

Synthesen mit substituierten Malonaldehyden, XXIII¹⁾ γ -Cycloalkyl-pentamethincyanin-Farbstoffe

Rudolf Allmann^{*)}, Tony Debaerdemaeker^{*)}, Abdel-Rahman Ferwanah^{**)2)},
Wilfried Preßler^{**)3)} und Christian Reichardt^{**)*}

Fachbereiche Geowissenschaften^{*)} und Chemie^{**)} der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 26. Januar 1976.

Durch Kondensation der Cycloalkylmalonaldehyde **2a–d** mit heterocyclischen Imoniumsalzen (**1a–c**) werden γ -cycloalkylsubstituierte symmetrische Pentamethincyanin-Farbstoffe (**3a–h**) dargestellt. Die Einführung von γ -Cycloalkylgruppen bewirkt eine hypsochrome (!) Verschiebung der längstwelligsten π - π^* -Absorptionsbande um 2–8 nm im Elektronenspektrum (Tab. 1), entsprechend einem geringen (–I)-Effekt. Dieser besonders für die Cyclopropylgruppe unerwartete Substituenteneinfluß legt für die Farbstoffe **3a–c** das Vorliegen einer Konformation nahe, in der die Ebene der Cyclopropylgruppe parallel zur *all-trans*-Pentamethinkette liegt. Eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** bestätigt diese Annahme (Abb. 1–4).

Syntheses with Substituted Malonaldehydes, XXIII¹⁾ γ -Cycloalkylpentamethinecyanine Dyes

Condensation of the cycloalkylmalonaldehydes **2a–d** with heterocyclic imonium salts (**1a–c**) yields γ -cycloalkyl substituted symmetric pentamethinecyanine dyes (**3a–h**). The introduction of a γ -cycloalkyl group causes a 2–8 nm hypsochromic (!) shift of the long wave length π - π^* absorption band in the electronic spectra (table 1) according to a small (–I)-effect. This substituent effect, particularly unexpected in the case of a cyclopropyl group, suggests for the dyes **3a–c** the existence of a perpendicular conformation of the cyclopropyl group relative to the *all-trans* pentamethine chain. This conclusion is confirmed by an X-ray analysis of **3a** (fig. 1–4).

γ -Substituierte Pentamethincyanin-Farbstoffe haben sich als geeignete Modellsubstanzen für das Studium des noch relativ wenig untersuchten Substituenteneinflusses auf UV/Vis-Spektren organischer Verbindungen erwiesen^{4,5)}. Die kürzlich beschriebene Darstellung von Cycloalkylmalonaldehyden und ihrer Natriumsalze⁶⁾ ermöglicht es,

¹⁾ XXII. Mitteil.: C. Reichardt, W. Preßler und E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **88**, 88 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 112 (1976).

²⁾ Aus der Dissertation A.-R. Ferwanah, Univ. Marburg 1974.

³⁾ Aus der Dissertation W. Preßler, Univ. Marburg 1975.

⁴⁾ Übersicht bei A. R. Katritzky und R. D. Topsom in N. B. Chapman und J. Shorter (Herausgeber), *Advances in Linear Free Energy Relationships*, S. 131, Plenum Press, London, New York 1972.

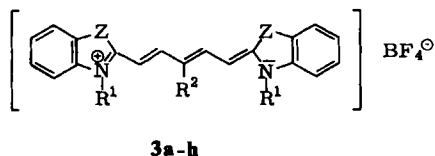
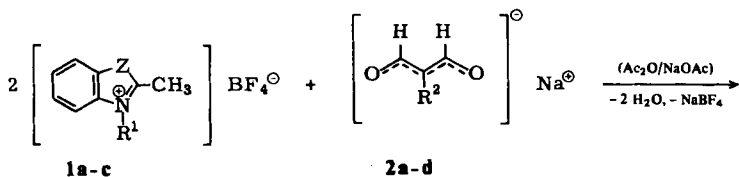
⁵⁾ C. Reichardt und W. Mormann, *Chem. Ber.* **105**, 1815 (1972), und dort zitierte frühere Arbeiten, insbesondere C. Reichardt und K. Halbritter, ebenda **104**, 822 (1971).

⁶⁾ A.-R. Ferwanah, W. Preßler und C. Reichardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3979.

durch Kondensation mit heterocyclischen methylsubstituierten Quartärsalzen in γ -Stellung cycloalkylsubstituierte Pentamethincyanin-Farbstoffe **3** zu erhalten und den Einfluß der Cycloalkylgruppen auf die langwellige Lichtabsorption dieser Farbstoffe zu studieren. Dabei kommt dem elektronischen Einfluß der Cyclopropylgruppe ein besonderes Interesse zu⁷⁾.

A. Darstellung von **3**

Durch Erhitzen von **1** mit Natrium-cycloalkylmalonaldehyden **2**⁸⁾ in Acetanhydrid/Natriumacetat wurden die γ -Cycloalkylpentamethincyanine **3** durch zweifache basenkatalysierte Aldolkondensation in Ausbeuten von 2–40% in hoher Reinheit erhalten.



	Z	R ¹		R ²
1 a	-C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	2 a	Cyclopropyl
b	-S-	C ₂ H ₅	b	Cyclobutyl
c	-CH=CH-	C ₂ H ₅	c	Cyclopentyl
			d	Cyclohexyl

	Z	R ¹	R ²
3 a	-C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	Cyclopropyl
b	-S-	C ₂ H ₅	Cyclopropyl
c	-CH=CH-	C ₂ H ₅	Cyclopropyl
d	-C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	Cyclobutyl
e	-S-	C ₂ H ₅	Cyclobutyl
f	-S-	C ₂ H ₅	Cyclopentyl
g	-C(CH ₃) ₂ -	CH ₃	Cyclohexyl
h	-S-	C ₂ H ₅	Cyclohexyl

Die Darstellung analysenreiner Farbstoffe **3** mit den sterisch anspruchsvolleren Cyclopentyl- bzw. Cyclohexylgruppen gelang nur in wenigen Fällen (**3f–h**). Dementsprechend war eine Reaktion zwischen **1** und 1- bzw. 2-Adamantylmalonaldehyd⁹⁾ auch unter drastischen Reaktionsbedingungen nicht festzustellen.

Die Farbstoffe **3a–h** sind durchweg hochschmelzende, metallisch glänzende, blau- oder grünfarbige kristalline Verbindungen, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Methanol mit blauer bzw. grünblauer Farbe lösen, in Wasser und Diäthyläther dagegen nahezu unlöslich sind. Ihre Konstitution und Konfiguration, insbesondere die für **3** formulierte *all-trans*-Konfiguration entlang der Pentamethinkette, wird durch die im experimentellen

⁷⁾ Übersicht bei D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 17ff., Thieme, Stuttgart 1971.

