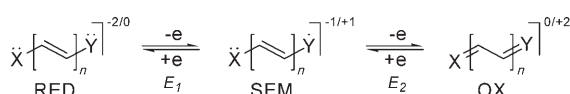


# Ein neuer Blick auf alte Farbstoffe: Dreikernige Cyanine (TNCs) als elektrochrome redoxschaltbare Systeme\*\*

Hermann John, Christoph Briehn, Johann Schmidt, Siegfried Hünig\* und Jürgen Heinze\*

Professor Manfred Christl zum 65. Geburtstag gewidmet

Elektrochrome Systeme liegen vor, wenn reversible Elektronentransferreaktionen mit deutlicher Farbänderung verknüpft sind. Ihre wachsende Bedeutung zeigt sich in zahlreichen Monographien und Übersichtsartikeln.<sup>[1]</sup> Besonders mit organischen Systemen lassen sich rasche Farbwechsel erzielen. Diese leiten sich vorwiegend vom Typ der Violen ab (Schema 1),<sup>[2]</sup> in denen das langwellig absorbierende Radi-

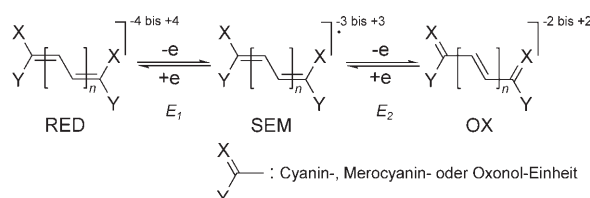


**Schema 1.** Strukturprinzip reversibler Redoxsysteme vom Violentyp ( $2n$  Methingruppen zwischen X und Y); die Bildungskonstante des Semichinons,  $K_{SEM}$ , ist sehr groß.

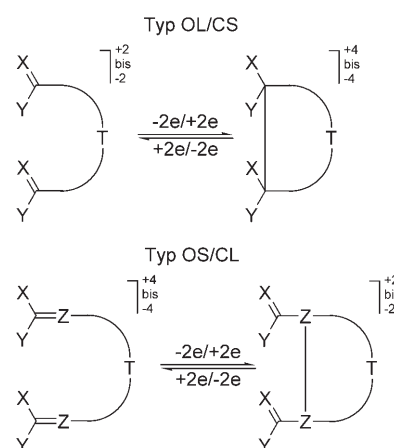
kation meist eine sehr hohe thermodynamische Stabilität aufweist. Da jedoch ihre Persistenz bisweilen begrenzt ist, wurde nach elektrochromen Systemen mit formaler Zweielektronenübertragung gesucht.

Dies lässt sich durch Kupplung von zwei Cyaninsystemen ( $1 + 2n$  Methingruppen zwischen X und Y) erreichen, deren Radikale thermodynamisch instabil sind.<sup>[3]</sup> Beispiele sind in Schema 2<sup>[4]</sup> und 3 gezeigt. Redoxreaktionen nach Schema 1 und 2 ändern nur die Zahl der  $\pi$ -Elektronen. Dagegen werden nach Schema 3 auch  $\sigma$ -Bindungen geschaltet.<sup>[5]</sup>

Nunmehr zeigen wir mit (spektro)elektrochemischen Daten, dass die als Sensibilisatoren altbekannten und inzwischen systematisch untersuchten dreikernigen Cyanine



**Schema 2.** Strukturprinzip reversibler Redoxsysteme vom Violen/Cyanin-Hybridtyp;  $K_{SEM}$  ist (sehr) klein.



**Schema 3.** Strukturprinzipien reversibler Redoxsysteme unter Schaltung von  $\pi/\sigma$ -Bindungen. T: gesättigter oder ungesättigter Spacer;  $Y-C(=X)$ : fargebende  $\pi$ -Systeme von Cyanin-, Merocyanin- oder Oxonol-Einheiten, die durch die Reaktion  $OL \rightarrow CS$  oder  $CL \rightarrow OS$  unterbrochen werden; Z: N oder CR; OL: offene Form, langwellige Absorption; CS: geschlossene Form, kurzwellige Absorption; OS: offene Form, kurzwellige Absorption; CL: geschlossene Form, langwellige Absorption.

