

Darstellung und Eigenschaften von β -Arsa-trimethincyanin-Farbstoffen mit Indolin-Endgruppen¹⁾

Norbert Gamon^{2)a}, Christian Reichardt^{*a}, Rudolf Allmann^b
und Alicja Waśkowska^b

Fachbereiche Chemie^a und Geowissenschaften^b der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 16. Februar 1981

Durch Umsetzung der 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindoline **4** und **5** mit Arsen(III)-halogeniden werden durch zweifache nucleophile Substitution die Halogenarsane **6a–d** erhalten, die bei der Umsetzung mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat die β -Arsa-trimethincyanin-Farbstoffe **3a, b** ergeben. Dies sind die ersten höher-methinologen Vertreter der Arsa-monomethincyanine **1** mit Arsen in der Oxidationsstufe +3 und der Koordinationszahl 2. – Die ¹H-, ¹³C-NMR- und UV/Vis-Spektren der β -Arsa-cyanine **3a, b** sowie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **3b** werden diskutiert und mit denen der analogen β -„Carba“- , β -Aza- und β -Phospha-trimethincyanine verglichen.

Synthesis and Properties of β -Arsa-trimethincyanine Dyes with Indoline End Groups¹⁾

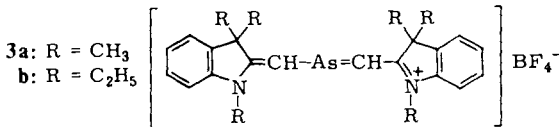
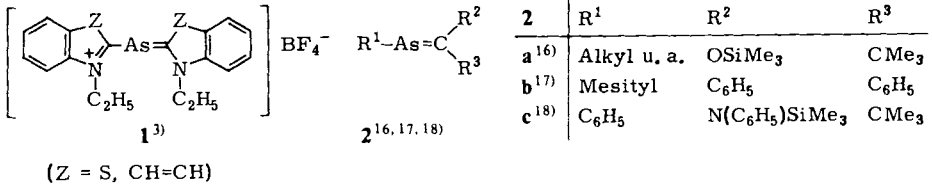
The reaction of 1,3,3-trialkyl-2-methylenindolines **4** and **5** with arsenic(III) halides yields the halogeno-arsanes **6a–d** by a twofold nucleophilic substitution. **6a–d** react with trimethyloxonium tetrafluoroborate to give the β -arsa-trimethincyanine dyes **3a, b**. These are the first higher methinologous representatives of the arsa-monomethincyanine dyes **1** containing arsenic in the oxidation state +3 and with coordination number 2. – The ¹H, ¹³C NMR, and UV/Vis spectra of these β -arsa-cyanines **3a, b** as well as the results of an X-ray analysis of **3b** are discussed and compared with those of the analogous β -“carba”-, β -aza-, and β -phospha-trimethincyanines.

Die von Märkl und Lieb³⁾ 1967 aus 2-Chlorbenzothiazolium- bzw. 2-Chlorchinoliniumsalzen und Tris(trimethylsilyl)arsan dargestellten Arsa-monomethincyanin-Farbstoffe **1*** waren die ersten Verbindungen mit dreibindigem Arsen der Oxidationsstufe +3 und einer Koordinationszahl von nur 2⁴⁾. Nachdem kurz zuvor von Dinroth und Hoffmann⁵⁾ mit der Synthese von Phosphamonomethincyanin-Farbstoffen der Beweis für die Existenzfähigkeit stabiler ($3p_{\pi} - 2p_{\pi}$)-Bindungen erbracht worden war, wurde mit der Gewinnung von **1** auch die Existenz stabiler ($4p_{\pi} - 2p_{\pi}$)-Bindungen nachgewiesen.

Nachfolgende Arbeiten über Verbindungen mit dem Strukturelement $-\overline{\text{As}}=$ konzentrierten sich vor allem auf Arsa-Aromaten⁴⁾ wie Arsabenzol^{6,7)}, 1-Arsanaphthalin⁸⁾, 9-Arsaanthracen^{9,10)} und Arsacymanthrene (Arsol-Anion-Tricarbonylmangan-Komplexe)^{11,12)} sowie auf Arsa-

^{*)} Zählt man alle Methingruppen zwischen den terminalen Stickstoffatomen (also auch diejenigen, die Bestandteil der heterocyclischen Endgruppen sind), so handelt es sich bei **1** eigentlich um Arsa-trimethincyanine und bei **3** um Arsa-pentamethincyanine. Leider hat sich in der Literatur bisher keine einheitliche Bezeichnungsweise durchgesetzt.

Heteroaromaten^{4c)} wie 2*H*-1,2,3-Diazarsole¹³⁾, 1*H*-1,3-Benzazarsole¹⁴⁾ und 1,3-Benzoxarsole¹⁵⁾. Erst in jüngster Zeit sind auch weitere offenkettige Alkyliidenarsane **2a-c**¹⁶⁻¹⁸⁾ mit isolierter As=C-Bindung dargestellt worden, die Arsen in diesem ungewöhnlichen Valenzzustand enthalten.

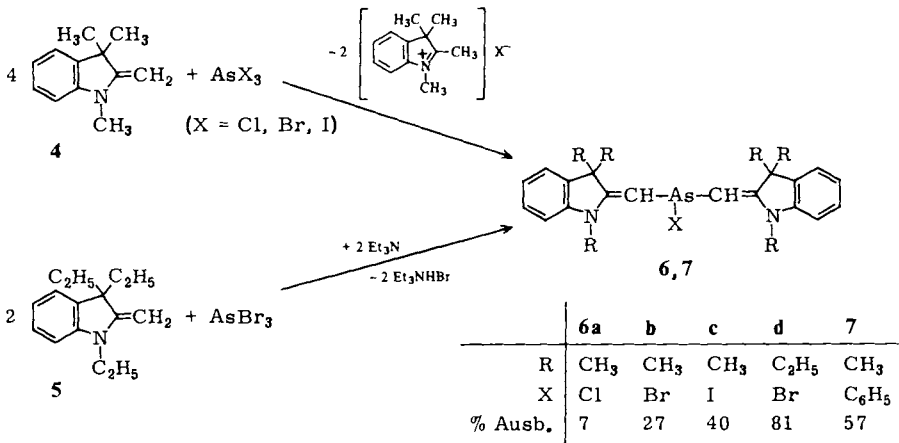


Wir berichten hier über die Darstellung von β-Arsa-trimethincyanin-Farbstoffen **3**^{*}, den ersten höher-methinylogen¹⁹⁾ Vertretern der Arsacyanine **1**¹⁾.

Der Ersatz von Methingruppen (-CH=) in Polymethinfarbstoffen durch Heteroatome wie -P= und -As= ohne Verlust der typischen Polymethineigenschaften²⁰⁾ war bereits 1926 von König²¹⁾ für möglich erachtet worden.

Darstellung der Halogenarsane **6**

Setzt man die Fischerbase **4** oder deren 1,3,3-Triethylanalogon **5**²²⁾ mit Arsen(III)-halogeniden in Chloroform oder Dichlormethan unter strengem Feuchtigkeitsausschluß um, so erhält man durch zweifache nucleophile Substitution die Halogenarsane



6a – d in Form äußerst hydrolyseempfindlicher, feiner, gelber (**6a,b,d**) bzw. rotbrauner (**6c**) Kristalle. Die gleichzeitig gebildeten zwei mol Halogenwasserstoffsäure werden entweder durch überschüssige Fischerbase oder durch Triethylamin abgefangen.

Auf analoge Weise konnten mit Phosphor(III)-halogeniden auch die entsprechenden Halogenphosphane (P anstatt As in **6**) dargestellt werden²³⁾.

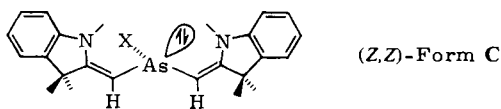
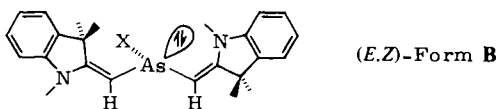
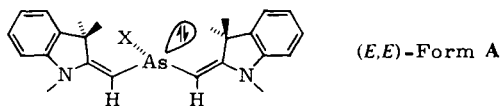
Während eine Weiterreaktion der Halogenarsane **6** mit einem dritten Molekül Enamin **4** bzw. **5** nicht beobachtet wurde, läßt sich **6b** mit Phenyllithium zum Phenylarsan **7** umsetzen.