⁸⁾ In einigen Fällen (**3f** und **g**) wurden statt der Natriumsalze die Cycloalkylmalonaldehyde selbst eingesetzt (vgl. exp. Teil).

⁹⁾ C. Reichardt und E.-U. Würthwein, Synthesis 1973, 604.

Teil angegebenen analytischen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten¹⁰⁾ gesichert, im Falle von **3a** durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

Läßt man nämlich eine Lösung von **3a** in Methanol langsam eindunsten, erhält man außergewöhnlich große und gut ausgebildete, prismatische, trikline Einkristalle (bis zu $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ groß), die unerwartete anisotrope spektroskopische Eigenschaften besitzen¹¹⁾ und die eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** ermöglichten (vgl. Abschnitt C).

B. UV/Vis-Spektren der γ -Cycloalkyl-pentamethincyanine 3

Wie die in Tab. 1 zusammengestellten Absorptionsmaxima der γ -cycloalkylsubstituierten und der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine zeigen, wird die langwellige π - π^* -Absorptionsbande durch Einführung einer Cycloalkylgruppe um 2–8 nm (50 – 191 cm^{-1}) hypsochrom verschoben.

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima der γ -Cycloalkyl-pentamethincyanine **3a–h** und der entsprechenden unsubstituierten Pentamethincyanine in Methanol

Verbindung	λ_{max} [nm]	$\frac{\epsilon \cdot 10^{-5}}{\left[\frac{\text{Liter}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]}$	λ'_{max} ^{a)} [nm]	$\Delta\lambda$ ^{b)} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ ^{c)} [cm^{-1}]
3a	631	2.31	636	–5	125
b	644	2.40	650	–6	143
c	702	2.23	710	–8	160
d	634 ^{d)}	1.70	636	–2	50
e	647 ^{e)}	2.21	650	–3	71
f	646	2.1	650	–4	95
g	632	1.4	636	–4	100
h	642	1.8	650	–8	191

a) Absorptionsmaxima der in γ -Stellung unsubstituierten Pentamethincyanin-Farbstoffe in Methanol⁵⁾.

b) $\Delta\lambda = \lambda - \lambda'$.

c) $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}'$.

d) Zusätzliches Nebenmaximum bei 678 nm ($\epsilon = 43900$).

e) Zusätzliches Nebenmaximum bei 703 nm ($\epsilon = 37400$).

Die γ -cyclobutyl-substituierten Farbstoffe **3d** und **e** weisen neben den in Tab. 1 angegebenen langwelligsten Hauptmaxima noch längerwellige Nebenmaxima bei 678 bzw. 703 nm mit einem etwa fünfmal kleineren Extinktionskoeffizienten auf. Eine mögliche Ursache für das Auftreten dieser Absorptionsbanden ist das Vorhandensein mono-*cis*-konfigurierter isomerer Farbstoffe in Lösung, die in der Regel eine längerwellige Absorption als die *all-trans*-Isomeren besitzen^{12, 13)}.

¹⁰⁾ Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **3a**, **d** und **g** sowie deren Interpretation wurden in anderem Zusammenhang veröffentlicht: *W. Grahn* und *C. Reichardt*, *Tetrahedron* **32**, 125 (1976).

¹¹⁾ *H. J. Hesse*, *W. Fuhs*, *G. Weiser* und *L. von Szentpály*, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.

¹²⁾ *G. Scheibe*, *J. Heiss* und *K. Feldmann*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **70**, 52 (1966).

¹³⁾ *H. E. Nikolajewski*, *S. Dähne*, *D. Leupold* und *B. Hirsch*, *Tetrahedron* **24**, 6685 (1968).

Die durch die γ -Cycloalkylgruppen bewirkte hypsochrome Verschiebung ist überraschend¹⁴⁾, da man entsprechend dem einfachen Elektronengasmodell organischer Farbstoffe nach *Kuhn*¹⁵⁾ bei Ersatz oder Substitution der mittleren Methingruppe einer Polymethinkette durch elektronenabgebende Atome oder Atomgruppen eine bathochrome Verschiebung erwarten sollte, wenn die Zahl j der Doppelbindungen entlang der Polymethinkette zwischen den terminalen Stickstoffatomen eine gerade Zahl ist ($j = 4$ bei **3**)^{5, 15)}. Da jedoch eine – wenn auch nur geringfügige – hypsochrome Verschiebung beobachtet wird, müssen die Cycloalkylgruppen in diesem Fall nicht als Elektronendonatoren, sondern als Elektronenacceptoren mit einem geringen ($-I$)-Effekt wirken, das Festhalten der Pentamethinkette in der *all-trans*-Konfiguration trotz Substitution vorausgesetzt. Dies überrascht insbesondere bei der Cyclopropylgruppe, deren Fähigkeit zur Konjugation mit benachbarten π -Zentren wohl dokumentiert ist¹⁶⁾ und zuerst von *Walsh*^{17, 18)} durch die Annahme sp^2 -hybridisierter C-Atome im Cyclopropan gedeutet wurde, und auf die im weiteren die Diskussion beschränkt werden soll.

So beträgt der aus der Ionisationskonstante von *p*-Cyclopropylbenzoesäure ermittelte σ_p -Wert -0.24 ¹⁹⁾ bzw. -0.21 ²⁰⁾, in Übereinstimmung mit einer elektronenliefernden pseudo-konjugativen Wechselwirkung des Cyclopropanringes mit dem benachbarten Phenylring²¹⁾.

Eine optimale pseudokonjugative Wechselwirkung zwischen einem Walsh-Orbital des Cyclopropanes und einem benachbarten 2p-Orbital kann – wie auch experimentell mehrfach gezeigt wurde^{7, 16)} – nur dann erfolgen, wenn Dreiringebene und 2p-Orbitalachse parallel stehen („bisected conformation“). Das aus den UV/Vis-Spektren zu folgernde Fehlen einer solchen pseudokonjugativen Wechselwirkung bei den γ -cyclopropylsubstituierten Polymethincyaninen **3a–c** läßt darauf schließen, daß sich die Cyclopropylringebene nicht parallel zur $2p_z$ -Orbitalachse des γ -Methin-C-Atoms befindet, sondern eine um 90° gedrehte Stellung einnimmt („perpendicular conformation“). In dieser Konformation befinden sich alle Cyclopropan-C-Atome nur auf einer Seite der Molekülebene, und die Dreiringebene liegt parallel zur Pentamethinkette. Das Vorliegen einer solchen Konformation wird auch durch Betrachtung von Dreiding-Stereomodellen der Farbstoffe **3** nahegelegt (sterische Behinderung zwischen den Cyclopropyl- und α -Methin-Wasser-

¹⁴⁾ Bei γ -methylsubstituierten Pentamethincyaninen ist die Situation unübersichtlich. Die Einführung einer γ -Methylgruppe in Farbstoffe vom Typ **3** bewirkte in einem Fall eine bathochrome, in drei Fällen eine hypsochrome und in zwei Fällen überhaupt keine Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande: *F. M. Hamer* und *R. J. Rathbone*, *J. Chem. Soc.* **1945**, 595; vgl. hierzu auch *A. V. Kazymov*, *E. B. Ščelkina*, *E. B. Sumsakaja*, *N. N. Svešnikov* und *I. I. Levkoev*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 1332 [*C. A.* **83**, 207554t (1975)].

