

Zahl potentiell zugänglicher Verbindungen erheblich gesteigert werden.

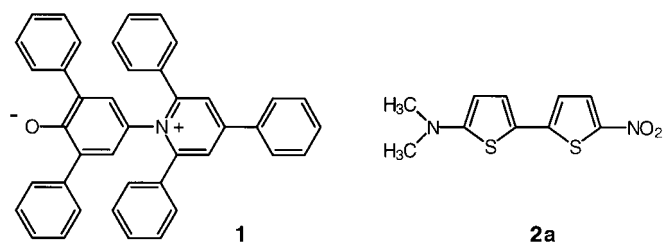
- [5] Die Struktur des Harzes **2** wurde durch Abspaltung vom Träger und Charakterisierung des Rohproduktes in Lösung durch HPLC und MS bestätigt.
- [6] B. L. Mylari, T. A. Beyer, T. W. Siegel, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1011–1018; J. F. Harris, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1340–1346.
- [7] Die Beladung des Harzes **1a** entspricht der vom Hersteller angegebenen Beladung. Die Beladung des Harzes **1b** wurde durch Acylierung mit 4-Fluor-3-nitrobenzoesäure, Abspaltung vom Harz und Ausbeutebestimmung durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung ermittelt.

Neue solvatochrome Farbstoffe vom 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen-Typ**

Horst Hartmann,* Katrin Eckert und Anke Schröder

Professor Dr. Christian Reichardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Solvatochrome Farbstoffe eignen sich als Sonden zur Ermittlung der Lösungsmittelpolarität.^[1] Als besonders geeignet hierfür haben sich Pyridiniumbetaine **1** erwiesen, deren langwellige Absorption beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel um mehr als 9700 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben wird (negative Solvatochromie).^[2] Allerdings sind diese Sondenfarbstoffe **1** mit dem Mangel behaftet, dass sie in aciden Lösungsmitteln durch



Protonierung ihre Solvensempfindlichkeit teilweise oder gänzlich verlieren können. Diesen Nachteil weist der kürzlich von Effenberger und Würthner beschriebene positiv solvatochrome 2,2'-Bithiophen-Farbstoff **2a** nicht auf.^[3] Er kann deshalb mit Vorteil auch zur Bestimmung der Solvenspolarität protischer Lösungsmittel eingesetzt werden. Neuerdings ist mit diesem Farbstoff auch erfolgreich die Polarität von Festkörperoberflächen bestimmt worden.^[4] Allerdings weist **2a** mit ca. 4700 cm^{-1} eine gegenüber **1** deutlich geringere Solvensempfindlichkeit auf, die nur etwa die Hälfte des Wertes der Pyridiniumbetain-Farbstoffe beträgt.

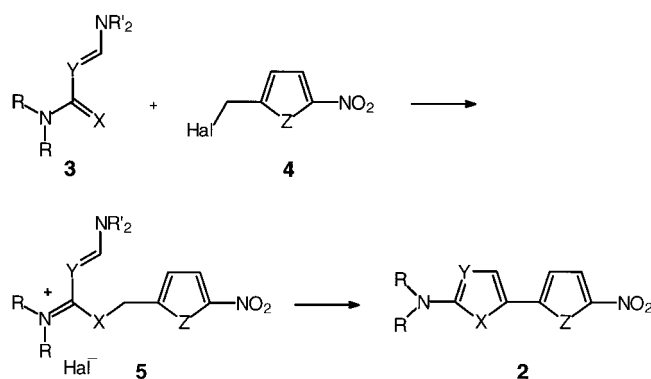
[*] Prof. Dr. H. Hartmann, Dr. K. Eckert, Dipl.-Chem. A. Schröder
Fachbereich Chemie der Fachhochschule Merseburg
Geusaer Straße, 02617 Merseburg (Deutschland)
Fax: (+49) 3461-462025
E-mail: Horst.Hartmann@cui.fh-merseburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

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

Zur Synthese des 5-Dimethylamino-5'-nitro-substituierten 2,2'-Bithiophens **2a** diente eine Hetaryl-Hetaryl-Kupplung, die über metallorganische Zwischenstufen verlief und auch zur Herstellung anderer 5-Donor-5'-Acceptor-substituierter 2,2'-Bithiophen-Verbindungen geeignet ist.^[3] Sie ließ sich jedoch bisher nicht zur Synthese analog strukturierter Verbindungen einsetzen, bei denen beispielsweise die Thiophen-Fragmente von **2a** durch andere Ringsysteme mit gleicher π -Elektronenzahl ersetzt sind. Daher ist bisher auch nichts über die Verwendbarkeit solcher Verbindungen zur Bestimmung der Solvenspolarität bekannt geworden.