Im Hydrolysat der Halogenarsane **6a, b** lassen sich die Ausgangsverbindung **4** und das entsprechende Fischerbase-Quartärsalz ($X = Cl^-, Br^-$) ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Die Hydrolyse des Phenylarsans **7** in benzolischer Lösung mit Wasser bei Raumtemperatur führt zum bekannten tetrameren Phenylarsenoxid (C_6H_5AsO)₄²⁴⁾. Daneben konnte **4** als einziges weiteres Hydrolyseprodukt von **7** ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

NMR-Spektren der Halogenarsane **6***)

Die ¹H-NMR-Spektren von **6a – c** enthalten außer dem Multipllett für die Aromatenprotonen bei $\delta = 6.6 – 7.3$ drei weitere Singuletts: eines bei $\delta \approx 5.6 – 5.8$ für das C-10-Methinproton, eines bei $\delta \approx 3.2$ für die *N*-Methylprotonen und eines bei $\delta \approx 1.7$ für die geminalen Methylgruppen. Diese Signale sind von sechsfach intensitätsschwächeren Signalen bei $\delta \approx 5.5 – 5.7, 3.2 – 3.8$ und 1.4 begleitet, die jeweils den gleichen H-Atomen zugeordnet werden müssen.

Da die Halogenarsane **6** – wie die entsprechenden Halogenphosphane²³⁾ – prinzipiell in drei diastereomeren Formen **A, B** und **C** vorliegen können, muß als Ursache dieser Signalverdopplung das Vorliegen jeweils zweier Diastereomere von **6a – c** in Lösung angenommen werden. Durch Vergleich der ¹H-chemischen Verschiebungen mit



*) Die Numerierung der C-Atome für die Zuordnung NMR-spektroskopischer Daten entspricht nicht den IUPAC-Regeln, sondern wurde im Einklang mit früher mitgeteilten ¹³C-NMR-Spektren von Polymethinfarbstoffen²⁵⁾ wie in Abb. 1, 2 angegeben vorgenommen.

denen geeigneter Modellsubstanzen [insbesondere **4** sowie (*E*)- und (*Z*)-2-(Brommethyl)-1,3,3-trimethylindolin] kann gezeigt werden^{2,26)}, daß die Hauptisomeren von **6a–c** die (*E,E*)-Konfiguration besitzen und die Nebenisomeren wahrscheinlich (*E,Z*)-konfiguriert sind. Hinweise auf das Vorliegen (*Z,Z*)-konfigurierter Diastereomere **C** in Deuteriochloroformlösungen von **6a–c** fehlen. Das ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Diastereomerenverhältnis ist für **6a–c** etwa gleich und beträgt **A:B** ≈ 2.5:1 (in CDCl₃).

Bei **6d** mit drei 1,3,3-Ethylgruppen verursachen die 15,16-Methylenprotonen der beiden geminalen Ethylgruppen Signale bei δ = 1.92 und 2.39, die jeweils aus einem Dublett von Quartetts bestehen. Diese beiden Multipletts werden durch zwei diastereotopie Wasserstoffatome einundderselben Methylengruppe erzeugt (im exp. Teil mit H^a und H^b gekennzeichnet) mit einer geminalen Kopplungskonstante von 13.7 Hz und einer vicinalen von 7.2 Hz. – Auch im ¹H-NMR-Spektrum von **6d** sind die Hauptsignale des (*E,E*)-Diastereomeren **A** durch neunfach intensitätsschwächere Signale des (*E,Z*)-konfigurierten Diastereomeren **B** begleitet (Einzelheiten im exp. Teil).

Falls die Halogenarsane **6a–d** am sp³-hybridisierten Arsenatom konfigurationsstabil wären, sollte eine weitere Aufspaltung der 15,16-H-NMR-Signale (und der 18,19-H-Signale bei **6d**) zu beobachten sein, da die zugehörigen geminalen Methyl- (**6a–c**) bzw. Ethylgruppen (**6d**) insgesamt diastereotop sind. Das Fehlen einer solchen weiteren Auf-

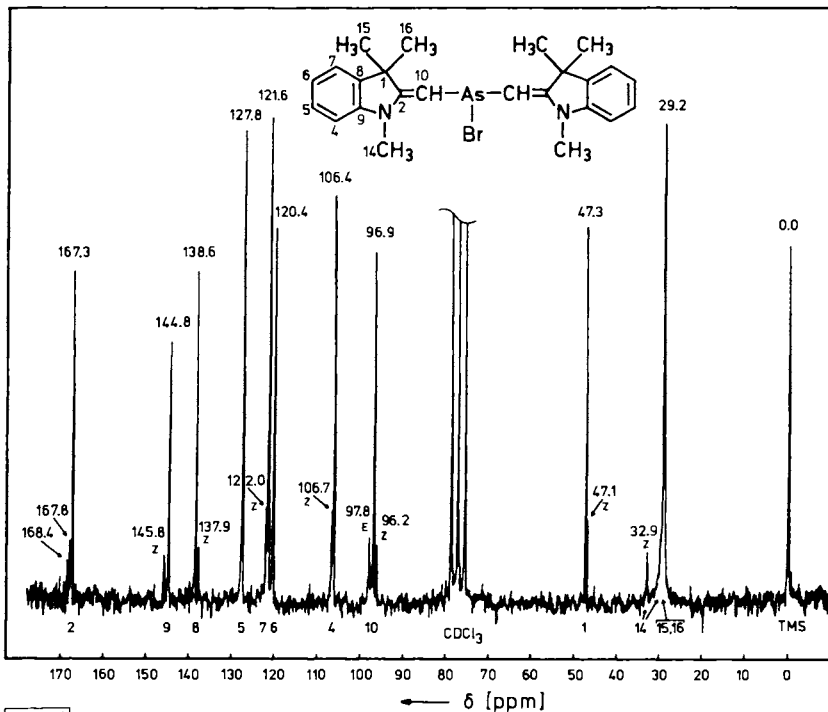


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum von **6b** (¹H-breitbandentkoppelt), aufgenommen in CDCl₃ bei 20.00 MHz (Puls-FT)

spaltung deutet auf eine schnelle Inversion der Konfiguration am Arsenatom hin, die auf einer in Chloroformlösung bereits vorhandenen geringfügigen Ionisierung der Halogenarsane in Halogenid-Ion und β -Arsacyanin-Kation beruht (vgl. den nächsten Abschnitt). Dieser schnelle Ionisations-Rekombinations-Prozeß führt zu einer Äquilibration der sonst diastereotopen geminalen Alkylgruppen an C-1. Eine solche durch Diastereoisomerie bedingte weitere Aufspaltung der 15,16-H-Signale wurde jedoch in den ^1H -NMR-Spektren der zu **6a, b** analogen Halogenphosphane im unpolaren Hexadeuteriobenzol als Lösungsmittel beobachtet, in dem eine solche Ionisierung nicht stattfindet^{2, 23)}.

Das Vorhandensein diastereomerer Halogenarsane **A** und **B**, zumindest in Deuteriochloroformlösung, wird auch durch die ^{13}C -NMR-Spektren belegt, wie Abb. 1 am Beispiel des Bromarsans **6b** zeigt. Von den für (*E,E*)-konfiguriertes **6b** zu erwartenden zwölf intensitätsstarken Signalen sind nur zehn zu beobachten, da die diastereotopen geminalen Methylgruppen infolge Ionisation der As – Br-Bindung schnell äquilibrieren und die *N*-Methylgruppen zufällig isochron mit den beiden geminalen Methylgruppen sind. Daneben enthält das Spektrum auch noch die intensitätsschwächeren Signale des (*E,Z*)-konfigurierten Diastereomeren **B**.

Das Signal bei $\delta = 32.9$, das nach Ausweis des ^1H -gekoppelten Spektrums von einer *N*-Methylgruppe herrührt, gehört wegen seiner Tieffeldlage zum (*Z*)-Molekülteil von **B**²⁾. Für die Kohlenstoffatome C-10 und C-2 sind außer dem starken Signal von **A** jeweils beide Signale des (*E,Z*)-Diastereomeren **B** zu sehen: je eines für den (*E*)- und eines für den (*Z*)-Molekülteil von **B**. Dies vermutlich deshalb, weil beide Kohlenstoffatome als Bestandteile der C=C-Doppelbindung den Konfigurationswechsel am deutlichsten spüren. – Die weiteren intensitätsschwachen, als Begleiter der großen Peaks auftretenden Signale dürften dem (*Z*)-Molekülteil von **B** zuzuordnen sein, während die Resonanzfrequenzen des zugehörigen (*E*)-Molekülteils mit denen des (*E,E*)-Diastereomeren **A** identisch sind.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **6a** und **c** sind dem von **6b** (Abb. 1) völlig analog, während das von **6d** nur dreizehn Signale des (*E,E*)-Diastereomeren **A** aufweist.