(TNCs)<sup>[6]</sup> einen neuen Typ elektrochromer Verbindungen mit intramolekularer  $\pi/\sigma$ -Schaltung repräsentieren. Wir schlagen dafür die beiden komplementären Typen TNC-A und TNC-B vor, die mit je einem Beispiel illustriert werden. Diese beiden TNC-Typen können, wie z.T. bekannt ist, in einem reversiblen Einelektronentransfer persistente Radikale bilden. Wichtiger ist der bisher übersehene formale Zweielektronentransfer unter Bildung einer zentralen Methylencyclopropaneinheit, die das ausgedehnte Y-förmige  $\pi$ -System in drei kurze  $\pi$ -Systeme aufteilt (wahrscheinlich *cis,trans*-Isomergemisch). Dadurch entsteht ein starker hypsochromer Elektrochromieeffekt. Der durch die Endgruppen X, Y und Z bestimmte Ladungszustand von TNC-A und TNC-B signali-

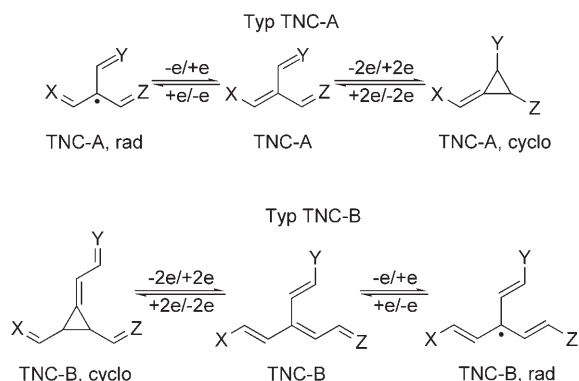
[\*] Dr. C. Briehn, J. Schmidt, Prof. Dr. S. Hünig  
Institut für Organische Chemie  
Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4606  
E-Mail: huenig@chemie.uni-wuerzburg.de

H. John, Prof. Dr. J. Heinze  
Institut für Physikalische Chemie I und  
Freiburger Materialforschungszentrum  
Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6237  
E-Mail: juergen.heinze@physchem.uni-freiburg.de

[\*\*] S.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG für finanzielle Unterstützung sowie Prof. C. Reichardt, Marburg, für Synthesehinweise und die Überlassung von Farbstoffproben.

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

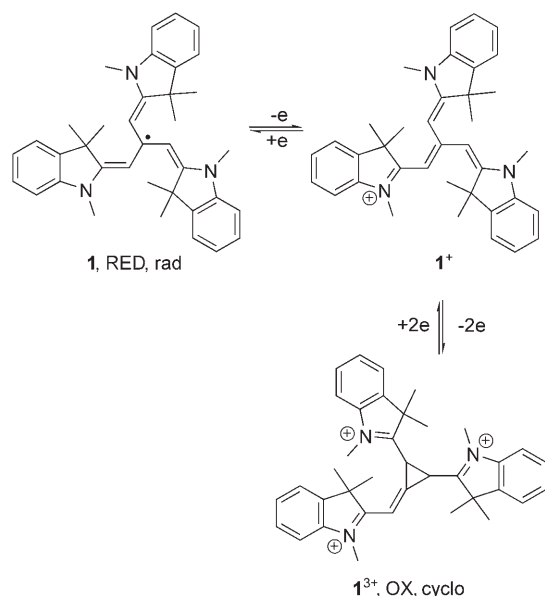
siert, welche Redoxprozesse mit Ein- oder Zweielektronenübertragung prinzipiell möglich sind. Jedoch verlaufen die Redoxreaktionen von TNC-A und TNC-B bei gleichen Endgruppen spiegelbildlich (Schema 4). Die neu gebildete



**Schema 4.** Strukturprinzipien reversibler Redoxsysteme vom Typ der dreikernigen Cyanine TNC-A und TNC-B. Die Ladungen und damit die Möglichkeiten zur Reduktion (1e oder 2e) oder Oxidation (1e oder 2e) werden jeweils durch die Endgruppen bestimmt und wurden wegen ihrer großen Variationsbreite bei den allgemeinen Formeln weggelassen. X, Y und Z sind die für Cyanine, Merocyanine und Oxonole typischen Endgruppen. Der besseren Übersicht wegen sind nur die niedrigsten symmetrischen Vinyllogen gezeigt.

kovalente  $\sigma$ -Bindung dürfte noch schwächer sein als im Tetramethylmethylenecyclopropan. Die Bindung misst dort 156.3 pm<sup>[7]</sup> und ist damit signifikant länger als eine ohnehin schon lange Cyclopropanbindung (149.9 pm).<sup>[8]</sup>

Die in Schema 4 gezeigten Strukturprinzipien finden sich in zwei strukturell ähnlichen, schon bekannten Beispielen wieder: dem Monokation  $1^+$  (Typ TNC-A) und dem Dikation  $2^{2+}$  (Typ TNC-B), die sich außer in ihrer Ladung nur durch die Zahl ihrer Methingruppen unterscheiden (Schema 5). Der Farbstoff  $1^+$  gehört zu den ältesten dreikernigen Cyaninen<sup>[9]</sup>