Wir beschreiben hier nun einen alternativen Weg zur Herstellung von **2a**, der auch zur Synthese anderer Verbindungen des allgemeinen Formeltyps **2** geeignet ist, bei denen sowohl die Dimethylamino- als auch die Nitrogruppe durch andere Substituenten mit Elektronendonator- bzw. -acceptor-Charakter sowie die Thiophenringe durch andere Ringsysteme mit ähnlicher Elektronenstruktur ersetzt sein können. Dieser Weg wurde von Rajappa in den Gründzügen bereits in den siebziger Jahren entwickelt,^[5] später dann aber insbesondere von Liebscher und uns^[6] weiter ausgebaut. Er besteht in der Umsetzung einer Verbindung des allgemeinen Formeltyps **3**^[7, 8] mit einer Halogenmethyl-Verbindung **4**, die



zu Iminiumsalzen des Typs **5** führt. Diese lassen sich dann in situ mit einer geeigneten Hilfsbase in die jeweiligen Zielverbindungen des Typs **2** überführen.

Über einige der bisher so von uns hergestellten Verbindungen des allgemeinen Formeltyps **2** informiert Tabelle 1. Ihre Strukturen wurden auf elementaranalytischem und spektroskopischem Wege abgesichert.^[9] Charakteristische Stoffdaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die beschriebenen Verbindungen sind gut kristallisierende, luftstabile, jedoch lichtempfindliche Feststoffe, deren Farbigkeit signifikant vom Acceptorsubstituenten, dagegen weniger stark von ihren ringständigen Gruppierung X, Y und Z beeinflusst wird. Während die Cyan-substituierten Verbindungen **2m–2o** gelb sind, sind die Nitro-substituierten, **2a–2l**, meist tiefrot. Die Dicyanvinyl-substituierte Verbindung **2p** ist violett und die Tricyanvinyl-substituierte, **2q**, tiefblau.

Zur Ermittlung der Eignung der beschriebenen Farbstoffe zur Bestimmung der Solvenspolarität wurden ihre Absorptionsspektren in einer Reihe von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen und die jeweils intensivsten lang-

Tabelle 1. Ausgewählte Stoffdaten von Verbindungen des Typs **2**.^[a,b]

2b :	Schmp. 160–162 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.23 (t, 4H, NCH ₂), 3.74 (t, 4H, OCH ₂), 6.28 (d, 1H, CH), 7.09 (d, 1H, CH), 7.45 (d, 1H, CH), 7.97 (d, 1H, CH)
2c :	Schmp. 142–143 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 6.51 (d, 1H, CH), 6.85 (d, 1H, CH), 7.12–7.17 (m, 3H, CH), 7.20–7.23 (m, 4H, CH), 7.30–7.36 (m, 4H, CH), 7.78 (d, 1H, CH)
2e :	Schmp. 233–234 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.51 (t, 4H, NCH ₂), 3.79 (t, 4H, OCH ₂), 7.18 (d, 1H, CH), 7.85 (s, 1H, CH), 8.02 (d, 1H, CH)
2g :	Schmp. 206–207 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.04 (s, 3H, CH ₃), 5.79 (d, 1H, CH), 6.66 (d, 1H, CH), 7.32 (d, 1H, CH), 7.76 (d, 1H, CH)
2h :	Schmp. 210–212 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.20 (m, 4H, NCH ₂), 3.85 (m, 4H, OCH ₂), 6.08 (d, 1H, CH), 6.74 (d, 1H, CH), 7.30 (d, 1H, CH), 7.78 (d, 1H, CH)
2i :	Schmp. 220–221 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.04 (s, 6H, CH ₃), 5.86 (d, 1H, CH), 7.38 (d, 1H, CH), 7.43 (d, 2H, CH), 8.10 (d, 2H, CH)
2j :	Schmp. 200–201 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.21 (m, 4H, NCH ₂), 3.85 (m, 4H, OCH ₂), 6.16 (d, 1H, CH), 7.40 (d, 1H, CH), 7.48 (d, 2H, CH), 8.14 (d, 2H, CH)
2k :	Schmp. 260–262 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.54 (m, 4H, NCH ₂), 3.82 (m, 4H, OCH ₂), 6.79 (d, 1H, CH), 7.44 (s, 1H, CH), 7.79 (d, 1H, CH)
2l :	Schmp. 226–228 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.83 (m, 4H, NCH ₂), 3.81 (m, 4H, OCH ₂), 7.43 (d, 2H, CH), 7.51 (s, 1H, CH), 8.15 (d, 2H, CH)
2m :	Schmp. 122–125 °C; ¹ H-NMR ([D ₆]DMSO): δ = 2.95 (s, 6H, CH ₃), 5.92 (d, 1H, CH), 7.04 (d, 1H, CH), 7.21 (d, 1H, CH), 7.74 (d, 1H, CH)
2n :	Schmp. 147–148 °C; ¹ H-NMR ([D ₆]DMSO): δ = 3.17 (t, 4H, NCH ₂), 3.74 (t, 4H, OCH ₂), 6.20 (d, 1H, CH), 7.12 (d, 1H, CH), 7.24 (d, 1H, CH), 7.77 (d, 1H, CH)

