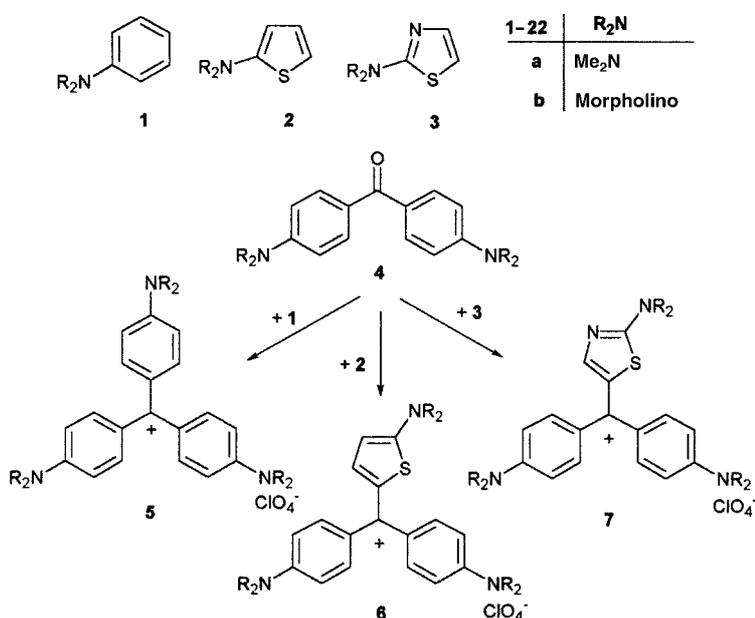


Herstellung und spektrale Charakterisierung neuartiger heteroanaloger Kristallviolett-Farbstoffe**

Antje Noack, Anke Schröder und Horst Hartmann*

Professor Siegfried Hünig zum 80. Geburtstag gewidmet

Kristallviolett **5a** ist ein Klassiker unter den synthetischen Farbstoffen, das auch heute noch in einem gewissen Umfang praktisch genutzt wird. Es erregte bereits nach seiner Entdeckung durch von Hofmann im Jahre 1873 großes Aufsehen, da man bis dahin keinen so schönen, wenn auch nicht sehr echten Farbstoff gekannt hatte.^[1] Der Farbstoff lässt sich auf verschiedenen Wegen, meist einfach von Dimethylanilin **1a** ausgehend, herstellen.^[2] Einige dieser Wege führen über Michlers Keton **4a**, das seinerseits aus **1a** und Phosgen zugänglich ist (siehe Schema 1).



Schema 1. Synthese der Kristallviolett-Farbstoffe 5–7.

Um die färberischen Eigenschaften von Kristallviolett zu verbessern, wurden in der Folge zahlreiche Versuche unternommen, strukturell abgewandelte Kristallviolett-Derivate herzustellen. So wurde u. a. erfolgreich versucht, durch Sulfonierung zu wasserlöslicheren, sauren Kristallviolett-Farbstoffen zu gelangen oder die benzoiden Reste durch polycyclische oder heterocyclische Gruppierungen zu ersetzen. Auch wurde versucht, durch Ersatz der Alkylgruppen an den N-Atomen von Kristallviolett durch Arylreste zu ge-

brauchsechteren Marken zu gelangen.^[3] Praktische Anwendung haben die meisten dieser Farbstoffe bisher jedoch nur in einem begrenztem Umfange gefunden. Aus farbtheoretischer Sicht waren einige dieser Verbindungen aber von großem Interesse.^[4] Vor wenigen Jahren wurde nun gezeigt, dass Kristallviolett-Derivate mit einem verlängerten π -System infolge eines multidirektionalen, von der Peripherie zum Molekülzentrum gerichteten intramolekularen Charge-Transfers außergewöhnlich hohe, Quadrupolmoment-induzierte nichtlinear-optische (NLO-) Koeffizienten aufweisen, die sie zu aussichtsreichen Kandidaten zur Herstellung von NLO-Materialien macht.^[5]