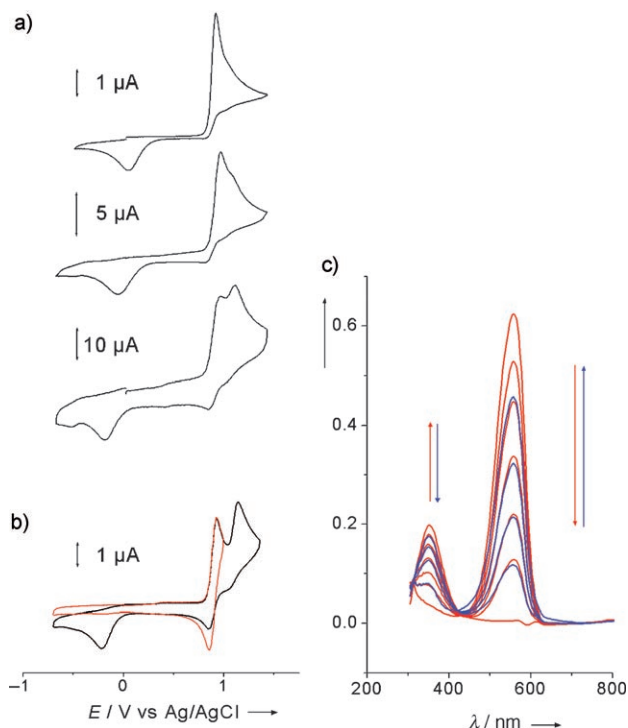


**Schema 5.**

und wurde als  $1\text{-BF}_4$ <sup>[10]</sup> umfassend untersucht. In Lösung liegt eine verdrehte Konformation mit  $C_3$ -Symmetrie vor,<sup>[11,12]</sup> die durch die voluminösen Indolenin-Endgruppen erzwungen wird. Es war daher fraglich, ob die durch die Oxidation verstärkte Kompression der Endgruppen die Bildung von  $1^{3+}$ , OX, cyclo zulässt, zumal in dieser Struktur die Coulomb-Abstoßung dreier relativ naher positiver Ladungen aufgebaut wird.

Bei der Reduktion von  $1^+$  zeigt sich im Cyclovoltammogramm ein vollständig reversibler Einelektronentransfer zu  $1\text{,RED,rad}$ .<sup>[28]</sup> Das persistente Radikal wurde bereits durch sein Absorptionsmaximum bei 445 nm<sup>[12]</sup> und sein ESR-Spektrum<sup>[12,13]</sup> charakterisiert, dessen hochaufgelöste Struktur auf eine  $C_3$ -Symmetrie von  $1\text{,RED,rad}$  hinweist.<sup>[14]</sup> Dagegen erscheint bei der Oxidation von  $1^+$  im Cyclovoltammogramm bei langsamem Vorschub und Raumtemperatur nur eine Welle bei  $E_p = 920$  mV. Das Fehlen eines Rückpeaks nahe diesem Potential belegt, dass der Redoxprozess chemisch irreversibel abläuft. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit spaltet die Welle in zwei Wellen auf (20 °C, 10 Vs<sup>-1</sup>) (Abbildung 1 a).

Messungen bei -35 °C lassen deutlich zwei Einelektronentransferprozesse erkennen, wobei der erste unter Bildung eines intermediären Radikaldikations<sup>[12]</sup> prinzipiell reversibel ist, an den zweiten dagegen eine irreversible chemische Folgereaktion gekoppelt ist (Abbildung 1 b).<sup>[15]</sup> Dass bei langsa-



**Abbildung 1.** a) Cyclovoltammogramme der Oxidation von  $1\text{-BF}_4$  ( $c = 1$  mm) in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$  M  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$ ,  $\nu = 0.1$ , 1 und 10 Vs<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur; b)  $\nu = 1$  Vs<sup>-1</sup> bei -35 °C. c) UV/Vis-Spektren, die während der Oxidation von  $1\text{-BF}_4$  ( $c = 1$  mm) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$  M  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$  (rot) und während der Rückreduktion des Folgeprodukts (blau) aufgenommen wurden. Die Oxidation und Reduktion erfolgten elektrochemisch durch eine cyclovoltametrische Messung<sup>[28]</sup> bei 0.1 Vs<sup>-1</sup> in einer spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle bei einer Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$ .

