

Antiaromatische Verbindungen

DOI: 10.1002/ange.200500831

3,5,7,9-Tetraphenylhexaazaacridin: eine hoch-stabile, schwach antiaromatische 16 π -Spezies**

Peter Langer, Anja Bodtke, Nehad N. R. Saleh,
Helmar Görts und Peter R. Schreiner**

Die Effizienz elektronischer, magnetischer und optischer Funktionseinheiten, die auf organischen Materialien basieren, ist eng mit deren HOMO-LUMO-Energieabstand ver-

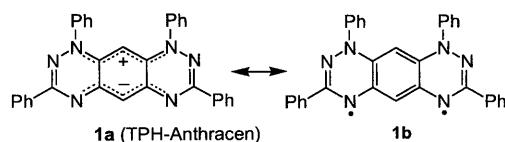
[*] Prof. Dr. P. Langer
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6412
E-mail: peter.langer@uni-rostock.de
und
Leibniz-Institut für Organische Katalyse (IfOK)
an der Universität Rostock e.V.
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Prof. Dr. P. R. Schreiner
Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-99-34309
E-mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de
und
The University of Georgia, Department of Chemistry
Athens, GA (USA)
E-mail: prs@chem.uga.edu
Dr. A. Bodtke, Dr. N. N. R. Saleh
Institut für Chemie und Biochemie
Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald
Soldmannstraße 16, 17487 Greifswald (Deutschland)
Dr. H. Görts
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Jena
August-Bebel-Straße 2, 07740 Jena (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Bundesland Mecklenburg-Vorpommern (Stipendium für A.B.), durch die Dr. Dr. Gerda-von-Mach-Gedächtnisstiftung (Stipendium für N.N.R.S.) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. P.R.S. wurde an der University of Georgia durch die National Science Foundation (CHE-0209827) gefördert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Syntheseprotokolle, spektroskopische Daten, Tabellen der Verdünnungsreihen und der absoluten elektronischen Energien, ZPVEs, Cartesische Koordinaten aller optimierten Spezies) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

bunden.^[1] Die Struktur von Tetraphenylhexaazaanthracen (TPH-Anthracen, **1**) – als stabile, stark fluoreszierende

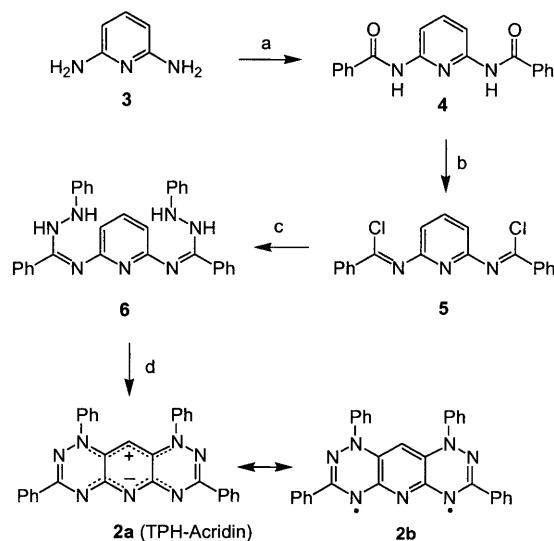


Verbindung 1908 erstmals hergestellt^[2] – wurde kürzlich von Wudl und Houk et al. untersucht; demnach liegt **1** als zwitterionisches Cyanin vor (Grenzstruktur **1a**), das einen photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer zu einem Radikalpaar eingeht.^[3,4] Wudl und Houk et al. schlossen aus ihren Untersuchungen, dass die Antiaromatizität von **1** durch die Dominanz der Cyanin-Ionen-Stabilisierung überkompensiert wird. Allerdings wurden die aromatischen Eigenschaften von **1** nicht im Detail untersucht, diese können aber z.B. durch Untersuchung der Kern-unabhängigen chemischen Verschiebungen (nucleus-independent chemical shifts, NICS) abgeschätzt werden.^[5]