In den letzten Jahren haben 2-Dialkylaminothiophene **2**^[6] und 2-Dialkylaminothiazole **3**^[7] als heterocyclische Analoga der Dialkylaniline **1** eine besondere Beachtung erfahren, da sie ähnlich wie diese eine große Palette unterschiedlichster Farbstoffe bilden können. So lassen sich diese heterocyclischen Amine u. a. zur Herstellung von Azofarbstoffen,^[8, 9] Methin- und Azomethinfarbstoffen^[10, 11] sowie Quadratsäure- und Krokonsäurefarbstoffen^[12, 13] verwenden. Ebenso eignen sie sich zur Synthese einer Reihe von Verbindungen, die aufgrund ihres Donor-Acceptor-Charakters neben einer Absorption im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Dipolarität aufweisen, weshalb sich Verbindungen dieses Typs z. B. als Indikatoren zur Ermittlung der Lösungsmittelpolarität^[14] oder zur Herstellung von NLO-Materialien eignen.^[15] Zur Herstellung von heterocyclischen Analoga der Triphenylmethanfarbstoffe sind die Verbindungen des Typs **2** und **3** jedoch bisher noch nicht eingesetzt worden.

Dies gelingt aber, wenn Michlers Keton **4a** (oder eines seiner an den Stickstoffatomen strukturell modifizierten Derivate, wie das Bismorpholino-Derivat **4b**) entweder mit einer dieser heterocyclischen Verbindungen **2** oder **3**, die generell in Form ihrer 2-Morpholino-Derivate eingesetzt wurden, in Gegenwart eines sauren Kondensationsmittels wie POCl_3 oder mit einem in 5-Stellung lithiierten Derivat dieser Aminoheterocyclen umgesetzt wird. Im erstgenannten Fall wird ein Bis[4-(*N,N*-alkylanilino)]chlormethinium-chlorid, im zweiten Fall eine entsprechende Bis[4-(*N,N*-dialkylanilino)]-substituierte Carbinolbase durchlaufen,^[2] und es entstehen bisher unbekannte heterocyclische Kristallviolett-Analoga **6** bzw. **7**, die wir in Form ihrer Perchlorate isoliert haben (Schema 1, Tabelle 1).

Nach dem hier skizzierten Verfahren lassen sich nun auch weitere heterocyclische Analoga von Kristallviolett herstellen. Erforderlich dazu sind jedoch geeignete heterocyclische Analoga vom Typ der Ketone **4**. Solche Verbindungen sind bisher unbekannt, sie lassen sich aber recht einfach nach einem kürzlich von uns beschriebenen Weg^[16] zur Herstellung von in 5-Stellung acceptorsubstituierten 2-Aminothiophenen und 2-Aminothiazolen erhalten, indem die für die Synthese dieser Verbindungen dienenden *N,N'*-persubstituierten Thioacrylamide **8**^[17] bzw. ihre azaanalogen Verbindungen **9**^[18] mit 1,3-Dichloraceton **10** in Gegenwart einer geeigneten Hilfsbase umgesetzt werden. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Umsetzung und den gewählten Bedingungen

[*] Prof. Dr. H. Hartmann, Dr. A. Noack, Dipl.-Chem. A. Schröder
 Fachbereich Chemie- und Umweltingenieurwesen
 Fachhochschule Merseburg
 Geusaer Straße, 06217 Merseburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 3461-462192
 E-mail: Horst.Hartmann@cui.fh-merseburg.de

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

Tabelle 1. Charakteristische physikalische Daten der heteroanalogen Kristallviolett-Perchlorate **5b–7b** und **16b–22b**.