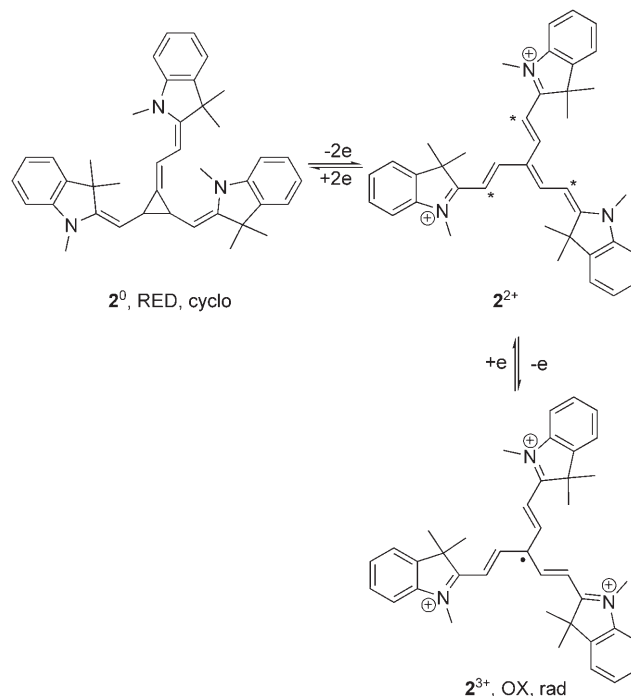
mem Spannungsvorschub nur eine einzige  $2e^-$ -Welle zu beobachten ist, bewirkt eine Disproportionierung, die die Ausgangsspezies  $1^+$  ständig regeneriert und den gesamten heterogenen Elektronentransfer ausschließlich über die Umwandlung  $1^+ \rightarrow 1^{2+}$  ablaufen lässt.<sup>[28]</sup> Nach allen experimentellen Befunden liegt der Oxidation von **1**-BF<sub>4</sub> eindeutig ein EEC/Disp-Mechanismus<sup>[16]</sup> zugrunde.<sup>[15]</sup> Bei der Reduktion des Oxidationsfolgeprodukts wird unter Aufnahme von zwei Elektronen das Ausgangssystem  $1^+$  (Peak bei  $E_p = -40$  mV) regeneriert, wie spektroelektrochemische Messungen belegen (Abbildung 1c). Im Spektrovoltammogramm verschwindet während der Oxidation von  $1^+$  mit zunehmendem Potential das langwellige Maximum bei 558 nm vollständig. Die gleichzeitig entstehende, nur schwach kurzwellige Bande weist auf die Bildung kurzer konjugierter Moleküleinheiten hin. Bei der Rückreduktion der Oxidationsprodukte werden entsprechend der verringerten Extinktion ca. 75 %  $1^+$  zurückgewonnen, ca. 25 % gehen in unbekannten Nebenreaktionen verloren. Diese zeigen sich beim mehrfachen Durchfahren des Redoxzyklus im Cyclovoltammogramm in schwachen Peaks im Bereich  $-100$  mV bis  $325$  mV.<sup>[28]</sup> Die Tatsache, dass bei der Erzeugung von Triationen Nebenreaktionen eintreten, ist nicht verwunderlich, da solche hochgeladenen Moleküle leicht nucleophil abreagieren.

Die bei formalen Zweielektronenprozessen immer wieder beobachtete Potentialinversion im Sinne eines EE-Mechanismus,<sup>[17]</sup> bei dem der zweite Elektronentransfer wegen starker struktureller Änderungen des Systems energetisch günstiger liegt als der erste, kann anhand der vorliegenden experimentellen Befunde mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Messungen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten, Konzentrationen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln beweisen, dass die Folgereaktion eine reine Reaktion 1. Ordnung ist.<sup>[28]</sup> Dies schließt intermolekulare Reaktionen aus und beweist eine intramolekulare Kupplungsreaktion des Triations  $1^{3+}$  zu  $1^{3+}, \text{OX}, \text{cyclo}$ . Triebkraft hierfür ist die Spinkopplung zwischen den beiden „radikalischen“ Indoleniniumgruppen, die zur Bildung des Cyclopropanrings bei gleichzeitiger Rehybridisierung ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ) der bindenden C-Atome führt. Diese  $\sigma$ -Dimerisierung geladener radikalischer Spezies wurde in jüngster Zeit mehrfach bei intermolekularen Reaktionen beschrieben.<sup>[18]</sup> Die dort vorgestellten Beispiele sind eindeutig. Allerdings finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten, die anstelle der  $\sigma$ -Dimerisierung eine  $\pi$ -Dimerisierung postulieren.<sup>[19]</sup> Im vorliegenden Fall kann aber nach der Oxidation von  $1^+$  zu  $1^{3+}$  eine  $\pi$ -Dimerisierung aufgrund geometrischer Faktoren gänzlich ausgeschlossen werden, da in dem Molekül keine direkte intramolekulare Überlappung  $\pi$ -konjugierter Einheiten möglich ist. Die Experimente belegen außerdem, dass trotz der vorhandenen gleichsinnigen Ladungen sich in geeigneten (polaren) Lösungsmitteln  $\sigma$ -Bindungen zwischen ionischen radikalischen Zentren bilden können. Damit ist die immer wieder vorgebrachte Behauptung, dass geladene Radikationen wegen der bestehenden Coulomb-Abstoßung zwischen gleichsinnig geladenen Teilchen nicht unter Bildung von  $\sigma$ -Bindungen reagieren können, widerlegt.<sup>[19]</sup> Die Ergebnisse decken sich in ausgezeichneter Weise mit der klassischen Theorie von