Bis auf die fehlenden ^{31}P - ^1H - und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Halogenarsane **6a – d** und der entsprechenden Halogenphosphane (P anstatt As)²³⁾ weitgehend deckungsgleich.

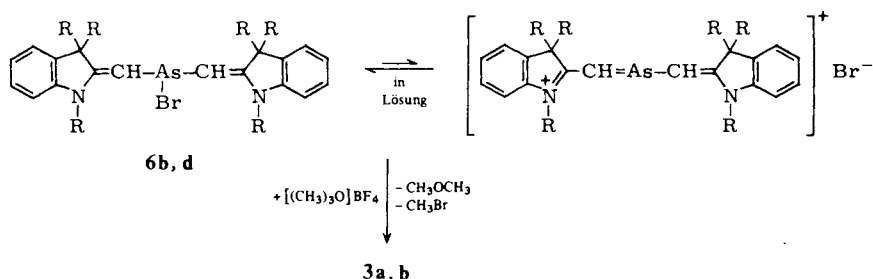
Eine vollständige Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6a – d** war nur möglich, nachdem die entsprechenden Spektren der Ausgangsverbindungen **4**²⁷⁾ und **5**²²⁾ zur Verfügung standen.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Phenylarsans **7** ähneln – bis auf die Signale der zusätzlichen Phenylgruppe – denen der Halogenarsane **6a – c**. Sie enthalten jedoch lediglich die Signale des (*E,E*)-konfigurierten **7**.

Darstellung der β -Arsa-trimethincyanine 3

Da die Halogenarsane **6a – d** – wie die analogen Halogenphosphane²³⁾ – in polaren Lösungsmitteln (CHCl_3 , CH_2Cl_2) nach Ausweis ihrer UV/Vis-Spektren bereits geringfügig ionisiert vorliegen, sollte ein Austausch der nucleophilen Halogenid-Ionen durch nichtnucleophile Anionen wie BF_4^- das Ionisationsgleichgewicht vollständig auf

die Seite des β -Arsa-trimethinium-Kations verschieben. Dies gelingt am einfachsten durch Alkylierung der Halogenid-Ionen mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁸. Aus den Halogenarsanen **6b** und **d** erhält man so die β -Arsa-trimethincyanine **3a** (48%) und **3b** (69%) in Form tiefschwarzer (**3a**) bzw. metallischgrün glänzender (**3b**) Kristalle. Als Nebenprodukte entstehen lediglich Dimethylether und Brommethan.



Die β -Arsa-cyanine **3a, b** lösen sich in Chloroform mit tiefblauer Farbe, der UV/Vis-Absorptionsmaxima bei 656 bzw. 664 nm mit Extinktionskoeffizienten von ca. 57000 und 59000 l/(mol · cm) entsprechen.

Als Folge eines noch unbekanntem Oligomerisierungsprozesses ist das UV/Vis- (und ¹H-NMR-) Spektrum von **3a** stark konzentrationsabhängig: der Extinktionskoeffizient der längstwelligsten Absorptionsbande nimmt mit zunehmender Konzentration ab ($\Delta\epsilon \approx -12000$ bei einer Konzentrationsänderung von 10^{-5} zu $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Nur bei hoher Verdünnung kann das UV/Vis-Spektrum von monomerem **3a** beobachtet werden. Diese Oligomerisierung läßt sich durch Einführung der sterisch anspruchsvollen Ethyl- anstelle der Methylgruppen in den Positionen 1,3,3 der Indolin-Endgruppen zu **3b** vollständig unterdrücken.

Im Gegensatz zu den Arsa-monomethincyaninen **1**²⁾ sind die β -Arsa-trimethincyanine **3a, b** (wie auch deren Phosphor-Analoga²³⁾ extrem feuchtigkeitsempfindlich. Zusatz derjenigen Wassermenge zu einer Lösung von **3b** in Deuteriochloroform, die eben notwendig ist, um die blaue Farbe des Cyanins verschwinden zu lassen, ergibt eine klare braune Lösung, die nach Ausweis ihres ¹H-NMR-Spektrums die Fischerbase **5** und ihr Quartärsalz im Verhältnis 1:1 enthält. Weiterer Zusatz von Wasser im Überschuß führt zur Bildung eines Niederschlages, bei dem es sich um hydratisiertes Arsen(III)-oxid handeln dürfte.

Versuche, β -Stiba-trimethincyanine **3b** (mit Sb anstelle von As) auf die gleiche Weise zu erhalten wie die analogen β -Phospha-²³⁾ und β -Arsa-trimethincyanine, schlugen fehl.

¹H-NMR-Spektren der β -Arsa-trimethincyanine **3**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3b** (Abb. 2) enthält sechs Signalgruppen, die auch in den Spektren der analogen β -„Carba“- , β -Aza- und β -Phospha-trimethincyanine zu finden sind²³⁾.

Während bei letzteren drei Verbindungen die diastereotopen Wasserstoffatome 15,16-H einer jeden Methylengruppe zwei verschiedene Signale ergeben, sind diese beim β -Arsa-cyanin **3b** zufällig isochron, und man erhält nur ein Signal bei $\delta = 2.30$, das durch die benachbarten Methylprotonen in ein Quartett aufgespalten wird.

Da die Signale der heterocyclischen Endgruppen von **3b** nur einmal auftreten, muß es sich um ein symmetrisches Molekül handeln, von dem es jedoch, bedingt durch Konfigurationsänderungen an den vier π -Bindungen entlang der Methinkette, vier Diastereomere mit (*E,E,E,E*)-, (*E,Z,Z,E*)-, (*Z,E,E,Z*)- und (*Z,Z,Z,Z*)-Konfiguration geben kann. Das ausschließliche Vorliegen eines (*E,E,E,E*)-konfigurierten Moleküls im Kristall und in Lösung wird für ersteren durch die Röntgenstrukturanalyse von **3b** bewiesen²⁹⁾ und für die Lösung durch Untersuchungen am analogen β -Phospha-trimethincyanin wahrscheinlich gemacht, für das aus den $^2J_{HP}$ - und $^2J_{CP}$ -Kopplungskonstanten und mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effektes (NOE) die (*E,E,E,E*)-Konfiguration in Lösung nachgewiesen wurde²³⁾. NOE-Messungen mit Deuteriochloroformlösungen des β -Arsa-cyanins **3b** ergaben, daß insbesondere die von den beiden Indolin-Endgruppen ausgehenden exocyclischen Bindungen (*E*)-konfiguriert sein müssen (ausführliche Diskussion in Lit.²³⁾).