¹⁵⁾ *H. Kuhn*, *Angew. Chem.* **71**, 93 (1959); *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **16**, 169 (1958); **17**, 404 (1959).

¹⁶⁾ *P. Bruckmann* und *M. Klessinger*, *Chem. Ber.* **107**, 1108 (1974), und die dort angegebene weitere Literatur.

¹⁷⁾ *A. D. Walsh*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 179 (1949).

¹⁸⁾ Eine dem *Walsh*-Modell äquivalente Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Cyclopropan findet man bei *C. A. Coulson* und *W. E. Moffitt*, *Philos. Mag.* **40**, 1 (1949) [*C. A.* **43**, 4059i (1949)].

¹⁹⁾ *R. Ja. Levina*, *P. A. Gembitskij*, *L. P. Guseva* und *P. K. Agasjan*, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 146 (1964) [*C. A.* **60**, 10519a (1964)]; *J. Gen. Chem. USSR* **34**, 144 (1964).

²⁰⁾ *J. Šmejkal*, *J. Jonáš* und *J. Farkaš*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29**, 2950 (1964).

²¹⁾ Eine Zusammenstellung aller für die Cyclopropylgruppe ermittelten verschiedenen *Hammett*-schen Substituentenkonstanten findet man bei *Y. E. Rhodes* und *L. Vargas*, *J. Org. Chem.* **38**, 4077 (1973).

stoffatomen in der „bisected“ Konformation) und im Falle von **3a** durch eine Röntgenstrukturanalyse zumindest für den Kristall eindeutig bewiesen (vgl. Abschnitt C, insbes. Abb. 3). Die UV/Vis-spektroskopischen Befunde für die γ -cyclopropylsubstituierten Farbstoffe **3a–c** (Tab. 1) sprechen aber für das Vorliegen der gleichen Konformation auch in Lösung.

Berechnet man auf die früher beschriebene Weise⁵⁾ aus der hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande von **3c** eine Hammettsche Substituentenkonstante, so erhält man für die nichtkonjugierte Cyclopropylgruppe in der angegebenen Konformation einen σ_p -Wert von +0.03, der einem sehr kleinen ($-I$)-Effekt entspricht. Dieser Wert steht in recht guter Übereinstimmung mit auf anderem Wege ermittelten induktiven Substituentenkonstanten für die Cyclopropylgruppe, insbesondere mit dem aus der Ionisationskonstante von Cyclopropylelessigsäure berechneten $\sigma_{\text{CH}_2\text{X}^*}$ -Wert von +0.011²¹⁾.

Die induktiven Substituentenkonstanten der Cyclopropylgruppe sind damit nur wenig von der des Wasserstoffatoms verschieden und reflektieren einen nur sehr schwachen elektronenanziehenden Charakter dieses Substituenten. Da der ($-I$)-Effekt von Vinyl- und Phenylgruppe trotz gleicher C-Hybridisierung (sp^2 für die bindenden σ -Orbitale von Cyclopropyl-, Vinyl- und Phenylgruppe) deutlich größer ist²¹⁾, kann in Übereinstimmung mit Rhodes und Vargas²¹⁾ nicht die Hybridisierung der dominierende Faktor sein, der die Elektronegativität der Cyclopropylgruppe bestimmt.

Die Einführung von γ -Substituenten in ein Pentamethincyanin (mit Indolenin-Endgruppen) beeinflusst die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome in einer durch eine Hammett-Beziehung quantitativ beschreibbaren Weise¹⁰⁾. Auch in diesem Fall äußert sich der elektronische Einfluß der Cyclopropylgruppe in einem geringen ($-I$)-Effekt.

Aus den UV/Vis-spektroskopischen Daten der Farbstoffe **3d–h** folgt, daß auch Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppen einen schwachen ($-I$)-Effekt besitzen müssen. Allerdings ist in diesen Fällen eine Konformationsfestlegung bisher nur durch Molekülmodellbetrachtungen möglich und daher unsicher.

C. Röntgenstrukturanalyse von **3a**, $[\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_2]\text{BF}_4$

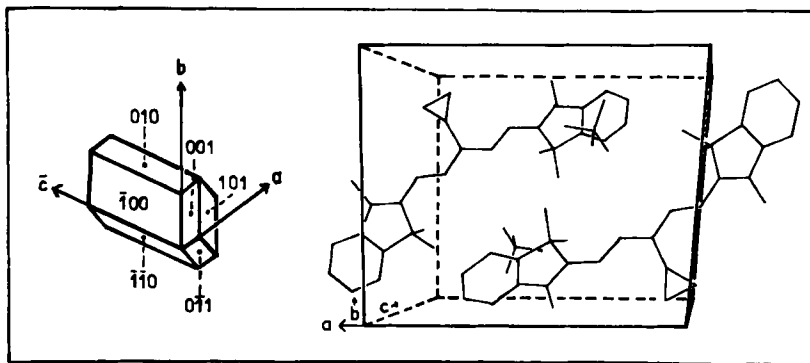
Von Verbindung **3a** existieren zwei Modifikationen. In dieser Arbeit wird die Modifikation mit den folgenden Kristalldaten näher beschrieben:

Raumgruppe $P\bar{1}$	$\gamma = 92.37(4)^\circ$
$a = 13.199(6) \text{ \AA}$	$V = 1364 \text{ \AA}^3$
$b = 11.037(5) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$c = 9.877(4) \text{ \AA}$	$D_x = 1.243 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\alpha = 104.76(3)^\circ$	$D_m = 1.24(1) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\beta = 100.16(3)^\circ$	(Schwebemethode)

Die Morphologie dieser blauen Kristalle mit zum Teil metallisch glänzenden Flächen und die Anordnung zweier Moleküle in der Elementarzelle sind in Abb. 1 dargestellt.