In der vorliegenden Arbeit stellen wir das unseres Wissens erste Hexaazaacridin vor, nämlich 3,5,7,9-Tetraphenylhexaazaacridin (TPH-Acridin, **2**). Basierend auf einer Kombination von experimentellen und quantenmechanischen Rechnungen zeigen wir, dass sowohl **1** als auch **2** als stabile, schwach antiaromatische, zwitterionische 16π-Strukturen mit niedrig liegenden Triplettzuständen angesehen werden müssen. Neutrale Moleküle sind meist weniger polarisiert als ihre angeregten Zustände, insofern stellt **2**, zusammen mit seinem C-Analogon **1**, eine Ausnahme dar, da seine Zustandspolarität umgekehrt ist und die Photoanregung zu einem weniger polarisierten angeregten Zustand führt. Als Konsequenz sind die normalerweise viel höher liegenden Triplettzustände den Singulettzuständen energetisch ungewöhnlich nah. Es ist anzunehmen, dass geeignet substituierte Acridine offensichtliche Grundzustände aufweisen und exzellente Kandidaten für die Entwicklung organischer Magnete und Datenspeichereinheiten sein können.^[1]

Die Synthese von TPH-Acridin (**2**) folgt im Wesentlichen der Strategie zur Synthese von **1** (Schema 1).^[2,3] Der Schlüsseleschritt, die oxidative Cyclisierung von **6**, verlief jedoch sehr unsauber und lieferte **2** in lediglich 3% Ausbeute. Nach viel Optimierungsarbeit fanden wir, dass **2** reproduzierbar in 10% Ausbeute hergestellt werden kann. Dabei spielte neben der Aufreinigungstechnik des Endproduktes **2** besonders die Qualität des eingesetzten Amidrazons **6** eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang erwies sich die Synthese des (recht instabilen) Bis(imidoyl)dichlorids **5** in hoher Reinheit als äußerst wichtig und erforderte eine sehr sorgfältige Handhabung und Aufarbeitung.

Das tiefviolette Hexaazaacridin **2** ist luft- und thermisch stabil (bis 400°C) und besitzt eine äußerst geringe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bemerkenswert ist ein ausgeprägter solvatochromer Charakter (Tabelle 1): Eine Lösung von **2** in DMF zeigte eine orange Färbung ($\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$) und eine, trotz sehr geringer Löslichkeit, kräftige Fluoreszenz bei $F(\lambda_{\text{max}}) = 585 \text{ nm}$. In Trifluoressigsäure ist **2**



Schema 1. Synthese von TPH-Acridin (**2a**): a) PhCOCl (2 Äquiv.), NEt₃ (2 Äquiv.), CH₂Cl₂, 14 h, 0–20°C, 48%; b) PCl₅ (2.9 Äquiv.), Toluol, 1.5 h, 20°C, dann 2 h, Rückfluss, 88%; c) PhNHNH₂ (2.7 Äquiv.), *n*-Hexan, 14 h, 0–20°C, 90%; d) Luft, DBU (2.8 Äquiv.), MeOH, 4 d, 20°C, 10%. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Tabelle 1: Solvatochromie von **2**.

Lösungsmittel	λ_{max} (lg ε)	Lösungsfarbe
DMF	547 (4.51)	orange, stark fluoreszierend, wenig löslich
CH ₃ CO ₂ H	535 (4.57)	orange, fluoreszierend, wenig löslich
konz. HNO ₃	–	rot, sehr wenig löslich
konz. H ₃ PO ₄	540 (4.29)	blauviolett, wenig löslich
konz. HClO ₄	–	grün, sehr wenig löslich
CF ₃ CO ₂ H	–	tiefviolett, merklich löslich
konz. H ₂ SO ₄	662 (4.34)	tiefgrün, gut löslich