5b: Schmp. >350 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 597 nm (4.97); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.63 (t, 12 H, CH₂), 3.77 (t, 12 H, CH₂), 7.21 (d, 6 H, CH), 7.32 (d, 6 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.56, 65.64, 113.42, 127.29, 139.25, 155.44, 176.53

6b: Schmp. 161–163 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 582 nm (4.77); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.37 (t, 8 H, CH₂), 3.75 (t, 8 H, CH₂), 3.83 (t, 4 H, CH₂), 7.07 (d, 4 H, CH), 7.19 (d, 2 H, CH), 7.34 (d, 2 H, CH), 7.43 (d, 1 H, CH), 7.86 (d, 1 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.72, 52.09, 65.17, 65.74, 113.43, 119.66, 127.61, 130.14, 134.23, 148.91, 158.81, 171.43, 179.66

7b: Schmp. 180–185 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 579 nm (4.92); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.56 (t, 8 H, CH₂), 3.76 (t, 8 H, CH₂), 3.81 (t, 4 H, CH₂), 3.85 (t, 4 H, CH₂), 7.16 (d, 4 H, CH), 7.45 (d, 4 H, CH), 8.18 (s, 1 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.49, 49.61, 65.11, 65.61, 113.46, 126.51, 129.25, 136.79, 154.97, 162.86, 179.96, 179.99

16b: Schmp. >370 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 615 nm (4.97); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.51 (t, 12 H, CH₂), 3.77 (t, 12 H, CH₂), 6.79 (d, 3 H, CH), 7.68 (d, 3 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 49.85, 65.15, 110.18, 123.23, 142.38, 142.89, 171.02

17b: Schmp. 206–209 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 609 nm (4.83); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.32 (t, 4 H, CH₂), 3.63 (t, 8 H, CH₂), 3.76 (m, 12 H, CH₂), 6.90 (d, 2 H, CH), 7.07 (d, 2 H, CH), 7.33 (d, 2 H, CH), 7.55 (d, 2 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.99, 50.52, 65.26, 65.96, 112.54, 113.50, 125.13, 127.02, 133.17, 145.03, 152.82, 171.80, 173.56

18b: Schmp. 235–242 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 623 (4.77), 541 nm (4.42); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.62 (t, 12 H, CH₂), 3.76 (t, 12 H, CH₂), 6.92 (d, 2 H, CH), 7.74 (s, 1 H, CH), 7.83 (d, 2 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 48.26, 50.45, 65.27, 112.48, 122.52, 124.18, 139.99, 144.25, 150.36, 172.90, 174.82

19b: Schmp. 163–165 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 582 nm (4.50); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.33 (t, 4 H, CH₂), 3.64 (t, 4 H, CH₂), 3.75 (m, 8 H, CH₂), 3.81–3.86 (m, 8 H, CH₂), 6.92 (d, 1 H, CH), 7.09 (d, 2 H, CH), 7.34 (d, 2 H, CH), 7.55 (d, 1 H, CH), 7.66 (s, 1 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.67, 48.36, 51.87, 65.08, 65.68, 66.17, 113.42, 124.99, 126.16, 131.33, 132.95, 133.41, 148.27, 152.88, 168.29, 175.58, 177.62, 179.56

20b: Schmp. 265–268 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 600 nm (4.44); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.64 (m, 8 H, CH₂), 3.75 (m, 8 H, CH₂), 3.84 (8 H, m, CH₂), 7.30 (d, 1 H, CH), 7.87 (s, 2 H, CH), 8.12 (d, 1 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 48.30, 51.80, 65.15, 104.54, 118.18, 122.82, 127.51, 147.58, 151.66, 175.05, 176.72

21b: Schmp. 114–115 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 558 nm (4.24); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.25 (t, 4 H, CH₂), 3.76 (t, 8 H, CH₂), 3.80–3.82 (m, 12 H, CH₂), 7.31 (d, 2 H, CH), 7.58 (d, 2 H, CH), 8.18 (s, 2 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.37, 49.36, 65.06, 65.60, 113.40, 125.07, 126.99, 134.79, 154.29, 161.65, 169.28, 178.28