Debye, die für solche Ionenreaktionen „hohe“ Reaktionsgeschwindigkeiten vorhersagt.<sup>[20]</sup>

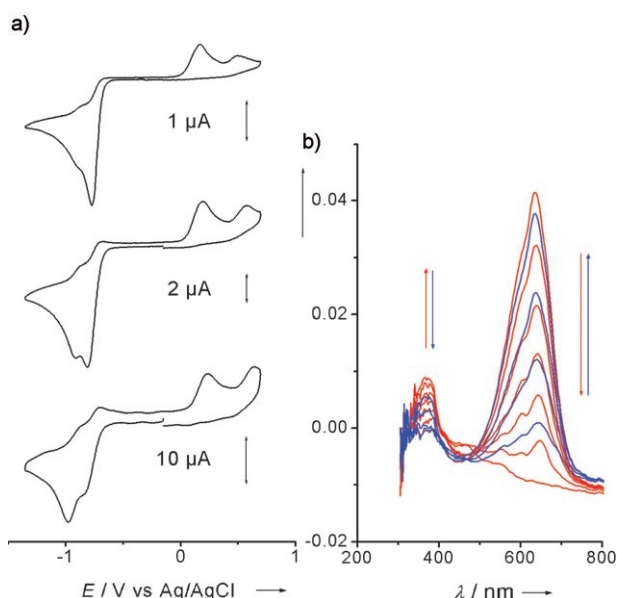
Dem seit 1972 bekannten Farbstoff **2**-(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde in Lösung die bevorzugte Konformation eines *meso*-substituierten Pentamethincyanins zugewiesen.<sup>[21]</sup> Erwartungsgemäß zeigt  $2^{2+}$  das zu  $1^+$  spiegelbildliche Redoxverhalten (Schema 6). Bei der Reduktion von  $2^{2+}$  erkennt man im Cy-



Schema 6.

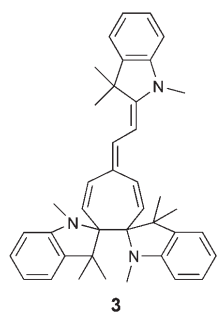
clovoltammogramm bei langsamem Vorschub wiederum eine einzige irreversible Welle, nunmehr bei  $E_p = -780$  mV, die eine chemische Folgereaktion anzeigt (Abbildung 2a). Analog zum System **1** spaltet die Welle bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten in zwei Wellen auf, die Einelektronentransferprozessen zuzuordnen sind, von denen der erste augenscheinlich chemisch reversibel ist und der zweite mit einem chemischen Folgeschritt gekoppelt ist. Das heißt, insgesamt werden wiederum zwei Elektronen übertragen.

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der voltammetrischen Daten beweist zudem zwingend, dass ein EEC/Disp-Mechanismus vorliegt. Die kinetischen Untersuchungen belegen weiterhin eine Reaktion 1. Ordnung bei der Bildung des Folgeproduktes von **2**, womit wiederum eine intramolekulare Reaktion unter Bildung eines zentralen Methylencyclopropanrings in  $2^0, \text{RED}, \text{cyclo}$  als wahrscheinlichster Schritt anzusehen ist. Die spektroskopischen Daten weisen in die gleiche Richtung (Abbildung 2b). Im Unterschied zum System  $1^+$  erfolgt allerdings hier der Ringschluss auf der Stufe eines Neutralteilchens, indem unter Spinabsättigung und Rehybridisierung eine radikalische Kupplung zwischen zwei Indolinyln-Einheiten und die Bildung einer  $\sigma$ -Bindung eintreten. Da keine Ladungen vorhanden sind, steht der rein radikalische Kupplungsschritt mit einer sehr niedrigen Aktivierungsbarriere außerhalb jeden Zweifels. Beleg für diese



**Abbildung 2.** a) Cyclovoltammogramme der Reduktion von  $2\text{-(BF}_4)_2$  ( $c = 1 \text{ mM}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M (C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$  bei  $\nu = 0.1, 1, 10 \text{ V s}^{-1}$  und Raumtemperatur. b) UV/Vis-Spektren, die während der Reduktion von  $2\text{-(BF}_4)_2$  ( $c = 1 \text{ mM}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M (C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$  (rot) und während der Rückoxidation der Folgeprodukte (blau) aufgenommen wurden. Die Reduktion und Oxidation erfolgten elektrochemisch durch eine cyclovoltametrische Messung<sup>[28]</sup> bei  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  in einer spektroelektrochemischen Dünnschichtzelle bei einer Schichtdicke von  $20 \mu\text{m}$ .