Kristalle der nicht weiter untersuchten zweiten Modifikation reflektieren metallisch grün und haben die folgenden Gitterkonstanten:

$a = 20.18(1) \text{ \AA}$	$\beta = 113.32^\circ$
$b = 18.36(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 58.25(5)^\circ$
$c = 14.60(1) \text{ \AA}$	$V = 4176 \text{ \AA}^3 = 3.06 \cdot 1364 \text{ \AA}^3$
$\alpha = 109.77^\circ$	$Z = 6$



[C 22/76.1]

Abb. 1. Morphologie der verwendeten Kristalle und die Anordnung zweier Moleküle von **3a** in der Elementarzelle

Aus den endgültigen Atomparametern von **3a** (vgl. Tab. 5 im exp. Teil) ergeben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Atomabstände; die angegebenen zweiten Werte sind die um den Einfluß der Temperaturschwingungen korrigierten Bindungsabstände (riding model²²).

Tab. 2. Gefundene (erste Zahl) und korrigierte (riding model²²) Atomabstände in **3a** in Å. Standardabweichungen ca. 0.003 Å (0.004–0.006 Å für BF_2^+ und 0.02 Å, falls H beteiligt)

C(1)–C(11)	1.384	1.388	C(5)–C(21)	1.398	1.402	C(1)–H(1)	1.01	C(5)–H(5)	1.01
C(1)–C(2)	1.400	1.401	C(4)–C(5)	1.377	1.378	C(2)–H(2)	0.96	C(4)–H(4)	0.91
C(2)–C(3)	1.387	1.390	C(3)–C(4)	1.407	1.410	C(6)–H(6)	0.95		
C(3)–C(6)	1.495	1.498	C(7)–C(8)	1.471	1.482	C(7)–H(71)	0.98	C(8)–H(81)	1.00
C(6)–C(7)	1.507	1.520	C(6)–C(8)	1.499	1.523	C(7)–H(72)	0.99	C(8)–H(82)	1.04
N(10)–C(18)	1.402	1.404	N(20)–C(28)	1.408	1.410	C(14)–H(14)	0.94	C(24)–H(24)	1.05
N(10)–C(10)	1.456	1.468	N(20)–C(20)	1.459	1.474	C(15)–H(15)	1.00	C(25)–H(25)	1.01
N(10)–C(11)	1.364	1.368	H(20)–C(21)	1.340	1.347	C(16)–H(16)	1.06	C(26)–H(26)	1.01
C(11)–C(12)	1.530	1.535	C(21)–C(22)	1.528	1.534	C(17)–H(17)	1.02	C(27)–H(27)	0.96
C(12)–C(13)	1.509	1.509	C(22)–C(23)	1.513	1.516	C(10)–H(11)	0.94	C(20)–H(21)	0.98
C(12)–C(30)	1.545	1.568	C(22)–C(40)	1.533	1.549	C(10)–H(12)	1.06	C(20)–H(22)	0.92
C(12)–C(50)	1.532	1.545	C(22)–C(60)	1.542	1.555	C(10)–H(13)	0.96	C(20)–H(23)	1.00
C(13)–C(14)	1.380	1.393	C(23)–C(24)	1.380	1.395	C(30)–H(31)	1.01	C(40)–H(41)	0.97
C(13)–C(18)	1.383	1.387	C(23)–C(28)	1.382	1.383	C(30)–H(32)	1.07	C(40)–H(42)	1.04
C(14)–C(15)	1.388	1.395	C(24)–C(25)	1.396	1.408	C(30)–H(33)	0.99	C(40)–H(43)	0.94
C(15)–C(16)	1.372	1.377	C(25)–C(26)	1.366	1.369	C(50)–H(51)	0.97	C(60)–H(61)	0.98
C(16)–C(17)	1.403	1.411	C(26)–C(27)	1.375	1.387	C(50)–H(52)	1.00	C(60)–H(62)	1.00
C(17)–C(18)	1.387	1.396	C(27)–C(28)	1.386	1.402	C(50)–H(53)	1.01	C(60)–H(63)	0.97
B–F(1)	1.32		B–F(3)	1.43		B–F(5)	1.43	B–F(7)	1.58
B–F(2)	1.35		B–F(4)	1.29		B–F(6)	1.35	B–F(8)	1.30

[C 22/76. Tab. 2]

Tab. 3. Torsionswinkel in **3a**

C(17)–C(18)–N(10)–C(11)	177.0°	C(2)–C(3)–C(4)–C(5)	–172.5°
C(18)–N(10)–C(11)–C(1)	–177.4°	C(3)–C(4)–C(5)–C(21)	–172.1°
N(10)–C(11)–C(1)–C(2)	179.6°	C(4)–C(5)–C(21)–N(20)	–175.4°
C(11)–C(1)–C(2)–C(3)	–178.0°	C(5)–C(21)–N(20)–C(28)	–173.3°
C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	176.6°	C(21)–N(20)–C(28)–C(27)	177.3°

²² W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 17, 142 (1964).