dagegen unter Bildung des Kations **2**-H⁺ besser löslich (tiefviolette Lösung); daher wurden alle NMR-Experimente in [D₁]TFA durchgeführt. In Eisessig, konzentrierter Salpetersäure, Phosphorsäure und Perchlorsäure löste sich **2**, wenn auch nur geringfügig, mit oranger, roter, blauvioletter bzw. grüner Farbe. Eine gute Löslichkeit und ein starker bathochromer Effekt wurden in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = 662 \text{ nm}$, tiefgrüne Lösung). Durch schrittweise Verdünnung dieser Lösung mit Wasser oder Aceton veränderte sich die Farbe von Grün über Blau und Violett nach Rosa bzw. Orange (quantitative Messreihen: siehe Hintergrundinformationen). Dieser Prozess ist reversibel. Insgesamt hat neben der Säurestärke und Konzentration offenbar auch das Säureanion einen Einfluss auf die Absorption der Lösung, was auf die Bildung von Aggregaten hinweist.

Die Struktur von TPH-Acridin (**2**) konnte durch eine Kristallstrukturanalyse des Kations (**2**-H⁺), hergestellt durch Umsetzung von **2** mit Salzsäure und Eisessig, unabhängig bestätigt werden (Abbildung 1 und 2). Bei protoniertem TPH-Acridin handelt es sich um ein symmetrisches Molekül; die Protonierung erfolgte am zentralen Stickstoffatom. Die Analyse der Bindungslängen deutet darauf hin, dass proto-

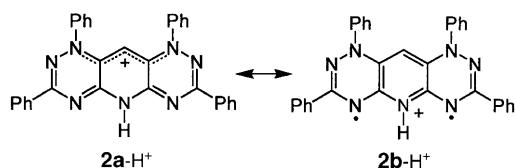


Abbildung 1. Resonanzstrukturen von protoniertem TPH-Acridin (**2-H⁺**).

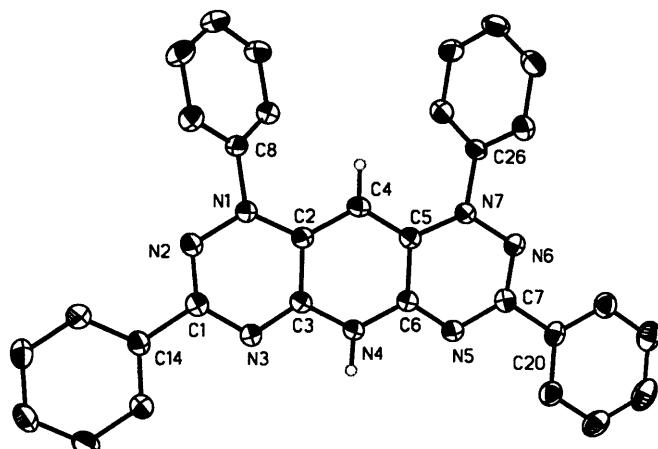


Abbildung 2. ORTEP-Plot von protoniertem TPH-Acridin (**2-H⁺**). Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N1-C2 1.353(3), N1-N2 1.368(3), N2-C1 1.307(3), N3-C3 1.304(3), N3-C1 1.368(3), N4-C3 1.359(3), N4-C6 1.359(3), C2-C4 1.390(3), C2-C3 1.441(3); C2-N1-N2 123.28(19), C1-N2-N1 116.34(19), C3-N3-C1 115.8(2), C3-N4-C6 123.7(2), N2-C1-N3 126.2(2), N1-C2-C4 125.4(2), N1-C2-C3 114.46(19), C4-C2-C3 120.2(2), N3-C3-C2 123.3(2). CCDC 255822 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

niertes TPH-Acridin eher in der Resonanzstruktur **2a-H⁺** und nicht in Form des Diradikals **2b-H⁺** vorliegt.