Prozesse sind die spektroelektrochemischen Messungen (Abbildung 2b). Die starke Absorptionsbande von  $2^{2+}$  bei  $635 \text{ nm}$  verschwindet bei der Reduktion unter Ausbildung eines isosbestischen Punkts nahezu gänzlich, wobei nur eine schwache Bande bei ca.  $375 \text{ nm}$  entsteht. Dieser starke hypsochrome Effekt über das ganze sichtbare Spektrum hinweg ist mit der Bildung eines Methylencyclopropanrings perfekt in Einklang. Dabei wird in Analogie zu  $1^{3+}$  das Y-verzweigte  $\pi$ -System von  $2^{2+}$  intramolekular in drei kurze  $\pi$ -Untereinheiten aufgespalten. Bei der Rückoxidation von  $2^0_{\text{RED,cyclo}}$  erscheint wieder das Ausgangsspektrum von  $2^{2+}$  nahezu quantitativ ( $92\%$ ), womit die Rückbildung von  $2^{2+}$  aus dem Folgeprodukt eindeutig bewiesen wird. Allerdings wird bei der Rückoxidation von  $2^0_{\text{RED}}$  im Cyclovoltammogramm auch hier eine Komplikation sichtbar. Neben dem Oxidationspeak bei  $E_p = 175 \text{ mV}$  zeigt sich eine zweite Welle bei  $E_p = 500 \text{ mV}$ , die, spektroskopisch abgesichert, ebenfalls das Ausgangssystem  $2^{2+}$  regeneriert. Offensichtlich läuft bei der Reduktion von  $2^{2+}$  zum neutralen  $2^0_{\text{RED,cyclo}}$  eine Folge- oder Konkurrenzreaktion ab. Alle verfügbaren Daten beweisen eine solche zusätzliche Reaktion, die je nach Temperatur 5 bis  $20\%$  ausmacht. Dafür wäre eine intramolekulare Kupplung einer di-radikalischen Vorstufe von  $2^0$  zu einem Siebenring, entsprechend Struktur **3**, denkbar.<sup>[28]</sup> Möglich ist aber auch die Bildung von **3** aus der *cis*-Form von  $2^0_{\text{RED,cyclo}}$  durch



elektrocyclische Umlagerung, die beim *cis*-1,2-Divinylcyclopropan schon bei  $-50^\circ\text{C}$  spontan verläuft.<sup>[22]</sup> Da aber die Oxidation aller dieser Folgeprodukte zum Ausgangssystem zurückführt, ist die Struktur der Folgeprodukte<sup>[28]</sup> für den Elektrochromieeffekt unerheblich. Struktur **3** wäre mit den beobachteten schwachen kurzwelligen Banden im Einklang sowie mit dem gegenüber  $2^0_{\text{RED,cyclo}}$  positiveren Potential bei der Rückoxidation zu  $2^{2+}$ .

Die Oxidation von  $2^{2+}$  zum Triktion  $2^{3+}_{\text{OX,rad}}$  erfolgt erwartungsgemäß vollständig reversibel als Einelektronentransfer<sup>[12]</sup> (Schema 6 und Lit. [28]). Dabei entsteht, während die Bande von  $2^{2+}$  bei  $635 \text{ nm}$  verschwindet, eine neue Bande bei  $513 \text{ nm}$  mit geringerer Intensität (ca.  $60\%$ ), die dem Triktionradikal  $2^{3+}_{\text{OX,rad}}$  zugeschrieben wird.

Als Vertreter der Typen TNC-A und TNC-B zeigen die beiden Beispiele  $1^+$  und  $2^{2+}$  das erwartete spiegelbildliche Redoxverhalten. Dieses lässt den Schluss zu, dass beim Schließen des Moleküls zu einer zentralen Methylencyclopropan-Einheit ein langes Y-förmiges  $\pi$ -System intramolekular in drei kurze  $\pi$ -Systeme überführt wird und umgekehrt beim Öffnen die kurzen  $\pi$ -Systeme in ein langes übergehen. Durch die Wahl von Systemen mit günstigen Potentialen sind die beiden Molekültypen prinzipiell reversibel redoxschaltbar. Die Folge dieser Umwandlung ist ein sehr großer elektrochromer Effekt.

Ähnliches ist von anderen Derivaten der allgemeinen Strukturen TNC-A und TNC-B (Schema 4) zu erwarten. Dabei könnten wahrscheinlich bestimmte Endgruppen die Methylencyclopropan-Form sogar zur thermodynamisch stabileren machen und damit eine bathochrome Elektrochromie erzeugen.