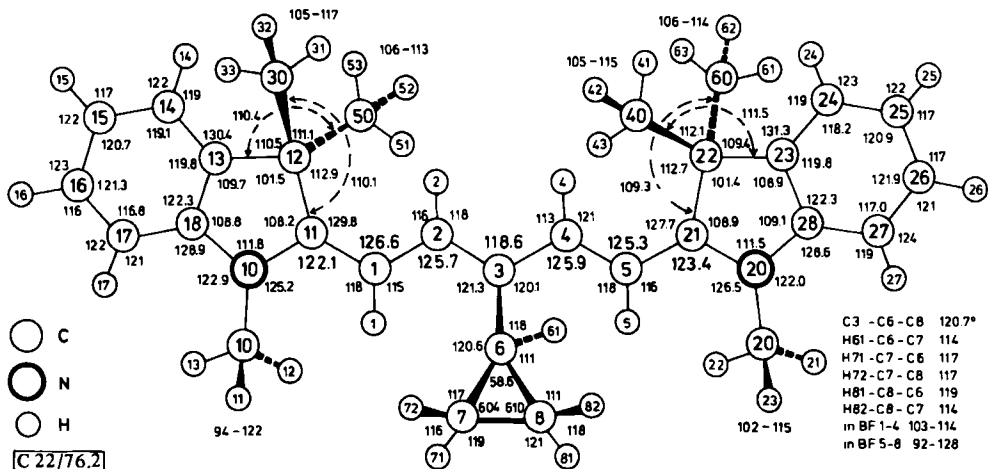


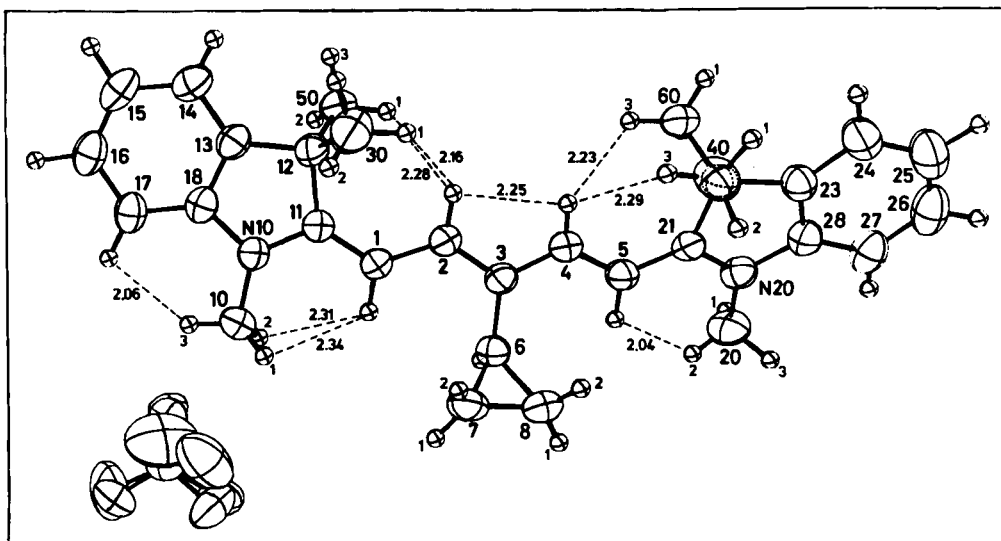
Abb. 2. Bindungswinkel in **3a** (in °; $\sigma = 0.3^\circ$ bzw. 1.2° , falls H beteiligt). Die Atomnummern in den Kreisen entsprechen denen in Tab. 5 (s. exp. Teil). Für die Methylgruppen sind nur die minimalen und maximalen Winkel angegeben

Die Bindungswinkel in **3a** sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Pentamethinkette liegt in der *all-trans*-Konfiguration vor, jedoch ist die Methinkette wie auch das gesamte Farbstoffkation nicht ganz eben. Vor allem im Bereich von C(3)–N(20) ergibt sich – allerdings mehr durch Packungseffekte im Kristall bedingt als durch sterische Wechselwirkungen im Molekül selbst – eine geringe Verdrillung der Pentamethinkette, wie die Abweichungen der entsprechenden Torsionswinkel von 180° und deren gleiche Vorzeichen zeigen (Tab. 3, rechte Spalte). Infolgedessen bilden die beiden Indolinendgruppen I [N(10), C(11) bis C(18); maximale Abweichung 0.05 \AA] und II [N(20), C(21) bis C(28); maximale Abweichung 0.05 \AA] einen Diederwinkel von 24.7° miteinander. Gegen die zentrale Ebene III [C(1) bis C(6); maximale Abweichung 0.07 \AA] sind beide Endgruppen um 7.2 bzw. 22.6° verdreht. Dem größeren Verdrillungswinkel entspricht die kürzere N(20)–C(21)-Bindung [N(20)–C(21) = 1.340 \AA im Vergleich zu N(10)–C(11) = 1.364 \AA], d. h. die Ladungsverteilung des Farbstoffkations ist im Kristall leicht unsymmetrisch mit ungefähren Ladungen von $+0.42$ und $+0.58(2)$ an N(10) bzw. N(20). Die anderen Bindungen der Pentamethinkette alternieren entsprechend diesem Modell.

Der Cyclopropanring steht ungefähr parallel zur Richtung der Pentamethinkette (perpendicular conformation; vgl. auch die Abweichungen Δ aus den besten Molekülebenen in Tab. 5; exp. Teil), was eine pseudokonjugative Wechselwirkung mit dem mesomeren π -System des Cyaninchromophors ausschließt. Die Bindungslänge zwischen Cyclopropylatom C(6) und γ -Methinatom C(3) liegt mit 1.495 \AA zwischen denen normaler sp^2 - sp^2 - und sp^2 - sp^3 -Einfachbindungen. Die Einführung der Cyclopropylgruppe bewirkt keine sterische Behinderung innerhalb des Farbstoffkations. Die C–C–C-Winkel an C(2), C(3) und C(4) entsprechen dem von Kulpe et al.²³⁾ beschriebenen Befund eines Alternierens der Bindungswinkel entlang einfacher Polymethinketten. Die Methylgruppen beanspruchen dagegen soviel Platz, daß die entsprechenden Winkel an C(1) und

²³⁾ S. Kulpe, A. Zedler, S. Dähne und K. D. Nolte, J. Prakt. Chem. **315**, 865 (1973).

C(5) entgegen den Ergebnissen von *Kulpe* et al.²³⁾ beträchtlich aufgeweitet sind. Trotzdem ergeben sich noch einige kurze intramolekulare H...H-Kontakte (vgl. Abb. 3; kleinster Wert $H(5)\cdots H(22) = 2.04 \text{ \AA}$).



C 22/76.3

Abb. 3. Projektion einer Formeleinheit von **3a** auf die Ebene (112) mit Schwingungselipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit, für alle H wurde $B = 1 \text{ \AA}^2$ gesetzt). H...H-Kontakte $< 2.4 \text{ \AA}$ sind angegeben

Die Farbstoffmoleküle sind ungefähr in der Ebene (112) gepackt, der Abstand zu den nächsten Ebenen ist mit $d_{112} = 3.563 \text{ \AA}$ nur geringfügig größer als im Graphit (3.354 \AA). Die kürzesten F...H-Kontakte ($< 2.6 \text{ \AA}$) und F...C-Kontakte ($< 3.3 \text{ \AA}$) zwischen Farbstoffkation und BF_4 -Anion betragen $F(1)\cdots C(20) = 3.28$, $F(1)\cdots C(15) = 3.28$, $F(3)\cdots H(63) = 2.58$, $F(4)\cdots C(10) = 3.18$, $F(5)\cdots C(10) = 3.22$, $F(5)\cdots C(28) = 3.22$, $F(6)\cdots C(60) = 3.30$, $F(7)\cdots H(22) = 2.50$, $F(7)\cdots C(20) = 3.18$, $F(7)\cdots C(50) = 3.27$, $F(8)\cdots H(63) = 2.45$ und $F(8)\cdots H(51) = 2.49 \text{ \AA}$.

Das Tetrafluorborat-Anion nimmt zwei mögliche Lagen um etwa den gleichen Schwerpunkt ein, von denen die erste [F(1)–F(4)] zu 65% und die zweite [F(5)–F(8)] zu 35% statistisch besetzt ist. Infolgedessen sind die in Tab. 2 angegebenen B–F-Abstände mit großen systematischen Fehlern behaftet, die größer als die angegebenen statistischen Fehler sind.