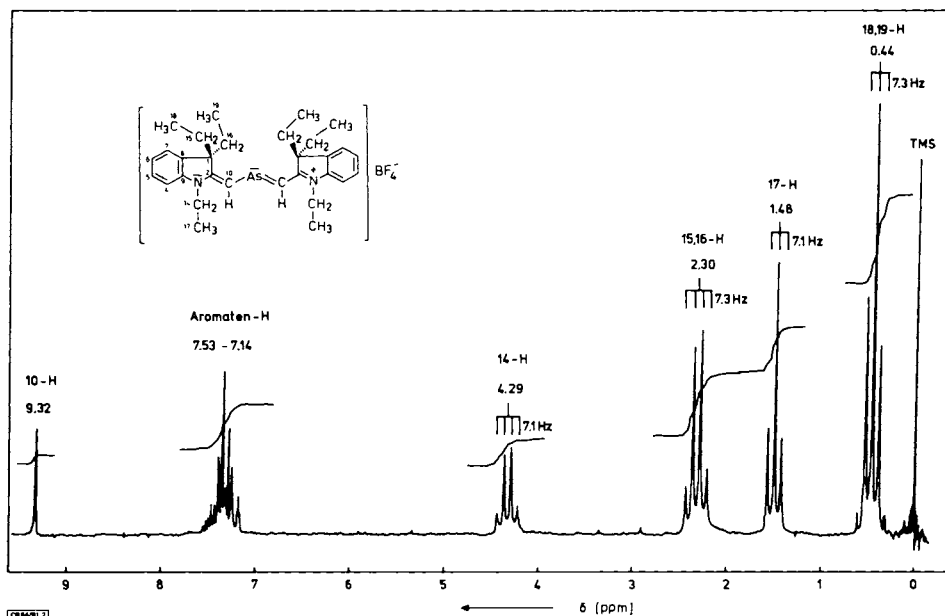


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3b**, aufgenommen in CDCl_3 bei 100.1 MHz (Puls-FT)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,3,3-trimethylsubstituierten β -Arsa-cyanins **3a** ist wie das UV/Vis-Spektrum konzentrationsabhängig. Das Spektrum einer ca. 10^{-1} M Lösung von **3a** in Deuteriochloroform ist im Vergleich zu dem von **3b** völlig verändert. Alle Signale sind stark verbreitert und in ihrer Anzahl und Lage nicht mit der Konstitution von monomerem **3a** vereinbar. Auffällig ist das Fehlen des Tieffeldsignals für das 10-H-Methinproton bei $\delta = 9.1$, das erst im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer ca. 10^{-3} M Lösung von **3a** zu beobachten ist. Dieser Befund kann nur durch Annahme eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen monomerem und oligomerem **3a** erklärt werden. Die Konstitution der oligomeren Produkte, die vermutlich unter Auflösung der As=C-Doppelbindung gebildet werden, konnte bisher nicht ermittelt werden.

^{13}C -NMR-Spektrum des β -Arsa-trimethincyanins **3b**

Das im experimentellen Teil beschriebene ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** enthält in Übereinstimmung mit seiner Konstitution dreizehn Signale, deren Zuordnung durch die Aufnahme ^1H -gekoppelter ^{13}C -NMR-Spektren und durch Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Spektren der Fischerbase **5**²²⁾, ihres Tetrafluoroborates²²⁾ und des zu **3b** analogen Bis(1,3,3-triethyl-2-indolinyI)trimethinium-tetrafluoroborates²³⁾ möglich war.

Bis auf die chemischen Verschiebungen der C-2- und C-10-Signale sind die ^{13}C -NMR-Spektren der einander entsprechenden β -„Carba“²³⁾, β -Aza-²³⁾, β -Phospha-²³⁾ und β -Arsa-trimethincyanine (**3b**) nahezu gleich. Bemerkenswert ist jedoch, daß die in der isologen Farbstoffreihe $\text{C} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{As}$ zu beobachtende Tieffeldverschiebung des C-10-Signals um insgesamt 33 ppm der entsprechenden ^{13}C -chemischen Verschiebung der α -Kohlenstoffatome in der Reihe Benzol, Pyridin, Phosphabenzol und Arsa-benzol nahezu parallel verläuft, wie Abb. 3 lehrt.

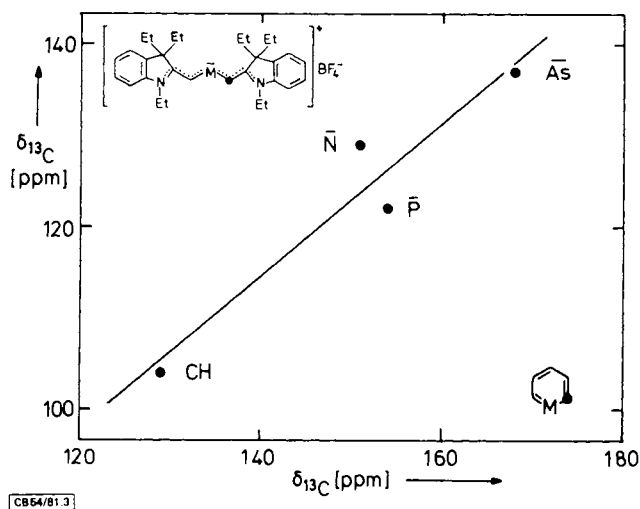


Abb. 3. Korrelation zwischen den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der den Heteroatomen benachbarten Kohlenstoffatome von β -heterosubstituierten Trimethincyaninen und von entsprechenden Heteroaromaten ($M = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$)^{4d,30)}: $\delta_{^{13}\text{C}}(\text{Trimethin}) = 0.83 \cdot \delta_{^{13}\text{C}}(\text{Aromat}) - 1.75$ (Korrelationskoeffizient $r = 0.963$)

Auch die üblicherweise als elektropositiver als Kohlenstoff angesehenen Heteroatome Phosphor und Arsen bewirken in beiden isologen Reihen eine Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Signale ihrer benachbarten Kohlenstoffatome, deren Ausmaß nicht allein durch Anisotropieeffekte der Gruppe-V-Heteroatome erklärt werden kann³⁰⁾. Eine eingehendere Diskussion dieses Befundes wurde an anderer Stelle gegeben²³⁾.

UV/Vis-Spektren der β -Arsa-trimethincyanine **3**

Die UV/Vis-Spektren der β -Arsa-cyanine **3a, b** (vgl. Abb. 4 in Lit.²³⁾ weisen die für Polymethinfarbstoffe typischen langwelligen Absorptionsbanden hoher Extinktion auf. Das daraus zu folgernde Vorliegen eines durchkonjugierten Polymethinchromo-

phors beweist, daß sp^2 -hybridisierte Arsen(III)-Atome der Koordinationszahl 2 ($4p_\pi - 2p_\pi$)-Bindungen bilden können und keine Konjugationssperre darstellen.

In der isologen Reihe β -heterosubstituierter 1,3-Bis(1,3,3-triethyl-2-indoliny)ltrimethinium-tetrafluorborate erfährt die längstwellige Absorptionsbande beim Übergang C (557 nm) \rightarrow P (590 nm) \rightarrow N (605 nm) \rightarrow As (664 nm) eine bathochrome Verschiebung um insgesamt 107 nm (2890 cm^{-1}), deren Ursache bereits an anderer Stelle erläutert wurde²³⁾.

Röntgenstrukturanalyse von $3b \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Das β -Arsa-cyanin **3b** kristallisiert unter Einschluß eines halben Mols Lösungsmittel (CH_2Cl_2) pro Formeleinheit in der ungewöhnlichen Raumgruppe $P3_121$ (bzw. in der enantiomorphen Raumgruppe $P3_221$). Das Trimethinium-Kation besitzt entlang der Methinkette (*E,E,E,E*)- bzw. *all-trans*-Konfiguration und ist mit einem Interplanarwinkel von nur 6.3° zwischen den beiden Indolin-Endgruppen nahezu planar. Der mittlere As - C-Abstand beträgt 183 pm, der Bindungswinkel C - As - C 101.5° . Alle weiteren Strukturdaten sind in Abb. 4 und Tab. 1 wiedergegeben.

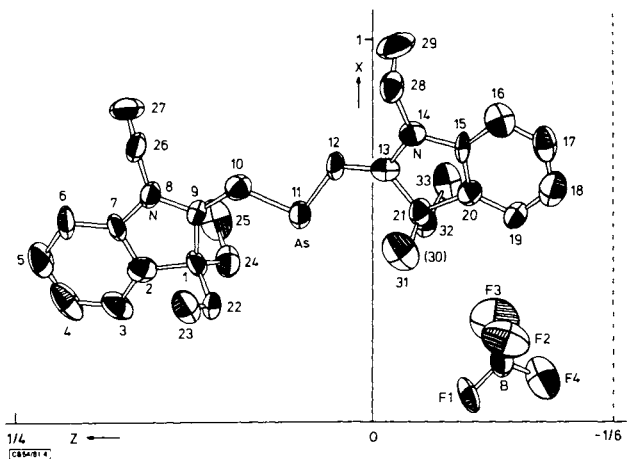


Abb. 4. ORTEP-Darstellung³¹⁾ des β -Arsa-trimethincyanins **3b** parallel zur *b*-Achse (ohne H-Atome und CH_2Cl_2). Atomnumerierung wie in Tab. 1 und 4. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Bei $z = -\frac{1}{6}$ verläuft parallel zur *a*-Achse eine zweizählige Achse (gestrichelte Linie). Eine 2_1 -Achse verläuft senkrecht zur Zeichenebene in der Nähe von C-7