[a] Substitutionsmuster: siehe Tabelle 2. [b] **2a**: Lit. [3], **2d**: Lit. [6d], **2f** und **2o**: Lit. [6e], **2p** und **2q**: Lit. [11b].

welligen Absorptionsmaxima den von Kamlet und Taft eingeführten^[10] und von Effenberger, Würthner und Steybe^[3b] durch Polarisationssterme modifizierten solvensspezifischen π^* -Werten gegenübergestellt (Abbildung 1). Die sich unter Verwendung von Gleichung (1) für alle untersuchten Verbindungen ergebenden Korrelationsparameter a , b und r sind in Tabelle 2 aufgeführt.

$$1/\lambda_{\max} = a + b\pi^* \quad (1)$$

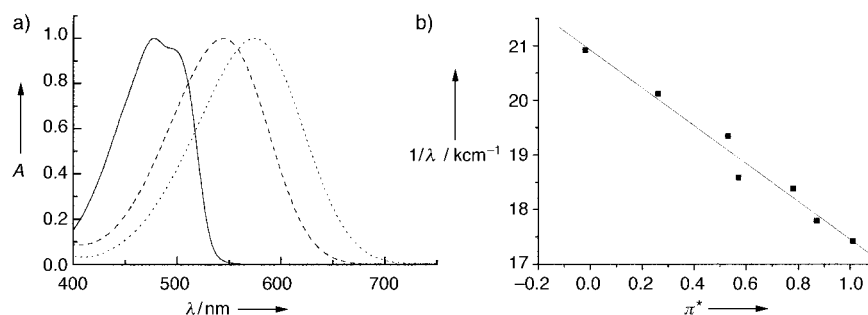


Abbildung 1. a) Normierte Absorptionsspektren von **2g** in Cyclohexan (—), Dichlormethan (---) und DMSO (••••); b) Korrelation der gemessenen λ_{\max} -Werte von **2g** mit den π^* -Werten verschiedener Lösungsmittel gemäß Gl. (1).

Tabelle 2. Absorptions- und Solvatochromiedaten der 5-Donor-5'-Acceptor-substituierten 2,2'-Bithiophene des Formeltyps **2**.