22b: Schmp. 171–173 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 570 nm (4.42); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.78 (m, 24 H, CH₂), 8.35 (s, 3 H, CH); ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 49.02, 65.09, 124.63, 142.93, 158.74, 177.18

entstehen dabei entweder N,N-disubstituierte 2-Amino-5-(chloracetyl)thiophene **11**, 2-Amino-5-(chloracetyl)thiazole **12** oder N,N'-persubstituierte Bis(2-amino-5-thienyl)ketone **13** bzw. Bis(2-amino-5-thiazolyl)ketone **15**. Die beiden letztgenannten Verbindungstypen sind alternativ aber auch, ebenso wie die N,N'-persubstituierten (2-Amino-5-thiazolyl)(2-amino-5-thienyl)ketone **14**, durch Umsetzung der beiden 5-Chloracetyl-substituierten 2-Aminothiophene und 2-Aminothiazole **11** bzw. **12** mit einem entsprechenden Thioacrylamid-Derivat **8** bzw. **9** zugänglich.

Nach einer der oben genannten Syntheserouten können dann auch die heterocyclischen Michlers-Keton-Analoga **13–15** in die jeweiligen heteroanalogen Kristallviolett-Analoga **16–22** überführt werden, sodass damit eine vollständige Serie

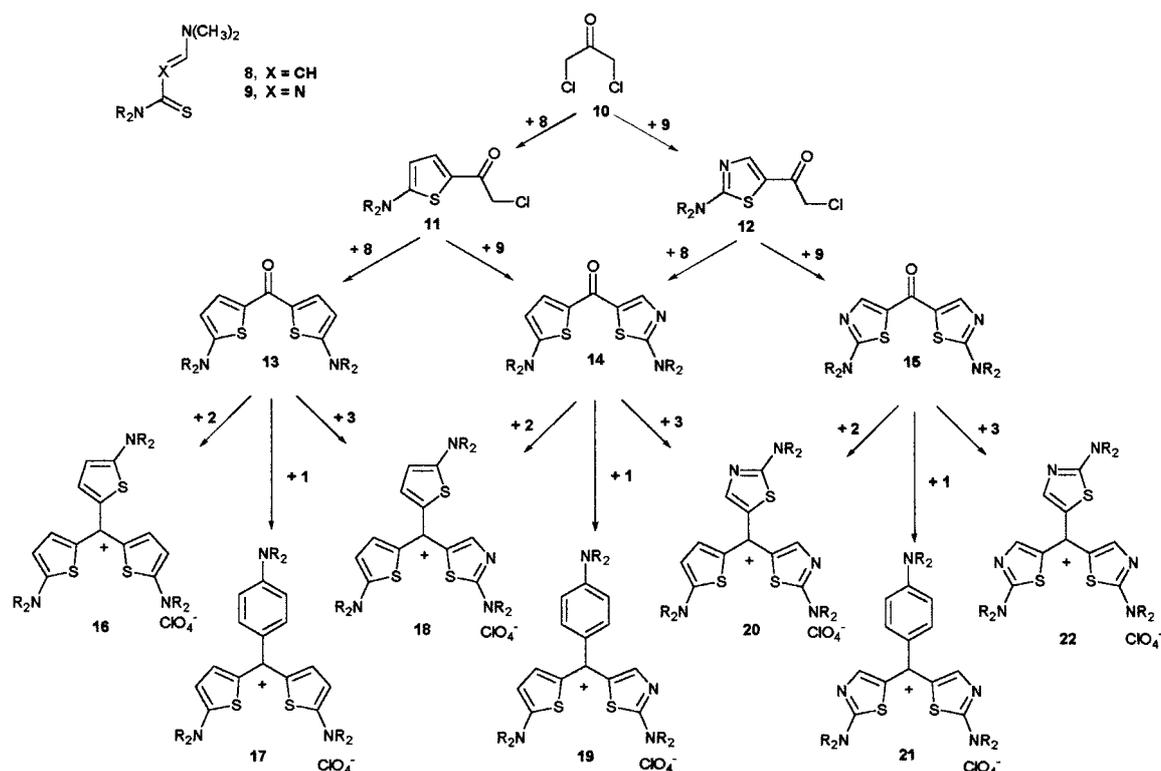
von Thiophen- und Thiazol-haltigen Kristallviolett-Analoga zugänglich wird (Schema 2, Tabelle 1).