Die geminalen C-Ethylgruppen stehen senkrecht auf der Molekülebene. Die beiden N-Ethylgruppen sind in gleicher Richtung von der Molekülebene abgewinkelt, so daß das Trimethinium-Kation senkrecht zur Längsachse durch As eine Pseudospiegelebene besitzt. In Lösung liegt wegen des leichten Umklappens der N-Ethylgruppen sogar die Symmetrie $mm2-C_{2v}$ vor, so daß sich die vier C-Ethylgruppen NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden. Aus Packungsgründen sind die beiden Indolin-Endgruppen im Kristall nicht genau parallel, sondern weisen einen Interplanarwinkel von 6.3° auf (vgl. hierzu die Torsionswinkel innerhalb der Trimethinkette, die zwischen 173° und 182° bis

Tab. 1. Atomabstände (in pm)^{a)}, Bindungswinkel (in °) und einige Torsionswinkel (in °) in **3b** · $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂. Es sind nur die jeweiligen Atomnummern von Abb. 4 angegeben

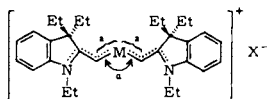
a)									
Atomabstände ($\sigma = 1$ pm für As-C und N-C, $\sigma = 2$ pm für C-C, $\sigma = 2-3$ pm für B-F, und $\sigma = 4$ pm für C-Cl)									
Mittel					Mittel				
1-2	151	21-20	154	153	7-8	141	15-14	142	142
1-9	156	21-13	151	154	8-9	134	14-13	136	136
1-22	153	21-30	155	155	8-26	145	14-28	146	146
1-24	154	21-32	153	154	26-27	149	28-29	151	153
22-23	149	30-31	152	153	9-10	140	13-12	139	141
24-25	149	32-33	151	152	10-As	183	12-As	182	183
2-3	135	20-19	138	139	B-F1	131	34-Cl1	161	
2-7	141	20-15	134	139	B-F2	132	34-Cl2	179	
3-4	138	19-18	139	140	B-F3	139	Cl1...Cl2	282	
4-5	141	18-17	135	139	<u>B-F4</u>	<u>132</u>	N8...N14	760	
5-6	137	17-16	138	139	Mittel	133	Cl1...Cl2	655	
6-7	138	16-15	140	141	Korrig.	138			
Bindungswinkel ($\sigma = 0.7 - 1.2^\circ$ für N und C, $\sigma = 1.2 - 1.4^\circ$ für B, und $\sigma = 2.6^\circ$ in CH ₂ Cl ₂)									
9-1-2	100.9	13-21-20	102.7		2-1-22	107.8	20-21-30	107.1	
1-2-7	108.9	21-20-15	108.8		2-1-24	111.8	20-21-32	109.8	
2-7-8	109.6	20-15-14	109.0		9-1-22	111.7	13-21-30	111.5	
7-8-9	111.0	15-14-13	112.4		9-1-24	111.3	13-21-32	114.9	
<u>8-9-1</u>	<u>109.5</u>	<u>14-13-21</u>	<u>107.0</u>		22-1-24	112.7	30-21-32	110.5	
Σ	539.9		Σ	539.9					
7-2-3	120.3	15-20-19	121.1		1-2-3	130.8	21-20-19	130.0	
2-3-4	118.1	20-19-18	115.9		6-7-8	128.4	16-15-14	127.2	
3-4-5	122.2	19-18-17	122.2		7-8-26	122.9	15-14-28	123.1	
4-5-6	119.8	18-17-16	122.9		9-8-26	125.8	13-14-28	124.4	
5-6-7	117.7	17-16-15	114.1		1-9-10	126.5	21-13-12	128.7	
<u>6-7-2</u>	<u>121.8</u>	<u>16-15-20</u>	<u>123.7</u>		8-9-10	124.0	14-13-12	124.3	
Σ	719.9		Σ	719.9	9-10-As	123.0	13-12-As	123.8	
Cl1-34-Cl2		112.3(26)			10-As-12	101.5(5)			
1-22-23	115.0	21-30-31	114.2		F1-B-F2	111.8	F2-B-F3	100.5	
1-24-25	115.6	21-32-33	114.3		F1-B-F3	118.0	F2-B-F4	119.0	
8-26-27	112.8	14-28-29	112.1		F1-B-F4	108.7	F3-B-F4	98.3	
Einige Torsionswinkel ($\sigma = 1.0^\circ$)									
7-8-9-10	177.2	12-13-14-15	179.7		9-8-26-27	99.9			
8-9-10-As	173.4	As-12-13-14	-178.8		13-14-28-29	-92.2			
9-10-As-12	-177.7	10-As-12-13	178.2		26-8-9-10	3.3			
					28-14-13-12	2.3			

a) Die Mittelwerte der chemisch äquivalenten Atomabstände im Farbstoffkation (je zwei Zahlenwerte, die nebeneinander aufgeführt sind) wurden nach dem „riding model“ korrigiert.

-178° liegen; Tab. 1). Das Lösungsmittelmolekül $\frac{1}{2}$ CH₂Cl₂ liegt nicht wie erwartet auf einer zweizähligen Achse, sondern ganz in der Nähe derselben (88 pm davon entfernt) statistisch auf einer von zwei möglichen Lagen. Das Tetrafluorborat-Anion kann nahezu frei um seinen Schwerpunkt rotieren.

Eine prinzipiell gleiche Struktur besitzen die zu **3b** analogen β-,Carba“-, β-Aza- und β-Phospha-trimethincyanine (Tab. 2)²⁹⁾, von denen das letztere in der Modifikation mit Kristalllösungsmittel mit **3b** isomorph ist. Die drei ersten in Tab. 2 aufgeführten Trimethincyanine sind ebenfalls isomorph untereinander.

Tab. 2. Einige ausgewählte Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse β-heterosubstituierter 1,3-Bis(1,3,3-triethyl-2-indoliny)ltrimethinium-tetrafluoroborate (ausführlichere Angaben in Lit.²⁹⁾)



M	X ⁻	Raumgruppe	C≡M-Bindungsabstand <i>a</i> [pm]	Bindungswinkel α	Interplanarwinkel ^{c)}
CH	ClO ₄ ⁻	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	138	123.1°	13.8°
N	BF ₄ ⁻	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	134	116.1°	13.3°
P	BF ₄ ⁻	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	171	101.8°	15.1°
P ^{a)}	BF ₄ ⁻	<i>P</i> 3 ₁ 21	172	103.8°	6.8°
As (3b) ^{b)}	BF ₄ ⁻	<i>P</i> 3 ₁ 21	183	101.5°	6.3°

a) Modifikation mit Kristalllösungsmittel [C₃₀H₄₀N₂P]BF₄ · ½ CH₂Cl₂. – b) Modifikation mit Kristalllösungsmittel [C₃₀H₄₀AsN₂]BF₄ · ½ CH₂Cl₂. – c) Zwischen den beiden Indolin-Endgruppen

Tab. 3. Röntgenstrukturanalytisch ermittelte C – M-Bindungslängen *a* und C – M – C-Bindungswinkel α einiger Phospha- und Arsa-Verbindungen mit C – M-Einfach-, C≡M-Anderthalbfach- und C = M-Doppelbindung (M = P, As)

Formel	Phospha-Verbindungen (M = P) <i>a</i> [pm]	α	Arsa-Verbindungen (M = As) <i>a</i> [pm]	α
	183 ³²⁾	103°	196 ³³⁾	102.0°
(M = P; R = H) (M = As; R = CH ₃)				
	176 ³⁴⁾	104.6°	?	?
	171 ²⁹⁾	101.8°	183	101.5°
	173 ^{a) 35)}	101.0°	185 ^{a) 36)}	97.0°
	167 ^{b) 37)}	100°	?	?

a) Aus Elektronenbeugungsmessungen und Mikrowellenspektrum. – b) Aus Mikrowellenspektrum.

Die weitgehende strukturelle Übereinstimmung aller in Tab. 2 aufgeführten Trimethincyanine ist ein weiterer Beleg für die Existenz von $(3p_{\pi} - 2p_{\pi})$ - und $(4p_{\pi} - 2p_{\pi})$ -Bindungen in den β -Phospha-²³⁾ und β -Arsa-trimethincyaninen.