Um die elektronische Natur von **2** im Detail zu verstehen, haben wir seine Eigenschaften berechnet und mit denen von **1** verglichen. Da Wudl und Houk et al. erfolgreich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Untersuchung der Strukturen und Energien von **1** anwendeten, haben wir denselben Ansatz (B3LYP) gewählt,^[6] allerdings für die Energien den Basissatz von 6-31G* auf 6-311+G** für die auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau optimierten Strukturen erhöht, da wir eine merkliche Basissatzabhängigkeit der Singulett-Triplett-Energieaufspaltung (ΔE_{ST}) feststellten; dies ist für Moleküle mit hochpolarisierter Grundzustand und energetisch dicht aneinander liegenden angeregten Zuständen nicht unerwartet. Unser endgültiges Niveau war daher B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31G*; Unterschiede in der Nullpunkt-Schwingungsenergie (zero-point vibrational energy, ZPVE) sind sehr gering und wurden daher nicht berücksichtigt (die ZPVE-Werte sind in den Hintergrundinformationen aufgelistet). Zur Berechnung der UV-Spektren wurde eine zeitabhängige DFT-Methode (TD-B3LYP/6-311+G**) verwendet, die für die Beschreibung vertikaler Anregungszustände geeigneter ist als eine Berechnung mittels der Konfigurationswechselwirkung ein-

zelner Anregungen (configuration interaction with single excitations, CIS).^[7]

Da auch die Struktur von **1** durch eine Kristallstrukturanalyse bekannt ist,^[3] allerdings von Wudl und Houk et al. nicht für das vollständige Molekül berechnet wurde (die Phenylgruppen wurden durch Wasserstoffatome ersetzt),^[3] haben wir zunächst die Struktur von **1** optimiert, um festzustellen, ob unser theoretischer Ansatz die strukturellen Details innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen reproduzieren kann. Wir haben **1** in C_s - und C_2 -Symmetrie, die wechselseitig durch Drehung um eine N-Phenylgruppe ineinander überführt werden können, berechnet und fanden, dass die C_s -Form energetisch günstiger bevorzugt ist (0.3 kcal mol⁻¹); die Kristallstruktur ist aufgrund von Packungseffekten asymmetrisch (C_1). Die entscheidenden Strukturparameter stimmen gut überein (Abbildung 3), sodass unser Ansatz brauchbare strukturelle Daten für **2** liefern sollte. Die Phenyl-Substituenten in **1** erniedrigen ΔE_{ST} um 2.4 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-31G*). Allerdings erhöht sich ΔE_{ST} um 17.1 kcal mol⁻¹ (16.3 kcal mol⁻¹ für die bevorzugte C_s -Struktur), wenn man auf unserem besseren Referenz-Niveau einen besser polarisabaren und diffusen Basissatz verwendet. Zum eindeutigen Vergleich wurde die Struktur von **2-H⁺** auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau optimiert. Die entscheidenden Strukturpara-