Die Strukturen aller von uns hergestellten heterocyclischen Kristallviolett-Analoga **6**, **7** und **16–22** konnten durch Elementaranalysen und NMR-Spektren (Tabelle 1) abgesichert werden.^[19] Sowohl die ¹H- als auch die ¹³C-NMR-Spektren sind relativ einfach und übersichtlich. Im Arenbereich der ¹H-NMR-Spektren finden sich lediglich Dubletts oder, wie im Falle der Thiazolyl-substituierten Derivate, nur einzelne Singulets. Die ¹³C-NMR-Signale des zentralen Methinatoms liegen in Abhängigkeit von der Art der jeweiligen carbo- oder heterocyclischen Flügelgruppen zwischen δ = 140 und 160.

Die heterocyclischen Kristallviolett-Analoga **6**, **7** und **16–22** sind erwartungsgemäß tieffarbige Verbindungen mit intensiver Lichtabsorption im sichtbarem Spektralbereich (Tabelle 1). Ähnlich wie beim Kristallviolett-Derivat **5b**, das durch Umsetzung von N-(4-Lithiophenyl)morpholin mit Kohlensäurediethylester und anschließend mit Perchlorsäure erhalten wurde, und im Unterschied zu Malachitgrün, einem Triphenylmethanfarbstoff mit nur zwei Dimethylaminogruppen an den drei Phenylringen, zeigen die UV/Vis-Spektren von **6**, **7** und **16–22** in diesem Bereich in der Regel nur eine Absorptionsbande (Abbildung 1), die zumeist an ihrer kürzerwelligen Flanke, bei **7b** allerdings auch an der langwelligen Flanke, eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter aufweist. Die Lage des Absorptionsmaximums dieser Bande hängt kaum von den Substituenten an den Aminogruppen, jedoch merklich von den heterocyclischen Gruppen ab. Nach theoretischen Vorstellungen wird diese Bande durch zwei Übergänge hervorgerufen, die senkrecht zueinander polarisiert sind.^[4] Diese Übergänge sind in den heterocyclischen Verbindungen offenbar, ebenso wie bei Kristallviolett, energetisch sehr ähnlich, sodass auch bei Verbindungen mit zwei oder drei (z. B. **19**) unterschiedlichen Flügelgruppen nur eine recht geringe Bandenaufspaltung auftritt.

Bisher ist es wegen der geringen Größe der gebildeten Kristalle leider noch nicht gelungen, von den hier erstmalig beschriebenen heterocyclischen Kristallviolett-Analoga Kristallstrukturanalysen anzufertigen, sodass über die relative räumliche Anordnung der einzelnen Flügelgruppen noch keine verbindlichen Aussagen getroffen werden können. Aus Kraftfeldrechnungen geht jedoch hervor,^[20] dass aufgrund eines geringeren Raumbedarfs eines heterocyclischen Fünfrings gegenüber dem eines carbocyclischen Sechsrings bei allen Verbindungen mit zwei heterocyclischen Flügelgruppen diese coplanar sind. Hierin unterscheiden sich diese Verbindungen von Kristallviolett **5a**, das nach den von uns durchgeführten Kraftfeldrechnungen und im Einklang mit den ermittelten Kristallstrukturdaten^[21] eine propellerartige Struktur aufweist, aber auch von den strukturell charakterisierten Tris(bithienyl)methinium- oder Tris(trithienyl)methinium-Ionen, die ebenfalls propellerartig aufgebaut sind.^[22]

Zur Illustration dieses Sachverhaltes an den hier beschriebenen Verbindungen sind in Abbildung 2 beispielhaft die durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Strukturen des Kations von Kristallviolett **5a** und des Tris(2-dimethylamino-5-thienyl)methinium-Ions von **16a** gezeigt. Das Kristallviolett-Kation weist eine propellerartige Struktur auf, bei der alle



Schema 2. Synthese der Kristallviolett-Farbstoffe 16–22.