Ein Vergleich der C-M-Bindungslängen von β -Phospha- und β -Arsa-trimethincyanin (**3b**) mit denen solcher Verbindungen, die lokalisierte C-M-Einfach- (z. B. Triphenylphosphan, Tri-*p*-tolylarsan) bzw. C=M-Doppelbindungen (z. B. Phosphaethylen) enthalten, lehrt (Tab. 3), daß die C-P-Bindungslängen von Phospha-monomethincyanin und β -Phospha-trimethincyanin sowie des Phosphabenzols in etwa dem arithmetischen Mittel aus Einfach- und Doppelbindungsabstand entsprechen $\{(183 + 167)/2 = 175 \text{ pm}\}$. Die Gültigkeit dieser Regel auch bei den entsprechenden Arsa-Verbindungen vorausgesetzt, errechnet sich für das noch unbekannte Arsaethylen, $\text{H}_2\text{C}=\text{AsH}$, eine C=As-Bindungslänge von ca. 172 pm.

Von Bedeutung ist der Befund (vgl. Tab. 3), daß die C-M-Bindungslängen und C-M-C-Bindungswinkel von β -Phospha-trimethincyanin und Phosphabenzol einerseits sowie von β -Arsa-trimethincyanin und Arsabenzol andererseits nahezu gleich sind. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die in den beiden Molekülpaaren vorhandenen weitgehend analogen Bindungsverhältnisse (vgl. auch Abb. 3).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. N. G. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Wasserempfindliche Verbindungen in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen, Gerät SMP-20 der Firma Büchi, Flawil; übrige Substanzen mit dem Kofler-Mikroheiztisch der Firma Reichert, Wien, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Analytik-ServiceLabor des Fachbereichs Chemie, Marburg, und Mikroanalytisches Laboratorium Malissa-Reuter, Elbach. Tetrafluoroborate wurden unter Zusatz von Vanadin(V)-oxid verbrannt. – UV/Vis-Spektren: Spektralphotometer Beckman Acta-III, Raumtemp. in Chloroform, bei wasserempfindlichen Verbindungen mittels einer selbstkonstruierten geschlossenen Glasapparatur mit angeschmolzener Quarzküvette der Firma Hellma, Mühlheim (Schichtdicke 0.1 cm)²⁾. – NMR-Spektren: Geräte Varian XL-100 (¹H, 100.1 MHz) und Varian CFT-20 (¹³C, 20.00 MHz) im Frequency-Sweep (FS)- oder Puls-Fourier-Transform (PFT)-Verfahren, Tetramethylsilan interner Standard ($\delta = 0$). Die ¹³C-chemischen Verschiebungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt, die ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten ¹H-gekoppelt ¹³C-NMR-Spektren entnommen.

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoff ausgeführt, der durch eine Gasreinigungsanlage der Firma Normag, Hofheim, von Sauerstoff und Wasser befreit wurde²³⁾. Darstellung und Reinigung der äußerst hydrolyseempfindlichen β -Arsa-trimethincyanine erfolgten in einer selbstkonstruierten Glasapparatur, die an anderer Stelle beschrieben wurde^{2,23)}. Für Heißextraktionen wurde eine Spezialglasfritte verwendet, die es erlaubt, Suspensionen unter inerten Bedingungen abzusaugen und den Feststoff ohne Umfüllen zu extrahieren^{2,23)}.

Chlorbis(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidenmethyl)arsan (6a): 17.4 g (100 mmol) **4** in 80 ml Chloroform tropft man bei 0°C unter kräftigem Rühren langsam zu 4.5 g (25 mmol) Arsen(III)-chlorid in 60 ml Chloroform und rührt 22 h. Das ausgefallene Quartärsalz wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand (ca. 17 g) über eine Spezialglasfritte dreimal

mit je 60, 30 und 20 ml Diethylether heißextrahiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr erhält man 0.80 g (7%) **6a** als leuchtendgelbe feine Kristalle vom Schmp. $184-185^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 1.70 (s, Halbwertsbreite ca. 8 Hz; 12H, 15,16-H), 3.15 (s; 6H, 14-H), 5.60 (s; 2H, 10-H), 6.58–7.25 (m; 8H, Aromaten-H); δ [Z-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 1.39 (s; 6H, 15,16-H), 3.68 (s; 3H, 14-H), 5.47 (s; 1H, 10-H). Intensitätsverhältnis *E:Z* \approx 6:1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 29.1 (q, $^1J_{\text{CH}}$ = 137.9 Hz; C-14), 29.4 (qm, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 133 Hz; C-15), 30.6 (qm, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 133 Hz; C-16), 47.1 (m; C-1), 97.5 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 157.2 und $^3J_{\text{CH}}$ = 5.9 Hz; C-10), 106.3 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 160.1 und $^3J_{\text{CH}}$ = 7.9 Hz; C-4), 120.2 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 161.6 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 157.4 und $^3J_{\text{CH}}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 159.7 und $^3J_{\text{CH}}$ = 7.3 Hz; C-5), 138.5 (m; C-8), 144.8 (m; C-9), 167.5 (m, C-2); δ [Z-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 33.1 (q, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 138 Hz; C-14), 47.7 (C-1), 96.7 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 158.4 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.5 Hz; C-10), 106.5 (C-4), 121.9 (C-7), 137.7 (C-8), 145.8 (C-9), 167.8 oder 168.3 (C-2); δ [E-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 98.4 (C-10), 167.8 oder 168.3 (C-2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{AsClN}_2$ (454.9) Ber. C 63.37 H 6.20 N 6.16 Gef. C 63.18 H 6.12 N 6.02

Brombis(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidenmethyl)arsan (6b): Wie für **6a** beschrieben, erhält man aus 17.4 g (100 mmol) **4** in 60 ml Dichlormethan und 7.9 g (25 mmol) Arsen(III)-bromid in 60 ml Dichlormethan nach nur 1 h Rühren bei Raumtemp., Filtrieren und Einengen zur Trockne sowie dreimaliger Heißextraktion des braunen Feststoffes (ca. 13 g) mit je 50 ml Diethylether 3.3 g (27%) **6b** als gelbes, feinkristallines Pulver vom Schmp. $171-172^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 1.72 (s; 12H, 15,16-H), 3.20 (s; 6H, 14-H), 5.69 (s; 2H, 10-H), 6.59–7.27 (m; 8H, Aromaten-H); δ [Z-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 1.39 (s; 6H, 15,16-H), 3.74 (s; 3H, 14-H), 5.55 (s; 1H, 10-H); δ [E-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 3.22 (s; 3H, 14-H), 5.67 (s; 1H, 10-H). Intensitätsverhältnis *E:Z* \approx 6:1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) (vgl. Abb. 1): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 29.2 (q, $^1J_{\text{CH}}$ = 137.9 Hz; C-14), 29.2 (qq, $^1J_{\text{CH}}$ = 129.1 und $^3J_{\text{CH}}$ = 4.2 Hz; C-15,16), 47.3 (m; C-1), 96.9 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 157.6 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.0 Hz; C-10), 106.4 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 160.1 und $^3J_{\text{CH}}$ = 7.8 Hz; C-4), 120.4 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 161.6 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 157.4 und $^3J_{\text{CH}}$ = 8.2 Hz; C-7), 127.8 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 159.9 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.9 Hz; C-5), 138.6 (m; C-8), 144.8 (m; C-9), 167.3 (m; C-2); δ [Z-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 32.9 (q, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 138 Hz; C-14), 47.1 (C-1), 96.2 (C-10), 106.7 (C-4), 122.0 (C-7), 137.9 (C-8), 145.8 (C-9), 167.8 oder 168.4 (C-2); δ [E-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 97.8 (C-10), 167.8 oder 168.4 (C-2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{AsBrN}_2$ (499.3) Ber. C 57.73 H 5.65 As 15.00 N 5.61
Gef. C 57.69 H 5.65 As 14.76 N 5.54