Verb.	R ₂ N	X	Y	Z	Acceptor	λ_{\max} (lgε) ^[a]	a	b	r
2a	Me ₂ N	S	CH	S	NO ₂	537 (4.36)	21.150	–3.33	–0.9906
2b	Morpholino	S	CH	S	NO ₂	501 (4.31)	22.246	–3.13	–0.9945
2c	(C ₆ H ₅) ₂ N	S	CH	S	NO ₂	507 (4.28)	21.399	–2.08	–0.9831
2d	Morpholino	S	CH	CH=CH	NO ₂	437 (4.36)	24.480	–2.26	–0.9907
2e	Morpholino	S	N	S	NO ₂	456 (4.30)	23.453	–2.19	–0.9673
2f	Morpholino	S	N	CH=CH	NO ₂	406 (4.30)	25.716	–1.55	–0.9851
2g	Me ₂ N	Se	CH	S	NO ₂	544 (4.26)	20.918	–3.47	–0.9868
2h	Morpholino	Se	CH	S	NO ₂	505 (4.19)	21.876	–3.06	–0.9798
2i	Me ₂ N	Se	CH	CH=CH	NO ₂	474 (4.30)	22.956	–2.53	–0.9898
2j	Morpholino	Se	CH	CH=CH	NO ₂	445 (4.23)	24.059	–2.26	–0.9806
2k	Morpholino	Se	N	S	NO ₂	462 (4.22)	23.332	–2.40	–0.9798
2l	Morpholino	Se	N	CH=CH	NO ₂	409 (4.18)	25.516	–1.56	–0.9045
2m	Me ₂ N	S	CH	S	CN	417 (4.34)	25.124	–1.59	–0.9857
2n	Morpholino	S	CH	S	CN	397 (4.41)	26.041	–1.33	–0.9783
2o	Morpholino	S	CH	CH=CH	CN	378 (4.41)	27.186	–1.18	–0.9650
2p	Morpholino	S	CH	S	CH=C(CN) ₂	536 (4.54)	19.866	–1.65	–0.9883
2q	Morpholino	S	CH	S	C(CN)=C(CN) ₂	681 (4.69)	16.826	–2.61	–0.9229

[a] In [nm], gemessen in Dichlormethan.

wurde. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 1 entsprechende spektroskopische Daten sowie die ermittelten Korrelationsdaten von **2g** graphisch dargestellt.

Die hier getroffenen Aussagen bleiben prinzipiell gültig, wenn andere Lösungsmittelparameter zur quantitativen Beschreibung der Solvensempfindlichkeit der Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen verwendet oder die Palette der benutzten Lösungsmittel, wie den Hintergrundinformationen entnommen werden kann, deutlich erweitert wird.

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit aller hier untersuchten Verbindungen untereinander sollte erwartet werden, dass für die Solvensempfindlichkeit ihrer Absorptionsbanden die jeweilige Differenz der Dipolmomente zwischen ihrem Grundzustand und dem jeweils ersten angeregten Zustand verantwortlich zu machen ist.^[15] Das würde bedeuten, dass diese Differenz offenbar gerade in **2g**, gefolgt von der Differenz in **2a**, besonders groß ist. Versuche, diese Aussage durch geeignete MO-Rechnungen, beispielsweise im Rahmen des bekannten PPP-Formalismus unter Zugrundelegung optimierter Molekülgeometrien, zu stützen, blieben jedoch bisher ohne Erfolg. So konnte innerhalb der untersuchten Verbindungsserie **2** keine Proportionalität zwischen gemessener Solvensempfindlichkeit, quantifiziert durch den jeweiligen *b*-Wert, und berechneter Dipolmomentänderung gefunden werden.

Experimentelles

Die zur Herstellung der Verbindungen des Formeltyps **2** verwendeten Ausgangsverbindungen **3** und **4** waren größtenteils bekannt oder konnten nach Literaturangaben hergestellt werden.^[7, 8, 11] Bisher unbekannte Schwefel- bzw. selenhaltige Edukte des Typs **3** mit X = S oder Se und Y = CH wurden durch Umsetzung entsprechender 3-Chlor-3-dialkylaminopropeniminium-Salze^[12] mit Natriumsulfid bzw. -selenid^[13] in Ethanol erhalten.^[14]

3-Chlor-3-morpholinopropenylidendimethyliminium-perchlorat wurde analog zu 3-Chlor-3-dimethylpropenylidendimethyliminium-perchlorat nach Lit. [12a] hergestellt: Schmp. 177–180 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.20 (s, 3 H, NCH₃), 3.41 (s, 3 H, NCH₃), 3.75 (m, 4 H, NCH₂), 3.91 (m, 4 H, OCH₂), 5.84 (d, 1 H, CH), 8.23 (d, 1 H, CH).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 5-Donor-5'-Acceptor-substituierten 2,2'-Bithiophene 2: Äquivalente Mengen an **3** und **4** (jeweils 0.01 Mol) werden in Methanol (50 mL) oder Acetonitril (50 mL) gelöst und anschließend kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung entweder mit Triethylamin (25 mL) oder einer 25-proz. Natriummethanolat-Lösung (50 mL) versetzt und nochmals kurz erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Reaktionsansatz mit Wasser (10 mL) versetzt und das ausgefallene Festprodukt abgesaugt.