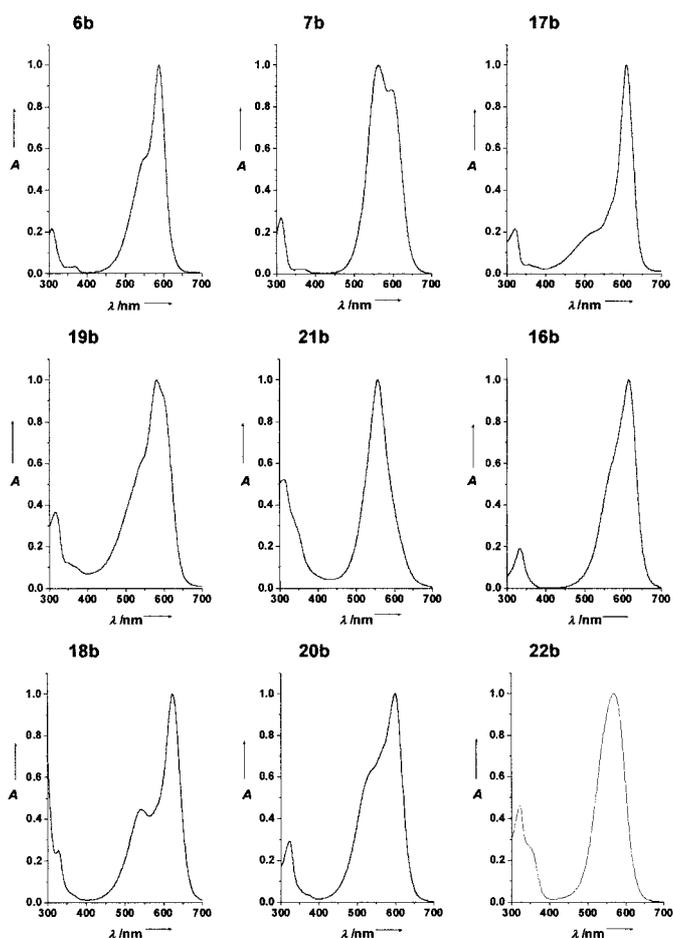


Abbildung 1. Absorptionsspektren heteroanaloger Kristallviolett-Derivate.

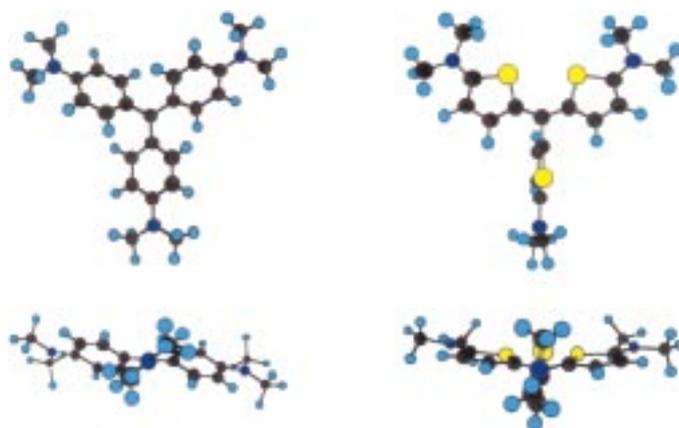


Abbildung 2. MM2-optimierte Strukturen des Kations von Kristallviolett 5a (links) und des Tris(2-dimethylamino-5-thienyl)methinium-Ions von 16a (rechts).