Iodbis(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidenmethyl)arsan (6c): Wie für **6a** beschrieben, erhält man aus 17.4 g (100 mmol) **4** in 60 ml Dichlormethan und 11.4 g (25 mmol) Arsen(III)-iodid in 60 ml Dichlormethan nach 2 h Rühren bei Raumtemp., Filtrieren und Einengen zur Trockne ca. 15 g eines schwarzen Feststoffes, der einmal mit 60 ml Diethylether heißextrahiert wird. Extrakt und ausgefallener Feststoff werden zusammen mit 0.84 ml (6 mmol) 54proz. etherischer Tetrafluoroborsäure 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert, zweimal mit wenig Diethylether gewaschen und zweimal mit je 50 ml Diethylether heißextrahiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr erhält man 5.4 g (40%) **6c** als rotbraunes, feinkristallines Pulver vom Schmp. $188-189^{\circ}\text{C}$ (Zers.; Dunkelfärbung ab 140°C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 1.70 (s; 12H, 15,16-H), 3.20 (s; 6H, 14-H), 5.76 (s; 2H, 10-H), 6.60–7.26 (m; 8H, Aromaten-H); δ [Z-Teil des (*E,Z*)-Isomeren] = 1.38 (s; 6H, 15,16-H), 3.80 (s; 3H, 14-H), 5.56 (s; 1H, 10-H). Intensitätsverhältnis *E:Z* \approx 6:1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres]: 28.0 (qq, $^1J_{\text{CH}}$ = 128.8 und $^3J_{\text{CH}}$ = 4.4 Hz; C-15,16), 29.1 (q, $^1J_{\text{CH}}$ = 137.9 Hz; C-14), 47.2 (m; C-1), 94.8 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 157.9 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.1 Hz; C-10), 106.3 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 160.3 und $^3J_{\text{CH}}$ = 7.8 Hz; C-4), 120.3 (dd, $^1J_{\text{CH}}$ = 161.6 und $^3J_{\text{CH}}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.6 (dd,

$^1J_{\text{CH}} = 157.4$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.2$ Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C-5), 138.2 (m; C-8), 144.7 (m; C-9), 166.1 (m; C-2); δ [Z-Teil des (E,Z)-Isomeren] = 28.8 (qq; C-15,16), 32.3 (q, $^1J_{\text{CH}} = 138.0$ Hz; C-14), 94.2 (C-10), 106.6 (C-4), 122.0 (C-7), 137.8 (C-8), 145.7 (C-9), 166.9 oder 167.3 (C-2); δ [E-Teil des (E,Z)-Isomeren] = 95.5 (C-10), 166.9 oder 167.3 (C-2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{AsIN}_2$ (546.3) Ber. C 52.76 H 5.17 N 5.13 Gef. C 52.65 H 5.16 N 5.22

Brombis(1,3,3-triethyl-2-indolinylidenmethylarsan (6d)): 3.1 g (10 mmol) Arsen(III)-bromid in 25 ml Chloroform tropft man bei Raumtemp. unter Rühren zu 4.3 g (20 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin²²⁾ (5) und 2.0 g (20 mmol) Triethylamin in 25 ml Chloroform. Nach 1stdg. Rühren werden 30 ml Diethylether hinzugefügt, der Niederschlag wird abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Feststoff (ca. 7.7 g) mit 30 ml *n*-Pentan heißextrahiert. Abfiltrieren und Trocknen bei 25°C/10⁻⁴ Torr ergeben 4.7 g (81%) **6d** als gelbes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 151–153°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ [(E,E)-Isomeres] = 0.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 12H, 18,19-H), 1.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 6H, 17-H), 1.92 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ und $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; 4H, 15,16-H^a), 2.39 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.7$ und $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 4H, 15,16-H^b), 3.74 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; 4H, 14-H), 5.84 (s; 2H, 10-H), 6.57–7.27 (m; 8H, Aromaten-H); δ [Z-Teil des (Z,Z)- bzw. (E,Z)-Isomeren] = 1.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 3H, 17-H), 4.23 (q, $^3J_{\text{HH}}$ ca. 7 Hz, sehr breit; 2H, 14-H), 5.35 (s; 1H, 10-H). Intensitätsverhältnis E:Z \approx 9:1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [(E,E)-Isomeres] = 8.6 (qm, $^1J_{\text{CH}} = 125.6$ Hz; C-18,19), 11.1 (qm, $^1J_{\text{CH}} = 127.5$ Hz; C-17), 34.9 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 126.8$ Hz; C-15,16), 36.6 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 136.7$ Hz und $^2J_{\text{CH}} = 3.8$ Hz; C-14), 57.3 (m; C-1), 97.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 157.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.0$ Hz; C-10), 105.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.5$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C-4), 120.1 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.3$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.9$ Hz; C-6), 121.8 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 157.2$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.5$ Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.2$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.9$ Hz; C-5), 134.4 (m; C-8), 145.9 (m; C-9), 160.8 (m; C-2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{AsBrN}_2$ (583.5) Ber. C 61.75 H 6.91 N 4.80 Gef. C 61.65 H 6.95 N 4.67

Phenylbis(1,3,3-trimethyl-2-indolinylidenmethylarsan (7)): 0.74 g (1.5 mmol) **6b** in 5 ml Benzol werden bei 0°C unter Rühren mit einer 20proz. Lösung von Phenyllithium in Benzol/Diethylether (70:30) bis zum Farbumschlag von orange nach rosa versetzt. Nach Filtrieren wird das Filtrat zur Trockne eingedampft, der farblose Feststoff mit 5 ml Petrolether (40–60°C) digeriert und nach erneutem Filtrieren bei 25°C/10⁻² Torr getrocknet. Man erhält 0.42 g (57%) **7** als farbloses feinkristallines Pulver, das ab 186°C (Zers.) schmilzt und noch Spuren an Lithiumbromid enthält, die beim Schmelzen als Feststoff zurückbleiben. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s; 12H, 15,16-H), 3.07 (s; 6H, 14-H), 4.84 (s; 2H, 10-H), 6.49–7.61 (m; 13H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 137.0$ Hz; C-14), 29.3 (qm; C-15), 29.8 (qm, C-16), 46.0 (m; C-1), 90.9 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 153.8$ und $^3J_{\text{CH}} = 3.8$ Hz; C-10), 105.1 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.4$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.8$ Hz; C-4), 118.8 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.2$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.2$ Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 156.5$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.7$ Hz; C-7), 126.9 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 158.9$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.3$ Hz; Phenyl-C-4), 127.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 158.8$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.8$ Hz; C-5 oder Phenyl-C-3,5), 128.1 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.6$ Hz; C-5 oder Phenyl-C-3,5), 131.6 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 160.6$ Hz; Phenyl-C-2,6), 138.4 (m; C-8), 145.8 (m; C-9), 147.4 (m; Phenyl-C-1), 163.5 (m; C-2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{AsN}_2$ (496.5) Ber. C 72.57 H 6.70 Gef. C 72.31 H 6.73

1,3-Bis(1,3,3-trimethyl-2-indolinyl)-2-arsa-trimethinium-tetrafluoroborat (3a): 2.0 g (4.1 mmol) **6b** und 0.60 g (4.1 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁸⁾ in 20 ml Dichlormethan werden im Kolben A einer Spezialapparatur (vgl. Abb. 5a in Lit.²³⁾) 7 h bei Raumtemp. mit einem Magnetrührer gerührt. Danach wird die blaue Reaktionslösung in den Kolben B gesaugt, wobei unumgesetztes Oxoniumsalz im Teil A verbleibt, und mit 25 ml Diethylether vorsichtig überschichtet. Nach einer Woche haben sich leuchtendrote, zum Teil millimetergroße Kristalle neben einem blauen, feinkristallinen Feststoff gebildet. Nach Dekantieren der Mutterlauge wird der

Rückstand nach Zerstoßen der großen Kristalle bei $70^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr vom Kristalllösungsmittel befreit. Man erhält 0.99 g (48%) **3a** als feine, tiefschwarze Kristalle, die ab 140°C unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt ist aufgrund spektroskopischer Messungen zumindest in Lösung nicht monomer. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , $c \approx 10^{-3}$ mol/l): $\delta = 1.77$ (s; 12H, 15,16-H), 3.71 (s; 6H, 14-H), 7.1–7.6 (m; 8H, Aromaten-H), 9.10 (s; 2H, 10-H). – UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 656 nm (ca. 57000, extrapoliert auf unendliche Verdünnung).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{AsBF}_4\text{N}_2$ (506.2) Ber. C 56.94 H 5.58 N 5.53 Gef. C 54.98 H 5.55 N 5.29

1,3-Bis(1,3,3-triethyl-2-indoliny)-2-arsa-trimethinium-tetrafluoroborat (3b): 3.8 g (6.5 mmol) **6d** und 1.4 g (9.7 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁸) in 25 ml Dichlormethan werden 3 h bei $35-40^\circ\text{C}$ wie bei **3a** beschrieben umgesetzt. Die filtrierte tiefblaue Reaktionslösung wird vorsichtig mit 50 ml *n*-Pentan überschichtet. Nach 2 Tagen wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Lösungsmittel gewaschen, das durch Destillation der Mutterlauge gewonnen wurde, und bei $25^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr getrocknet. Man erhält 2.8 g (69%) **3b** als metallischgrün glänzende Kristalle, die durch 2stdg. Erwärmen auf $70^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr ihr Kristalllösungsmittel (CH_2Cl_2) verlieren und danach ab 194°C (Zers.) schmelzen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): siehe Abb. 2. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.1$ (qt, $^1J_{\text{CH}} = 126.3$ und $^2J_{\text{CH}} = 3.4$ Hz; C-18,19), 12.6 (qt, $^1J_{\text{CH}} = 129.0$ und $^2J_{\text{CH}} = 2.9$ Hz; C-17), 37.7 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 129.0$ Hz; C-15,16), 39.9 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 141.3$ und $^2J_{\text{CH}} = 4.3$ Hz; C-14), 60.8 (m; C-1), 110.9 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.4$ und $^3J_{\text{CH}}$ ca. 6 Hz; C-4), 122.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.8$ Hz; C-7), 125.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.8$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.8$ Hz; C-6), 129.0 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.4$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.2$ Hz; C-5), 137.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 162.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.4$ Hz; C-10), 138.4 (m; C-8), 144.0 (m; C-9), 175.0 (m; C-2). – UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 664 nm (59000), 278 nm (18000).