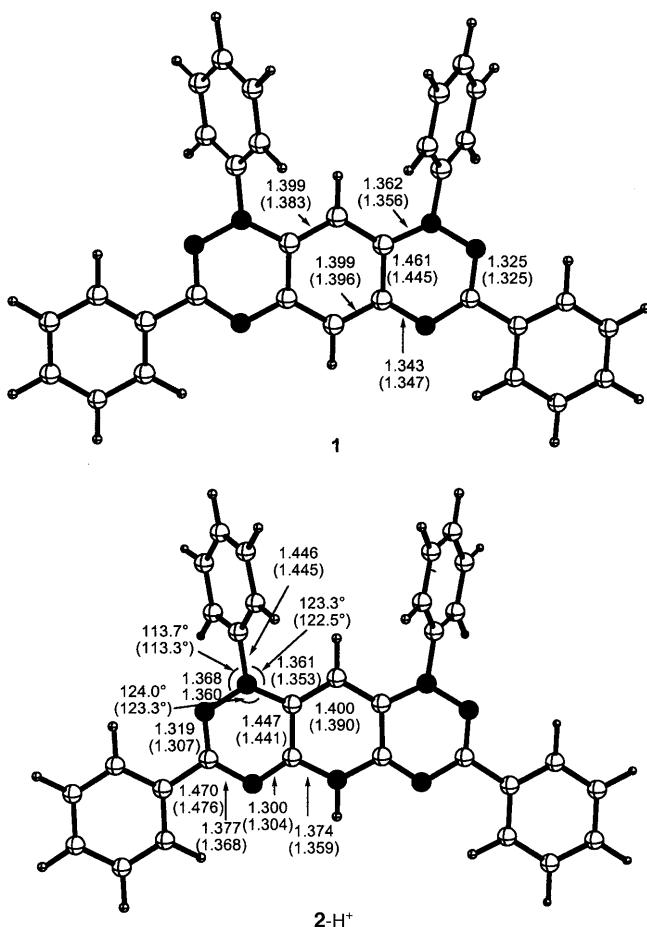


Abbildung 3. TPH-Anthracen (**1**) und protoniertes TPH-Acridin (**2-H⁺**): Vergleich ausgewählter Bindungslängen [\AA] der berechneten Struktur (B3LYP/6-31G*) und der Kristallstruktur (in Klammern).

meter stimmen hervorragend mit der Kristallstrukturanalyse überein (Abbildung 3).

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten ^{13}C -NMR-Daten von **2-H⁺** (das Spektrum wurde in [D₁]TFA aufgenommen) erbrachte ebenfalls gute Übereinstimmung (Tabelle 2): Die mittlere Abweichung der berechneten Daten zu tieferem Feld betrug lediglich 5 ppm. Die Abweichung kann durch die Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten erklärt werden.

Das UV-Spektrum konnte ebenfalls rechnerisch mit einem Absorptionsmaximum von 506 nm gut reproduziert werden (experimentell: 535 nm in Eisessig). Das Absorptionsmaximum kann einem angeregten Zustand zugeordnet werden, der qualitativ dem tiefsten Tripletztzustand entspricht (ähnlich wie bei **1**).^[3] Analog zu **1** ist das Fluoreszenzspektrum kein Spiegelbild des UV/Vis-Absorptionsspektrums. Die Stokes-Verschiebung von **2** beträgt 26000 cm⁻¹ und ist somit sogar größer als die von **1** (15000 cm⁻¹); dies entspricht dem fünf- bis vierzigfachen Wert der Stokes-Verschiebung eines typischen Laserfarbstoffs.^[8]

Neutrales Azaacridin **2** weist einen C_s -Singulett-Grundzustand mit einem ΔE_{ST} -Wert von 15.1 kcal mol⁻¹ auf; diese Energielücke ist auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau mit 21.1 kcal mol⁻¹ deutlich größer. Der C_2 -Singulettzustand liegt um 7.9 kcal mol⁻¹ höher und zeigt einen noch größeren Basissatzeffekt auf ΔE_{ST} (20.8 kcal mol⁻¹ auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau gegenüber 6.2 kcal mol⁻¹ auf unserem Referenzniveau). Stabilitätstests ergaben keine Instabilitäten der Wellenfunktionen der Singulettzustände, was bedeutet, dass der geringe ΔE_{ST} -Wert auf der Basis von Aromatizität/Antiaromatizität interpretiert werden kann (siehe unten). Wie Anthracen **1** ist Acridin **2** hochpolar (Dipolmoment = 8.2 D) und zeigt eine deutliche Ladungstrennung. Das Stickstoffatom im zentralen Ring ist am stärksten negativ polarisiert (-0.53 basierend auf einer NBO-Analyse) und ist damit der bevorzugte Ort für eine Protonierung (sowohl in der C_s - als auch in der C_2 -Form); eine Protonierung an N3 und N2 ist um 3.8 bzw. 18.4 kcal mol⁻¹ weniger günstig. Dies wurde eindrucksvoll durch die Kristallstrukturanalyse von **2-H⁺** bestätigt.