In Lösung wird das Farbstoffkation von **3a** symmetrisch vorliegen. Die Mittelwerte der korrigierten Bindungslängen über beide Molekülhälften sind in Abb. 4 für eine Molekülhälfte eingetragen und werden mit den Werten eines entsprechenden, niederhomologen Monomethinfarbstoffs²⁴⁾ verglichen. Letzterer besitzt nur eine zentrale Methingruppe und liegt wegen der starken sterischen Behinderungen der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Methylgruppen des Indoleninheterocyclus in der *all-cis*-Konfiguration vor, bei der beide Indoleninendgruppen um 43° gegeneinander verdreht sind.

²⁴⁾ R. Allmann und T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.

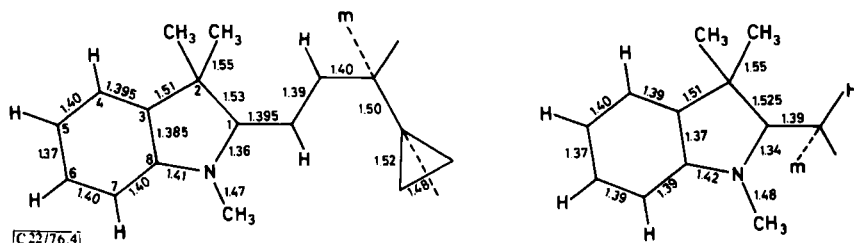


Abb. 4. Vergleich der gemittelten und korrigierten Bindungslängen in **3a** und dem entsprechenden Bis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)monomethinium-tetrafluorborat²⁴⁾

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, und Analytik-Service Labor des Fachbereichs Chemie, Marburg. Verbrennung der Tetrafluorborate teilweise nach Zusatz von V_2O_5 . – UV/Vis- bzw. 1H -NMR-Spektren: Beckman DK-2A und Acta III bzw. Varian T 60, HA-100 und XL-100 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Röntgenstrukturbestimmung: Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Methode).

γ -Cyclopropylbis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)pentamethinium-tetrafluorborat (**3a**): 1.04 g (4.0 mmol) 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluorborat (**1a**)⁵⁾, 0.30 g (2.25 mmol) Natriumcyclopropylmalonaldehyd^{3,6)} und 0.20 g Natriumacetat werden in 11 ml Acetanhydrid unter Rühren 1 h bei 80°C und 1 h bei 90°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 50 ml Diäthyläther versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen im Kühlschrank (Tiefkühlfach, ca. -20°C) wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Diäthyläther gewaschen und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt (0.45 g) wird durch Heißextraktion mit 25 ml Methanol/Wasser (1 : 1) gereinigt. Man erhält 0.40 g (40%) metallisch glänzende, durchscheinend blaue Kristalle vom Schmp. 246.0–247.5°C.

1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 0.4–0.6 (m, Cyclopropyl-H), 1.1–1.3 (m, Cyclopropyl-H), ca. 1.5 (m, breit, Cyclopropyl-H), 1.70 (s, $C(CH_3)_2$), 3.65 (s, NCH_3), 6.54 (d, $^3J_{HH} = 14$ Hz; CH^a) 7.2–7.7 (m, Aromaten-H) und 8.22 ppm (d, $^3J_{HH} = 14$ Hz; CH^b) im Intensitätsverhältnis 2 : 2 : 1 : 12 : 6 : 2 : 8 : 2. – ^{13}C -NMR¹⁰⁾.

$[C_{30}H_{35}N_2]BF_4$ (510.4) Ber. C 70.60 H 6.91 N 5.49 Gef. C 70.42 H 6.81 N 5.42

Analog wurden die γ -Cycloalkylpentamethincyanine **3b**–**e** und **h** erhalten (Tab. 4).

γ -Cyclohexylbis(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)pentamethinium-tetrafluorborat (**3g**): 2.61 g (10.0 mmol) **1a**⁵⁾, 0.85 g (5.5 mmol) Cyclohexylmalonaldehyd^{2,6)} und 0.50 g Natriumacetat werden in 15 ml Acetanhydrid unter Rühren 5 h bei 70°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und 12stdg. Stehenlassen wird der schmierige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Diäthyläther gewaschen und über P_4O_{10} i. Vak. getrocknet. Das halb feste Rohprodukt wird durch mehrtägige Heißextraktion mit Diäthyläther gereinigt. Man erhält 1.20 g (43%) metallisch glänzende, grüne Kristalle vom Schmp. 139–140°C.

1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 1.68 (d, $C(CH_3)_2$), 1.0–2.2 (m, Cyclohexyl-H), 2.7–3.2 (m, Cyclohexyl-H), 3.66 (s, NCH_3), 6.33 (d, $^3J_{HH} = 14$ Hz; CH^a), 7.1–7.8 (m, Aromaten-H) und 7.94 ppm (d, $^3J_{HH} = 14$ Hz; CH^b) im Intensitätsverhältnis 12 : 10 : 1 : 6 : 2 : 8 : 2. – ^{13}C -NMR¹⁰⁾.

$[C_{33}H_{41}N_2]BF_4$ (552.5) Ber. C 71.74 H 7.48 N 5.07 Gef. C 71.50 H 7.43 N 5.23

Tab. 4. γ -Cycloalkyl-pentamethincyanine 3b–e und h

γ -Cycloalkylbis...pentamethinium-tetrafluorborat	Schmp. (% Ausb.)	Aussehen	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
-(3-äthyl-2-benzothiazolyl)- (3b)	217,0 – 217,5 °C ^{a)} (27)	Tiefblaue Kristalle	$[C_{26}H_{27}N_2S_2]BF_4$ (518,4)	Ber. 60,24 5,25 5,40 Gef. 60,33 5,40 5,37
-(1-äthyl-2-chinolyl)- (3c)	263,5 – 264,5 °C ^{b)} (2,5)	Grüne Kristalle	$[C_{30}H_{31}N_2]BF_4$ (506,4)	Ber. 71,16 6,17 5,53 Gef. 70,92 5,99 5,58
-(1,3,3-trimethylindolenin-2-yl)- (3d)	ca. 120 °C (Zers.) ^{c)} (30)	Tiefblaues feinkristallines Pulver	$[C_{31}H_{37}N_2]BF_4 \cdot H_2O$ (542,5)	Ber. 68,64 7,25 5,16 Gef. 68,74 7,12 5,21
-(3-äthyl-2-benzothiazolyl)- (3e)	218,0 – 219,5 °C ^{d)} (20)	Grüne Kristalle	$[C_{27}H_{29}N_2S_2]BF_4$ (532,5)	Ber. 60,90 5,49 5,26 Gef. 60,80 5,56 5,21
-(3-äthyl-2-benzothiazolyl)- (3h)	179 – 181 °C ^{e)} (5)	Dunkelgrüne Kristalle	$[C_{29}H_{33}N_2S_2]BF_4$ (560,5)	Ber. 62,14 5,93 5,00 Gef. 62,26 6,09 4,82

^{a)} Entfernen einer roten Verunreinigung durch Extraktion mit siedendem Benzol und nachfolgend zweifache Heißextraktion mit je 10 ml Methanol.