Flügelgruppen gegenüber der zentralen Trimethylenmethan-Einheit nahezu gleichmäßig verdrillt sind, während das heterocyclische Analogon neben einer weitgehend planaren Bis(2-dimethylamino-5-thienyl)methinium-Einheit durch eine dazu nahezu senkrecht stehende 2-Dimethylamino-5-thienyl-Einheit ausgezeichnet ist. Da Kraftfeldrechnungen bei größeren π -Systemen häufig mit Unsicherheiten behaftet sind, wurden Ab-initio-Rechnungen durchgeführt. Den bisher vorliegenden Ergebnissen zufolge weisen die verschiedenen Konformere der schwefelhaltigen Verbindungen relativ flache Energieminima auf, was das Auffinden des globalen Minimums und damit das Auffinden der stabilsten Konformation erschwert.^[23]

Es muss abgewartet werden, ob sich die Besonderheiten in der Struktur der hier beschriebenen heteroanalogen Kristallviolett-Derivate auch auf ihr NLO-Verhalten auswirken, das in einem entscheidenden Ausmaß von der Molekülsymmetrie und dem Charakter ihrer angeregten Zustände geprägt wird.^[24] Nach theoretischen Betrachtungen sollten Moleküle mit zwei energetisch nahezu entarteten und zudem noch zueinander senkrechten elektronischen Übergängen ein besonderes NLO-Verhalten aufweisen, das auf eine octopolare Ladungsverteilung im betreffenden Molekülsystem hinweist.^[25]

Experimentelles

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrometer UV-2501 PC der Fa. Shimadzu, Tokyo, und die NMR-Spektren mit einem Spektrometer Gemini 300 der Fa. Varian, Zürich, gemessen.

Synthese der Bis(heteroaryl)ketone 13b–15b und ihrer Vorstufen 11b und 12b: Zu einer Lösung von 3-Dimethylaminothioacrylmorpholid **8b** (10 mmol) bzw. Dimethylaminomethylenmorpholinthioharnstoff **9b** (10 mmol) in Acetonitril (50 mL) werden 1–5 Äquiv. 1,3-Dichloraceton **10** gegeben. Das Gemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird Triethylamin (30 mmol) gegeben, die Lösung erneut zum Sieden erhitzt und dann in Wasser (100 mL) gegossen. Der dabei ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und aus Ethanol oder DMF umkristallisiert. **11b:** Ausbeute 23%; Schmp. 156–158 °C (Ethanol); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.29 (t, 4H, CH₂), 3.81 (t, 4H, CH₂), 4.40 (s, 2H, CH₂Cl), 6.05 (d, 1H, CH), 7.54 (d, 1H, CH). **12b:** Ausbeute 63%; Schmp. 164–166 °C (Ethanol); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.59 (t, 4H, CH₂), 3.78 (t, 4H, CH₂), 4.39 (s, 2H, CH₂Cl), 7.91 (s, 1H, CH). **13b:** Ausbeute 74%; Schmp. 286 °C (DMF); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.28 (t, 8H, CH₂), 3.84 (t, 8H, CH₂), 6.10 (d, 2H, CH), 7.61 (d, 2H, CH). **14b:** Ausbeute 98%; Schmp. 306–307 °C (DMF); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.29 (t, 4H, CH₂), 3.60 (t, 4H, CH₂), 3.83 (m, 8H, CH₂), 6.10 (d, 1H, CH), 7.60 (d, 1H, CH), 7.90 (s, 1H, CH). **15b:** quantitative Ausbeute; Schmp. 312–313 °C (DMF); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.57 (t, 8H, CH₂), 3.73 (t, 8H, CH₂), 8.11 (s, 2H, CH).

Synthese der heterocyclischen Kristallviolett-Analoga 16b–22b: Zu einer gekühlten, durch Zugabe einer 1.6M BuLi-Lösung in Hexan (10 mL) zu einer Lösung von 2-Morpholinthiophen **2b** oder 2-Morpholinothiazol **3b** (je 10 mmol) in absolutem Dioxan (50 mL) hergestellten Suspension wird unter Argon eines der Bis(heteroaryl)ketone **13b–15b** (10 mmol) gegeben und die resultierende Mischung 8 h auf dem Wasserbad (90 °C) erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat mit 70-proz. Perchlorsäure (0.5 mL) versetzt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert.