Die auf die Ringmitten bezogenen NICS-Werte (Tabelle 3) zeigen, dass alle drei Ringe des Acridins **2** antiaromatisch sind. Ähnliches gilt für das Anthracen **1**, wobei dort der Grad der Antiaromatizität zwischen den Ringen noch stärker variiert. Da NICS-Werte in der Ringebene oftmals von σ -Anteilen der benachbarten Bindungen beeinflusst werden,

Tabelle 3: NICS-Werte (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31G*) von **1**, **2** und **2-H⁺**.

NICS-Wert relativ zur Ringmitte	1 innerer	1 äußere	2 innerer	2 äußere	2-H ⁺ innerer	2-H ⁺ äußere	Cyclobutadien (D_{4h})
0.0	+0.6	+7.9	+3.5	+6.3	+3.1	+4.1	+27.1
0.5	-1.1	+5.6	+0.9	+4.0	+1.5	+1.9	+27.9
1.0	-2.0	+2.6	-1.1	+1.4	+0.3	-0.1	+19.0
2.0	-0.2	+0.7	-0.5	+0.1	+0.2	-0.3	+4.5
3.0	+0.2	+0.2	-0.2	-0.1	0.0	-0.2	+1.2
4.0	+0.2	+0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.2	+0.4

haben wir die NICS-Werte oberhalb der Ringebenen berechnet und zum Vergleich auch einen Extremfall eines antiaromatischen Moleküls betrachtet, nämlich D_{4h} -Cyclobutadien.^[9] Dabei wird deutlich, dass bei **1**, **2** und **2-H⁺** die Ringe auch 0.5 Å oberhalb der Ringebene schwach antiaromatisch sind, mit Ausnahme des inneren Rings von **1**. Für weiter entfernte NICS-Punkte fällt der antiaromatische Charakter schnell ab (insbesondere für die inneren Ringe), und die berechneten NICS-Werte weisen auf nichtaromatische Verbindungen hin. Dieses Abklingen der Antiaromatizität ist deutlich stärker ausgeprägt als beim Cyclobutadien, was hauptsächlich mit der Ringgröße und der hohen Polarität der Heterocyclen zu erklären ist.

Aufgrund der Ergebnisse müssen sowohl **1** als auch **2** als stabile, schwach antiaromatische Moleküle mit hochpolaren Singulett-Grundzuständen angesehen werden. Unsere Schlussfolgerungen werden durch visuelle Analyse des HOMO von **2** (C_s) gestützt (Abbildung 4), das symmetrisch

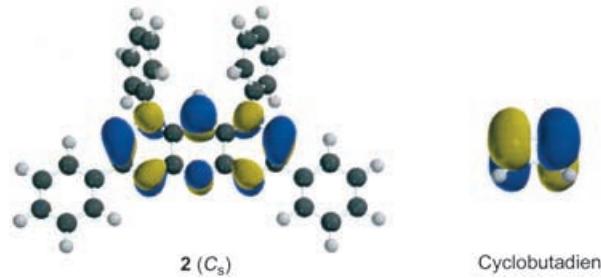


Abbildung 4: HOMOs von **2** und Cyclobutadien (nur eines der beiden entarteten HOMOs ist gezeigt).

π -antibindend ist. Dies ist analog zu dem einfachen antiaromatischen Singulett des extrem instabilen D_{4h} -symmetrischen Cyclobutadiens, das bekanntermaßen einen Tripletztzustand aufweist. Bemerkenswerterweise liegt der ΔE_{ST} -Wert für Cyclobutadien in derselben Größenordnung (5.9 kcal mol⁻¹ auf B3LYP/6-311+G**-Niveau und 11.5 kcal mol⁻¹ auf

Tabelle 2: Experimentelle und berechnete (B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-31G*) chemische Verschiebungen (in ppm, relativ zu TMS als internem Standard) im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2-H⁺**.