^{b)} Reinigung durch einmalige Heißextraktion mit 5 ml Methanol.

^{c)} Ein kristallines Rohprodukt wird durch langsames Eindampfen einer Lösung des Reaktionsproduktes in Methanol erhalten. Reinigung durch Heißextraktion mit 15 ml Äthanol und anschließend mit 10 ml Methanol/Wasser (1 : 1). Die nach Trocknen über P_2O_{10} bei 80 °C/0,1 Torr erhaltenen tiefblauen, metallisch glänzenden Kristalle sind stark hygroskopisch und gehen an der Luft schnell in ein feinkristallines Pulver über, das ein Mol. Kristallwasser enthält.

^{d)} Reinigung durch Heißextraktion mit 10 ml Äthanol und anschließend mit 10 ml Methanol/Wasser (1 : 1).

^{e)} Reaktionspartner 6 h bei 60 °C halten, kein Ätherzusatz bei der Aufarbeitung. Reinigung durch Heißextraktion mit 33 ml Äthanol/Tetrachlorkohlenstoff (1 : 10).

Tab. 5. Endgültige Atomparameter von **3a**, [C₃₀H₃₅N₂]BF₄. Die absoluten Standardabweichungen der Koordinaten der C- und N-Atome betragen $\sigma = 0.002 \text{ \AA}$, für die anderen Atome sind diese σ -Werte (in 10^{-3} \AA) einzeln angegeben. Die Δ -Werte (in 10^{-2} \AA) geben die Abweichungen von der besten Ebene durch die 26 zentralen Atome wieder (Ebenengleichung: $3.596 \cdot x + 1.458 \cdot y + 8.069 \cdot z - 6.326 = 0$). Die B_{ik} -Werte (in \AA^2) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2B_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^{*2})]$. Es wurde angenommen, daß die Fluorlagen F(1) bis F(4) zu 65% und F(5) bis F(8) zu 35% besetzt sind, entsprechend den zwei möglichen Lagen des BF₄-Anions

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	$\bar{\sigma}(\text{\AA})$	Δ		
C(1)	0.0405	0.5556	0.7048	3.38	3.00	3.92	0.43	0.94	1.05	0.05 ^{Å²}	21		
C(2)	-0.0883	0.5713	0.7358	3.38	3.03	3.61	0.32	0.70	0.83	0.05	13		
C(3)	-0.1393	0.6795	0.7937	3.38	3.06	3.08	0.21	0.52	0.66	0.05	16		
C(4)	-0.2410	0.6775	0.7685	3.24	3.08	3.73	0.32	0.76	0.83	0.06	-0		
C(5)	-0.3059	0.7716	0.7640	3.23	3.19	3.86	0.23	0.78	1.15	0.05	-14		
C(6)	-0.0891	0.7957	0.7231	3.45	3.19	3.58	0.13	0.56	1.05	0.05	35		
C(7)	0.0127	0.8561	0.8159	4.02	3.85	5.28	-0.69	0.40	0.89	0.07	155		
C(8)	-0.0820	0.9194	0.8329	4.96	3.25	7.08	-0.35	1.44	0.04	0.08	144		
N(1)	0.1579	0.4417	0.6607	3.24	3.46	3.89	0.53	0.66	1.03	0.05	22		
C(11)	0.0615	0.4474	0.6924	3.16	3.28	3.09	0.40	0.62	0.87	0.05	13		
C(12)	0.0261	0.3187	0.7078	3.87	3.30	3.88	0.67	1.18	1.37	0.06	-6		
C(13)	0.1156	0.2442	0.6723	4.08	3.55	3.42	0.83	0.55	1.15	0.06	-13		
C(14)	0.1278	0.1180	0.6561	5.22	3.71	5.15	0.86	0.78	1.68	0.07	-40		
C(15)	0.2173	0.0711	0.6165	6.09	3.99	5.24	2.04	0.41	1.20	0.08	-47		
C(16)	0.2935	0.1489	0.5958	4.53	5.10	4.06	1.84	0.13	0.79	0.07	-25		
C(17)	0.2827	0.2772	0.6104	3.54	4.70	3.57	1.27	0.38	0.84	0.06	2		
C(18)	0.1917	0.3213	0.6475	3.37	3.76	2.92	0.81	0.16	0.88	0.05	6		
C(19)	0.2180	0.5445	0.6350	3.64	3.99	5.54	-0.24	1.06	1.26	0.07	38		
C(20)	0.0150	0.3294	0.8635	7.53	5.36	5.09	1.86	2.90	2.46	0.09	118		
C(21)	-0.0739	0.2585	0.6031	4.02	3.36	6.53	0.19	1.03	1.32	0.07	-135		
N(2)	-0.4660	0.8642	0.7901	3.52	3.30	4.06	0.60	0.38	1.14	0.05	-37		
C(21)	-0.4020	0.7752	0.8050	3.12	2.82	3.28	0.27	0.33	0.70	0.05	15		
C(22)	-0.4502	0.6868	0.8774	3.35	3.48	4.09	0.30	0.80	1.40	0.06	14		
C(23)	-0.5447	0.7519	0.9121	3.15	4.21	3.69	0.20	0.73	0.59	0.06	17		
C(24)	-0.6189	0.7245	0.9850	4.27	5.95	4.75	0.21	1.54	1.10	0.08	45		
C(25)	-0.6996	0.8020	0.9979	3.89	8.01	5.41	0.37	1.72	0.27	0.09	38		
C(26)	-0.7052	0.9015	0.9391	3.56	7.17	5.45	1.66	0.66	-0.36	0.08	3		
C(27)	-0.6320	0.9304	0.8663	3.80	5.21	4.71	1.54	0.11	0.38	0.07	-25		
C(28)	-0.5518	0.8536	0.8544	3.06	4.01	3.41	0.60	0.27	0.45	0.06	-17		
C(29)	-0.4537	0.9601	0.7148	5.05	4.17	5.46	0.79	0.59	2.37	0.07	-79		
C(30)	-0.3786	0.6748	1.0126	4.53	6.13	5.15	1.06	1.00	3.11	0.08	147		
C(31)	-0.4845	0.5580	0.7686	4.17	3.30	6.62	0.01	1.54	0.96	0.08	-105		
B	0.3615	0.7367	0.3909	5.94	3.83	8.53	-0.77	2.77	0.59	0.11	3		
F(1)	0.3316	0.8516	0.4337	9.94	4.89	14.05	1.85	2.28	-0.49	0.13	3		
F(2)	0.4510	0.7530	0.3473	4.90	7.15	9.71	-1.12	2.31	2.47	0.09	2		
F(3)	0.2972	0.6547	0.2668	5.95	5.82	7.30	0.32	1.74	1.36	0.09	2		
F(4)	0.3698	0.6821	0.4933	17.82	11.27	8.85	-1.71	3.53	5.71	0.19	3		
F(5)	0.3312	0.7548	0.5258	7.74	14.65	7.00	-2.26	1.18	0.57	0.26	4		
F(6)	0.4647	0.7313	0.4164	4.35	13.87	19.77	0.89	-0.02	-7.22	0.36	7		
F(7)	0.2988	0.8477	0.3567	9.36	5.78	11.45	-0.67	5.04	2.46	0.22	5		
F(8)	0.3007	0.6389	0.3115	5.75	3.97	11.59	-0.45	1.15	-0.73	0.19	4		
H(1)	0.045	0.630	0.682	13	3.1(3)	26	H14	0.076	0.067	0.676	17	5.4(6)	-50
H(2)	-0.124	0.499	0.751	15	4.2(3)	2	H15	0.223	0.021	0.603	21	7.7(6)	-69
H(3)	-0.262	0.606	0.788	15	3.9(3)	-3	H16	0.364	0.117	0.569	16	5.0(5)	-26
H(4)	-0.283	0.844	0.729	13	3.4(3)	-23	H17	0.337	0.334	0.589	16	4.4(4)	12
H(5)	-0.100	0.808	0.630	16	4.7(3)	-42							
H(71)	0.062	0.890	0.769	17	5.5(4)	140	H24	-0.612	0.648	1.029	20	6.7(5)	72
H(72)	0.042	0.818	0.892	18	6.1(4)	222	H25	-0.756	0.788	1.052	18	5.8(4)	59
H(81)	-0.095	0.997	0.800	21	7.9(5)	124	H26	-0.765	0.954	0.952	18	5.9(4)	-0
H(82)	-0.113	0.909	0.919	18	6.0(4)	201	H27	-0.634	1.000	0.824	19	6.4(4)	-50
H(11)	0.223	0.618	0.711	22	8.8(6)	111	H21	-0.504	0.938	0.625	23	8.9(6)	-173
H(12)	0.118	0.586	0.559	23	9.2(6)	-33	H22	-0.386	0.974	0.706	24	9.5(6)	-60
H(13)	0.277	0.507	0.606	26	10.5(7)	30	H23	-0.465	1.043	0.776	26	10.6(7)	-22
H(31)	-0.049	0.373	0.883	19	6.5(4)	117	H41	-0.420	0.637	1.066	18	5.7(4)	170
H(32)	0.088	0.373	0.929	20	7.1(5)	203	H42	-0.347	0.763	1.076	22	8.7(6)	222
H(33)	0.010	0.244	0.877	22	8.3(5)	114	H43	-0.321	0.629	0.997	18	6.2(4)	148
H(51)	-0.131	0.306	0.625	19	6.6(5)	-130	H61	-0.524	0.508	0.813	18	6.2(4)	-91
H(52)	-0.066	0.254	0.503	18	5.5(4)	-213	H62	-0.525	0.577	0.682	18	5.7(4)	-187
H(53)	-0.094	0.171	0.607	19	6.5(4)	-152	H63	-0.424	0.518	0.743	21	7.5(5)	-110