Auf diese Weise fallen z. B. **2a**, Schmp. 174–176 °C (176–177 °C^[3a]), ausgehend von 1,3-Bis(dimethylamino)propen-3-thion **3** (X = S, Y = CH, R₂N = NR' = (CH₃)₂N) und 5-Chlormethyl-2-nitro-thiophen^[11c] in 93 % Ausbeute und **2g**, Schmp. 206–207 °C, ausgehend von 1,3-Bis(dimethylamino)propen-3-selenon **3** (X = Se, Y = CH, R₂N = NR' = (CH₃)₂N) und 5-Chlormethyl-2-nitro-thiophen in 75 % Ausbeute an.

Eingegangen am 20. Juli 1999 [Z13749]

- [3] a) F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 719–721; b) F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2082–2091.
- [4] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, 59–69.
- [5] a) S. Rajappa, B. G. Advani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5067–5068; b) S. Rajappa, B. G. Advani, *Indian J. Chem. B* **1971**, *9*, 759–760; c) S. Rajappa, B. G. Advani, *Indian J. Chem. B* **1971**, *9*, 761–762; d) S. Rajappa, B. G. Advani, *Indian J. Chem.* **1974**, *12*, 1; d) S. Rajappa, B. G. Advani, R. Sreenivasan, *Synthesis* **1974**, 656–657.
- [6] a) J. Liebscher, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 731–744; b) J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241–264; c) J. Liebscher, B. Abegaz, H. Hartmann, *DD-Patent* 201306, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, *100*, 51590]; d) J. Liebscher, B. Abegaz, A. Areda, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 168–172; e) J. Liebscher, K. Feist, *Synthesis* **1985**, 412–414; f) J. Liebscher, A. Knoll, B. Abegaz, P. Czerney, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **1987**, *1*, 29–31; g) J. Liebscher, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 291–292.
- [7] J. Liebscher, A. Knoll, B. Abegaz, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 8–15, zit. Lit.
- [8] W. Kantlehner, M. Hauber, M. Vettel, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 403–413.
- [9] Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem 300-MHz-Spektrometer der Fa. Varian und die UV/Vis-Spektren an einem Lambda-900-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer in folgenden Lösungsmitteln (π^* -Werte in Klammern) gemessen: Cyclohexan (–0.02), Tetrachlormethan (+0.26), Toluol (+0.53), Ethanol (+0.57), Dichlormethan (+0.78), DMF (+0.87), DMSO (+1.01).
- [10] a) J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887; b) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038; c) R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886–2894; d) R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1723–1729.
- [11] Verbindungen des Typs **4** wurden hergestellt nach a) H. G. O. Becker, *Organikum*, 19. Aufl., Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1988**; b) K. Eckert, A. Schröder, H. Hartmann, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck; c) P. J. Newcombe, R. K. Norris, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 2647–2658.
- [12] a) Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 3051–3057; b) W. Schroth, U. Jahn, D. Ströhl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2013–2022.
- [13] D. L. Klayman, T. S. Griffins, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 197–199.
- [14] 1,3-Bis(dimethylamino)propen-3-selenon **3** (X = Se, Y = CH, R₂N = NR' = (CH₃)₂N) wurde aus [3-Chlor-3-dimethylamino-propenyliden]-dimethyliminium-perchlorat^[12a] und Na₂Se erhalten: Schmp. 120–122 °C, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.06 (s, 3 H, NCH₃), 3.16 (s, 3 H, NCH₃), 3.29 (s, 3 H, NCH₃), 3.50 (s, 3 H, NCH₃), 8.77 (s, 1 H, CH); 1-Dimethylamino-3-morpholinopropen-3-selenon **3** (X = Se, Y = CH, R₂N = Morpholino, NR' = (CH₃)₂N) wurde aus (3-Chlor-3-morpholinopropenyliden)dimethyliminium-perchlorat und Na₂Se analog zur Vorgehensweise bei vorstehender Verbindung hergestellt: Schmp. 123–125 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.96 (s, 4 H, NCH₂), 4.11 (s, 4 H, OCH₂), 5.28 (d, 1 H, CH), 8.37 (d, 1 H, CH).
- [15] a) E. Lippert, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 962–975; b) W. Liptay, *Z. Naturforsch. A* **1965**, *20*, 1441–1471; c) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195–242.

[1] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1988**.

[2] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.