## Experimentelles

Alle elektrochemischen Experimente wurden unter Argonatmosphäre in eigens konstruierten Zellen mit einer internen Trockensäule für aktiviertes Aluminiumoxid ausgeführt.<sup>[23]</sup> Die spektroelektrochemischen Experimente erfolgten unter Argonatmosphäre in einer speziellen Dünnschichtzelle in Reflexionsmodus. Die Messungen wurden mit einer kombinierten Arbeits- und Gegenelektrode durchgeführt. Diese bestand aus einem in Glas eingeschmolzenen Platindraht ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ) als Arbeitselektrode (Scheibenelektrode) und einem um den Glaskörper gewickelten Platindraht als Gegenelektrode. Ein Silberdraht bildete die Referenzelektrode. Die Potentiale wurden mit dem Ferrocium/Ferrocen-System gegen  $\text{Ag/AgCl}$  kalibriert.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem computergetriebenen Transientenrekordersystem, basierend auf einer AD-Wandlerkarte Keithley DAS-1700 Series aufgenommen. Dieser Versuchsaufbau wurde mit einem Potentiostat-Galvanostat Jaisle IMP 88 PC betrieben, und die Steuerung des Spannungsvorschubs wurde mit einem Scangenerator EG&G PARC model 175 geregelt. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem modularen Spektrometersystem MCS 500 von Zeiss, bestehend aus Netzgerät NMC 105, Lampenkassette CLH 500, Spektrometerkassette MCS 521 Vis mit zugehörigem Y-Lichtleiter, vermessen.

$1\text{-BF}_4$  wurde nach Literaturangaben synthetisiert,<sup>[10]</sup> für  $2\text{-(BF}_4)_2$  wurde die Synthese und Reinigung wie folgt vereinfacht: Eine Lösung von  $100 \text{ mg}$  ( $0.28 \text{ mmol}$ ) 2-Dimethylaminomethylen-1,3-bis(dimethylimmonium)propan-bistetrafluoroborat<sup>[24]</sup> in  $5 \text{ mL Ac}_2\text{O}$  und  $98.1 \text{ mg}$  ( $1.00 \text{ mmol}$ ) KOAc wird mit  $0.37 \text{ mL}$  ( $1.00 \text{ mmol}$ ) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin versetzt und  $4 \text{ h}$  bei Raumtemperatur



gerührt. Die Bildung des blauen Farbstoffes wird durch DC-Kontrolle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  8:1) verfolgt, wobei die Kieselgelplatten vor Gebrauch mit methanolischer NaBr-Lösung nach Lit. [25] behandelt wurden. Nach Reaktionsende wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit  $4 \times 25$  mL Methanol aufgenommen und das Solvens der filtrierten Lösung abdestilliert.<sup>[10]</sup> Der Rückstand wird an Kieselgel, das vor Gebrauch mit methanolischer NaBr-Lösung nach Lit. [25] behandelt wurde, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  10:1 chromatographiert. Die Farbstoff-Fraktion wird so weit eingeeengt, dass noch kein Feststoff ausfällt. Anschließend wird die konzentrierte Lösung tropfenweise zu 100 mL einer hochkonzentrierten Lösung von  $\text{NaBF}_4$  in Wasser unter starkem Rühren gegeben. Nach wenigen Stunden fällt ein Feststoff aus (vgl. Lit. [26, 27]), der abfiltriert und aus  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:4) umkristallisiert wird. Man erhält den Farbstoff in Form grün glänzender Kristalle. Ausbeute: 82.0 mg (0.11 mmol, 39 %) 2-( $\text{BF}_4$ )<sub>2</sub>-Schmelzpunkt, UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stimmen mit den in Lit. [26] angegebenen Daten überein.

