sind wichtige Ausgangsverbindungen in der Chemie des subvalenten Galliums.^[1] So konnten unter Verwendung einer Ga^{I} -Chlorid-Lösung sowohl $\text{GaCp}^{[2]}$ als auch GaCp^{*3} ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) als erste metallorganische Verbindungen des einwertigen Galliums, in denen die Cp -Liganden hochsymmetrisch η^5 -gebunden sind, synthetisiert werden. Koordinationsverbindungen, bei denen im aromatischen System ein Phosphoratom vorhanden ist, sind bislang, wenn man von den Alkalimetallverbindungen^[4] absieht, in der Koordinationschemie von Hauptgruppenmetallen unbekannt. Allerdings gibt es im Bereich der Übergangsmetalle zahlreiche gut untersuchte Beispiele.^[5] Für die Elemente der dritten Hauptgruppe ist das Fehlen dieser Verbindungsklasse besonders unverständlich, da diese interessante Vorstufen zur Synthese von III-V-Halbleitermaterialien sein könnten. Ein erster Versuch, diese Lücke unter Verwendung von Indium als Element der dritten Hauptgruppe zu schließen, führte jedoch zu keinen schlüssigen Ergebnissen.^[6] Aus diesen Motiven heraus erschien uns die Herstellung und Charakterisierung des ersten η^5 -Phospholylgallium(i)-Komplexes besonders in-

teressant. Zur Synthese entschieden wir uns für das 2,5-Bis(*tert*-butyl)phospholid **1**, da dieses wegen der sterischen Hinderung des freien Elektronenpaares am Phosphorzentrum eine η^5 -Koordination favorisiert.^[6, 7]

Durch Cokondensation^[1] des Hochtemperaturmoleküls GaBr mit einer Toluol/THF-Mischung erhält man eine metastabile Ga^{I} -Bromid-Lösung. Diese wird bei -78°C mit Lithium-2,5-bis(*tert*-butyl)phospholid **1** zur Reaktion gebracht [Gl. (1)]. Die Reaktionslösung wird anschließend



langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine blaßorangefarbene Lösung und ein schwarzer Rückstand von im Überschuß eingesetztem Gallium bilden. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und die Reaktionsprodukte werden mit Pentan extrahiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Pentanextraktes zeigt, daß bei der Reaktion zwei Produkte entstanden sind: ein Singulett bei $\delta = 67$ für das Hauptprodukt und zwei Doublets bei $\delta = -16.7$ und -30.2 mit einer Kopplungskonstanten von 214 Hz für das Nebenprodukt. Bei der weiteren Aufarbeitung des Pentanextraktes läßt sich das Nebenprodukt **3** durch fraktionierte Kristallisation abtrennen. Die Röntgenstrukturanalyse der farblosen Kristalle zeigt, daß es sich um ein Diels-Alder-Dimer des protonierten Phosphols handelt.^[8] Das Hauptprodukt der Reaktion wird in Form eines blaßgelben Öles erhalten, so daß hier bisher keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Im ^{69}Ga -NMR-Spektrum erkennt man ein relativ scharfes Signal bei $\delta = -653$ mit einer Halbwertsbreite von 1926 Hz, welches auf eine η^5 -gebundene Ga^{I} -Verbindung hindeutet ($\text{GaCp}^*:$ ^{69}Ga -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = -653$).^[3]

Um diese Vermutung zu unterstützen, wurden Ab-initio-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist.^[9] Man erkennt, daß es sich um eine η^5 -Phosphol-Ga^I-Verbindung **2** handelt, bei der der aromatische Phospholring wie zu erwarten gegenüber dem Galliumatom verkippt ist, was auf den größeren van-der-Waals-Radius des Phosphors zurückgeführt werden kann. Mit Ab-initio-Methoden wurden auch NMR-Verschiebungen berechnet,^[9] welche gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen (Tabelle 1).

Ein weiteres Argument dafür, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um die in Abbildung 1 gezeigte Verbindung **2** handelt, liefert das Massenspektrum des Öles, denn

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Dipl.-Chem. G. Stößer
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de
Prof. Dr. F. Mathey, Dr. D. Carmichael
DCPH – Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex
Fax: (+33) 1-69-33-39-90
E-mail: francoismathey@polytechnique.fr
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom CNRS und vom Fonds der chemischen Industrie gefördert.