Die Kristallviolett-Analoga **6b** und **7b** wurden analog ausgehend von *N*-(4-Lithiophenyl)morpholin und 2-Morpholinthiophen-5-carbonsäuremethyl-ester bzw. 2-Morpholinthiazol-5-carbonsäuremethylester hergestellt.^[17c]

Eingegangen am 26. Februar 2001 [Z16675]

- [1] H. E. Fierz-David, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Julius Springer, Berlin, **1926**.
- [2] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. II*, Academic Press, New York, **1952**.
- [3] *Colour-Index*, The Society of Dyers and Colourists, **1971**.
- [4] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, **1980**.
- [5] D. R. Greve, S. B. Schougaard, T. Geisler, J. C. Petersen, T. Bjornholm, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1113–1116.
- [6] H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 827–843.
- [7] a) J. Teller, H. Dehne, T. Zimmermann, G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 453–460; b) T. Zimmermann, G. W. Fischer, J. Teller, H. Dehne, B. Olk, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 723–730.

- [8] a) F. A. Mikhailenko, L. I. Shevchuk, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1974**, 1325–1326; b) W. Breitschaft, U. Mayer, G. Seybold, DE 361865 [*Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 152142]; c) H. Hartmann, I. Zug, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4316–4320.
- [9] H. Eilingsfeld, G. Hansen, G. Seybold, G. Zeidler, DE 2735751 [*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 205769].
- [10] a) H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1967**, *36*, 50–72; b) A. A. Shulezhko, *Ukr. Khim. Zh.* **1972**, *67*, 68–70; c) G. G. Dyadyusha, A. M. Kolesnikov, F. A. Mikhailenko, *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 206–213; d) E. Kato, K. Ishii, JP 63172271 [*Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 31368].
- [11] a) V. Bach, K. H. Etzbach, G. Lamm, R. Sens, K. Unterforsthuber, R. Rausch, DE 3928243 [*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 51859]; b) V. Bach, R. Sens, K. H. Etzbach, DE 4031804 [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 71664].
- [12] D. Keil, H. Hartmann, T. Moschny, *Dyes Pigm.* **1991**, *17*, 19–27.
- [13] D. Keil, H. Hartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 979–939.
- [14] a) F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742–744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 719–721; b) H. Hartmann, K. Eckert, A. Schröder, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 567–569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 556–558.
- [15] a) S. Gilmour, S. R. Marder, J. W. Perry, L.-T. Cheng, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 494–496; b) A. K.-Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 132–135; c) A. K.-Y. Jen, V. Rao, K. J. Drost, K. Y. Wong, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2057–2058; d) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1689–1690; e) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1118–1120.
- [16] K. Eckert, A. Schröder, H. Hartmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1327–1334.
- [17] a) A. Knoll, J. Liebscher, *Synthesis* **1984**, 51–53; b) J. Liebscher, A. Knoll, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 8–15; c) H. Hartmann, C. Heyde, I. Zug, *Synthesis* **2000**, 805–808.
- [18] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845; b) J. C. Meslin, H. Quiniou, *Synthesis* **1974**, 298–300; c) J. Liebscher, *Synthesis* **1982**, 1084–1086; d) H. Bredereck, F. Effenberger, H. Hofmann, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 61–73.
- [19] Die Autoren danken Frau C. König, Fachhochschule Merseburg, für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die maximalen Abweichungen (%) der Elementaranalysen betragen: C ± 0.57, H ± 0.51, N ± 0.34, S ± 0.38.
- [20] ChemOffice, Pro version 5D, Cambridge Software Corp., **1999**.
- [21] C. Stora, *C.R. Acad. Sci. Ser. 2* **1958**, *246*, 1693.
- [22] F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1013–1018.
- [23] Die Autoren danken J. Fabian, Technische Universität Dresden, für die Durchführung dieser Rechnungen, über die demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird.
- [24] a) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77–105; b) S. Brasselet, F. Cherioux, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1915–1920.
- [25] J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1998**, *32*, 121–217.