Eingegangen am 29. Juni 2006,

veränderte Fassung am 15. September 2006

Online veröffentlicht am 8. Dezember 2006

**Stichwörter:** Cyanine · Cyclovoltammetrie · Elektrochromie · Redoxschaltbare Systeme · Spektroelektrochemie

- [1] a) P. M. S. Monk in *Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices*, Vol. 3 (Hrsg.: H. S. Nalwa, L. S. Rohwer), American Scientific, **2003**, S. 261–370; b) P. M. S. Monk in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 7 (Hrsg.: H. S. Nalwa), American Scientific, **2001**, S. 105–159; c) R. J. Mortimer, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2971–2981; d) T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–325; e) R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147–156; f) P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Kossinsky, *Electrochromism*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) S. Hünig, *Chimia* **1978**, *32*, 91–93; K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927–938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 875–886; b) S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1–44; c) L. Walder, M. Möller, S. Asaftei, Hochauflösende, schaltbare, elektrochrome Bilder, [http://www.chemie.uni-osnabrueck.de/oc/walder/forwalder\\_ElektrochrDisplays.htm](http://www.chemie.uni-osnabrueck.de/oc/walder/forwalder_ElektrochrDisplays.htm), 2005.
- [3] R. L. Parton, J. R. Lenhard, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 49–57.
- [4] a) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheid, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1969–1973; b) S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheid, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, K. Peters, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2618–2632; c) S. Hünig, I. F. Perepichka, M. Kemmer, H. Wenner, P. Bäuerle, A. Emge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4203–4211; d) S. Hünig, A. Langels, M. Schmittel, H. Wenner, I. F. Perepichka, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1393–1399.
- [5] a) S. Hünig, C. A. Briehn, P. Bäuerle, A. Emge, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2745–2757; b) S. Hünig, S. Aldenkortt, P. Bäuerle, C. A. Briehn, M. Schäferling, I. F. Perepichka, D. Stalke, B. Walfort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1603–1613.
- [6] a) G. E. Ficken in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 4 (Hrsg.: K. Venkataraman), Academic Press, New York, **1971**, S. 211–340; b) F. M. Hamer in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 18 (Hrsg.: A. Weissberger), Interscience, New York, **1964**, S. 612–684. Systematische Studien stammen vor allem aus dem Arbeitskreis von C. Reichardt (siehe die hier zitierte Literatur).
- [7] D. S. Yufit, J. A. K. Howard, S. I. Kozhushkov, M. von Seebach, D. Frank, A. de Meijere, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 187–192.
- [8] D. Nijveldt, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, *44*, 289–296.
- [9] a) IG Farbenindustrie AG, Frankfurt/Main, Br. Pat. 373 160, **1932** [*Chem. Zentralbibl.* **1932**, *103 II*, 1527]; b) T. Ogata, K. Tamura, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* **1934**, *13*, 475–491.
- [10] C. Reichardt, W. Mormann, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1815–1839.
- [11] a) C. Reichardt, *Stud. Org. Chem.* **1986**, *31*, 3–10; b) C. Reichardt, G. Schäfer, R. Allmann, M. Krestel, J. Knecht, R. Gärtner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2791–2795.
- [12] R. Steiger, J. F. Reber, *Photogr. Sci. Eng.* **1981**, *25*, 127–138.
- [13] J. Siegel, M. Friedrich, V. Kühn, J. v. Grossmann, D. Fassler, *J. Inf. Rec. Mater.* **1986**, *14*, 215–227.
- [14] F. Baer, H. Oeling, *Org. Magn. Res.* **1974**, *6*, 421–429.
- [15] A. Böhm, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 688–699.
- [16] EEC/Disp-Mechanismus: zwei aufeinander folgende  $1e^-$ -Transfers mit chemischer Folgereaktion unter zusätzlicher Beteiligung einer Disproportionierung nach dem ersten Elektronentransfer.
- [17] a) D. H. Evans, K. Hu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3983–3990; b) D. H. Evans, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 194–197; c) D. H. Evans, M. W. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 765–774.
- [18] a) J. Heinze, C. Willmann, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2936–2940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2861–2864; b) A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 375–379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 363–367; c) P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *433*, 223–226; d) J. Heinze, P. Tschuncky, A. Smie, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 102–109; e) P. Hübner, J. Heinze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 1506–1509; f) J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 49–52; g) R. Rathore, P. LeMagueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 809–812.
- [19] a) J. J. Aperlöo, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. N. J. Fedet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7042–7051; b) K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 440–444; c) K. Uemura, S. Nakayama, Y. Seo, K. Suzuki, Y. Ooshika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1348; d) H. Awano, O. Ichikawa, K. Sawada, H. Okigashi, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, *100*, 1700–1705; e) J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Jansen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638–640; f) M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J.-F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728–2730; g) M. G. Hill, J.-F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1106–1113; h) B. Zinger, K. R. Mann, M. G. Hill, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1113–1118; i) Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013–1018; j) P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217–10223.
- [20] P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, *82*, 265.
- [21] R. Allmann, W. Grahn, J. Knecht, D. Kucharczyk, C. Reichardt, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1295–1303.
- [22] a) E. Vogel, K. H. Ott, K. Gajek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *644*, 172–188; b) W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1963**, *19*, 715–737.
- [23] H. Kiese, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1952–1954.
- [24] M. Keshavarz-K., S. D. Cox, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *Synthesis* **1988**, 641–644.
- [25] L. H. Bluhm, T. Li, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3623–3626.
- [26] W.-K. Gries, E. Günther, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1021–1028.
- [27] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 501–502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *8*, 489–490.
- [28] Siehe Hintergrundinformationen.