Analog wurde γ -Cyclopentylbis(3-äthyl-2-benzothiazolyl)pentamethinium-tetrafluorborat (**3f**) erhalten. Nach Heißextraktion des Rohproduktes (0.23 g; 8%) mit 33 ml Methanol/ CCl_4 (1:10) erhält man dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 183–184°C.

$[\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{S}_2]\text{BF}_4$ (546.5) Ber. C 61.54 H 5.72 N 5.13 Gef. C 61.51 H 5.66 N 5.32

Gang der Röntgenstrukturbestimmung von 3a: Auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 wurden 4272 unabhängige Reflexe bis zu $\Theta_{\text{max}} = 24^\circ$ gemessen. Bis zu $\Theta_{\text{max}} = 19^\circ$ wurden auch 2185 Gegenreflexe $h\bar{k}l$ gemessen und mit den hkl -Werten gemittelt. Nach der Mittelwertbildung und der üblichen Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1132 Reflexe als unbeobachtet eingestuft (falls $F_o < \sigma(F_o) = F_{\text{min}}$). Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt ($\mu = 0.99 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße ca. $0.3 \times 0.7 \times 1.2 \text{ mm}^3$ entlang a^* , b , c). Die Strukturbestimmung erfolgte nach der statistischen Methode mit dem MULTAN-Programm²⁵⁾. Der erste Versuch, bei dem zur Normierung der E -Werte der normale Wilson-Plot verwendet wurde, führte jedoch nicht zum Erfolg. Erst eine Modifizierung der E -Normierung nach Debye, bei der die Gestalt eines Indoleninrestes vorgegeben wurde, ergab unter Verwendung der 500 größten E_{hkl} -Werte ohne weitere Schwierigkeiten die Lage der 37 Nichtwasserstoffatome. Dabei zeigte sich, daß das Tetrafluorborat-Anion zwei verschiedene Lagen um etwa den gleichen Schwerpunkt einnehmen kann, deren Wahrscheinlichkeiten aus den Höhen der entsprechenden Fourier-Maxima zu 65 bzw. 35% für $F(1) - F(4)$ bzw. $F(5) - F(8)$ abgeschätzt wurden. Nach einigen Verfeinerungszyklen wurden alle Wasserstofflagen aus einer Δ -Fourier-Synthese bestimmt. Die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (H isotrop) konnte unter Verwendung der 3140 beobachteten Reflexe und der unbeobachteten Reflexe mit $F_c > F_{\text{min}}$ (im letzten Zyklus 156 solcher Reflexe) bis zu einem konventionellen R -Wert von 4.9% geführt werden (Block-Diagonal-Programm²⁶⁾).

Die folgenden Atomformfaktoren wurden benutzt: N, B, $F^{27)}$, $C_{\text{valence}}^{28)}$ und $H_{\text{bond}}^{29)}$. Es wurden Einheitsgewichte verwendet.

Die endgültigen Atomparameter von **3a** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

²⁵⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

²⁶⁾ F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. E. Pipy und C. P. Huber, NCR Crystallographic Programs of the IBM/360 System, National Research Council, Ottawa/Canada 1966.

²⁷⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. **17**, 1040 (1964).

²⁸⁾ R. Allmann, Acta Crystallogr. **22**, 432 (1967).

²⁹⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).