Typ	CH	CH	CH	CH	C	CH	CH	CH	C	C	C	C
exp.	91.1	126.3	129.4	131.2	132.1	132.5	134.0	135.4	141.2	141.5	158.3	158.6
theor.	89.2	133.5	134.8	136.7	136.2	139.0	139.8	143.1	143.0	147.3	159.1	166.0
$\Delta\delta$	1.9	7.2	5.4	5.5	4.1	6.5	5.8	7.7	1.8	5.8	0.8	7.4

CCSD(T)/cc-pVDZ//B3LYP/6-311 + G**-Niveau)^[10] wie für **1** und **2**. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die polycyclischen Strukturen **1** und **2** tatsächlich als stabile antiaromatische Verbindungen angesehen werden können. Für den Fall des TPH-Anthracens steht diese Aussage im formalen Widerspruch zu den Schlussfolgerungen von Wudl und Houk et al.,^[3] die besagen, dass die doppelte Cyanin-Ionen-Stabilisierung des Zwitterions **1a** gegenüber der formalen 16π-Antiaromatizität (**1b**) begünstigt ist;^[11] allerdings ging die damalige Studie von einem kleineren Modellsystem und einem niedrigeren Theorieniveau aus, was, wie oben gezeigt, einen sehr großen Einfluss hat. Beide Argumentationen schließen sich bei genauerer Betrachtung nicht aus, da es sich hier offensichtlich um schwach antiaromatische Systeme handelt, die diesem ungünstigen Zustand durch starke Polarisation ausweichen, was allerdings nicht vollständig gelingt.

Zusammenfassend berichteten wir über die Synthese und Charakterisierung von TPH-Acradin, dem ersten Hexaazaacridin. Die Struktur und spektroskopischen Eigenschaften von TPH-Acradin und TPH-Anthracen wurden durch DFT-Rechnungen und NICS-Analyse untersucht. TPH-Acradin und TPH-Anthracen werden als zwitterionische Strukturen mit sehr niedrig liegenden Triplettzuständen beschrieben. Im formalen Widerspruch zu früheren Untersuchungen müssen beide polycyclischen Strukturen als stabile, schwach antiaromatische 16π-Systeme betrachtet werden. TPH-Acradin und TPH-Anthracen sind von großem theoretischem und strukturellem Interesse und zeigen bemerkenswerte physikalische Eigenschaften, die für organomagnetische Anwendungen genutzt werden könnten.

Eingegangen am 6. März 2005
Online veröffentlicht am 20. Juli 2005

Stichwörter: Antiaromatizität · Aromatizität · Dichtefunktionalrechnungen · Hexaazaacridin · Hexaazaanthracen

- [1] Oligothiophene mit energetisch niedrigen Triplettzuständen:
a) F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 513; b) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716; c) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684; d) A. Dodabalapur, L. Torsi, H. E. Katz, *Science* **1995**, *268*, 270; e) A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, A. W. P. Fung, H. E. Katz, *Science* **1996**, *272*, 1462; für das bisher noch nicht hergestellte Cyclohepta[def]fluoren wurde ein energetisch niedriger Triplettzustand vorhergesagt: f) U. Grieser, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2307, zit. Lit.
- [2] P. Pierron, *Ann. Chim. Phys.* **1908**, *15*, 269.
- [3] K. A. Hutchison, G. Srdanov, R. Hicks, H. Yu, F. Wudl, T. Strassner, M. Nendel, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2989.
- [4] K. A. Hutchison, K. Hasharoni, F. Wudl, A. Berg, Z. Shuali, H. Levanon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6362.
- [5] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [6] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [7] R. Singh, B. M. Deb, *Phys. Rep.* **1999**, *311*, 48.

- [8] T. Clark, J. Chandrasekhar, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 435.
- [9] P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
- [10] V. Gogonea, P. von R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1945.
- [11] Während eine Reihe kationischer Cyanine bekannt ist, sind stabile anionische Cyanine selten. Unseres Wissens ist TPH-Acradin (**2**), neben **1**, das erste Molekül mit einem anionischen Stickstoff-Cyaninsystem: a) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer, Berlin, **1983**; b) D. R. Waring, G. Hallas, *The Chemistry and Application of Dyes* (Hrsg.: D. R. Waring, G. Hallas), Plenum, New York, **1990**.