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{AsBF}_4\text{N}_2$ (590.4) Ber. C 61.03 H 6.83 As 12.69 N 4.74
Gef. C 61.16 H 6.75 As 12.48 N 4.79

Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{AsN}_2]\text{BF}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3b): Kristalle von ca. 0.2 mm Durchmesser wurden in Quarzkapillaren eingeschmolzen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 röntgenographisch vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\Theta$ -Meßtechnik, $\Theta_{\text{max}} = 21^\circ$, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$). Glaskapillaren genügten nicht als Schutz, da sich darin die Kristalle innerhalb von zwei Wochen zersetzen.

Die Messung ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P3_121$ (oder die enantiomorphe Raumgruppe $P3_221$); $a = 1194.3 \pm 7$ pm; $c = 3853 \pm 2$ pm; $Z = 6$; $D_x = 1.325 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $V = 4759 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die absolute Konfiguration der untersuchten Kristalle wurde nicht bestimmt. Von 2000 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 342 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\text{min}} = \sigma(F) \approx 12.0$.

Die Lage der Arsenatome wurde einer Patterson-Synthese entnommen, alle übrigen Atomlagen (einschließlich der H-Atome mit Ausnahme der des Kristalllösungsmittels CH_2Cl_2) folgten aus mehreren Differenz-Fourier-Synthesen.

Mit isotropen Temperaturfaktoren und ohne H-Atome konnte der Strukturvorschlag für **3b** bis zu $R = 0.142$ verfeinert werden. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schwereren Atome (mit Ausnahme von $\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$) und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome ergab sich schließlich ein R -Wert von 0.052 für die 1658 beobachteten Reflexe. Dabei wurden Einheitsgewichte für alle Reflexe und die Atomformfaktoren der International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, benutzt. Von den 342 unbeobachteten Reflexen wurden im letzten Zyklus 72 größer als F_{min} berechnet ($R = 0.066$ für die unbeobachteten Reflexe). In Tab. 4 sind die endgültigen Atomparameter für **3b** aufgeführt, jedoch ohne die nur ungenau bestimmten 40 H-Atome.

Tab. 4. Atomkoordinaten von $[C_{30}H_{40}AsN_2]BF_4 \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2$ (**3b**) ohne H-Atome (diese befinden sich an den berechneten Stellen, wobei für die Äthylgruppen Staffelkonformation angenommen wurde). $B = \frac{1}{7} \cdot (B_{11} + B_{22} + B_{33}) \cdot \sigma(y) = \sigma(x)$, jeweils bezogen auf die letzte angegebene Stelle. $\sigma(B) = 0.05$ für As; $0.4-0.7$ für N, C und Cl; $0.7-1.0$ für B und F, und 1.5 \AA^2 für $\frac{1}{2}$ C-34. Atomnumerierung wie in Abb. 4

Atom	x(σ)	y	z(σ)	\bar{B}	Atom	x(σ)	y	z(σ)	\bar{B}
C-1	.4200(9)	.1046	.1241(2)	3.5	C-22	.3091(9)	-.0288	.1134(2)	4.4
C-2	.4053(9)	.1222	.1623(3)	4.2	C-23	.3068(11)	-.1405	.1315(3)	5.4
C-3	.3108(10)	.1292	.1797(3)	5.5	C-24	.4252(10)	.2146	.1023(2)	5.4
C-4	.3231(11)	.1461	.2152(3)	6.7	C-25	.5336(12)	.3468	.1106(3)	7.7
C-5	.4322(12)	.1615	.2322(2)	5.8	C-26	.7231(10)	.1413	.1664(2)	5.0
C-6	.5288(11)	.1556	.2155(2)	4.4	C-27	.8222(11)	.2789	.1728(3)	5.9
C-7	.5156(9)	.1379	.1800(2)	3.6	C-28	.8757(10)	.0384	-.0134(2)	5.3
N-8	.5988(7)	.1251	.1564(2)	3.5	C-29	.9828(12)	.1173	-.0160(3)	7.5
C-9	.5531(8)	.1090	.1239(2)	3.1	C-30	.4279(10)	-.1321	-.0234(2)	4.0
C-10	.6175(9)	.0991	.0947(2)	4.2	C-31	.4489(12)	-.2464	-.0194(3)	7.4
As-11	.5452(1)	.0602	.05132(3)	4.24	C-32	.5204(10)	.1048	-.0376(2)	4.7
C-12	.6716(9)	.0553	.0263(2)	4.2	C-33	.6301(11)	.2285	-.0521(2)	5.7
C-13	.6612(8)	.0255	-.0088(2)	3.5	B	.1611(12)	.0177	-.0906(3)	6.0
N-14	.7545(7)	.0193	-.0277(2)	4.5	F-1	.0703(12)	-.0277	-.0670(2)	8.7
C-15	.7181(8)	-.0139	-.0630(2)	3.6	F-2	.2182(12)	-.0523	-.0930(4)	10.2
C-16	.7886(10)	-.0338	-.0890(3)	5.9	F-3	.2673(13)	.1394	-.0853(3)	10.9
C-17	.7265(10)	-.0694	-.1207(2)	4.9	F-4	.1155(15)	.0427	-.1190(3)	11.7
C-18	.6092(11)	-.0824	-.1262(3)	6.1	$\frac{1}{2}$ C1-1	.3291(10)	.3627	.0248(2)	12.3
C-19	.5418(10)	-.0596	-.1003(2)	4.4	$\frac{1}{2}$ C1-2	.4811(12)	.5033	.0308(3)	15.8
C-20	.6005(9)	-.0278	-.0680(2)	4.2	$\frac{1}{2}$ C-34	.3402(40)	.4023	-.0155(9)	16.2
C-21	.5514(9)	-.0041	-.0333(2)	4.0					

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: N. Gamon und C. Reichardt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 225.

²⁾ Aus der Dissertation N. Gamon, Univ. Marburg 1979.

³⁾ G. Märkl und F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3489.

⁴⁾ Neuere Übersichten: ^{4a)} P. Jutzi, *Angew. Chem.* **87**, 269 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 232 (1975). — ^{4b)} G. Märkl, *Phosphorus Sulfur* **3**, 77 (1977). — ^{4c)} A. Tzschach und J. Heinicke, *Arsenheterocyclen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978. — ^{4d)} A. J. Ashe III, *Acc. Chem. Res.* **11**, 153 (1978).

⁵⁾ K. Dimroth und P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **76**, 433, 512 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 384 (1964); *Franz. Pat.* 1437938 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 11879g (1967)].

⁶⁾ A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971).

⁷⁾ G. Märkl, H. Hauptmann und I. Advena, *Angew. Chem.* **84**, 440 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 441 (1972).

⁸⁾ A. J. Ashe III, D. J. Bellville und H. S. Friedman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 881.

⁹⁾ P. Jutzi und K. Deuchert, *Angew. Chem.* **81**, 1051 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 991 (1969).

¹⁰⁾ H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **81**, 1052 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 992 (1969); R. J. M. Weustink, C. Jongasma und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 265 (1977).

¹¹⁾ E. W. Abel, I. W. Nowell, A. G. J. Modinos und C. Towers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 258.

¹²⁾ G. Thiolet, R. Poilbanc, D. Voigt und F. Mathey, *Inorg. Chim. Acta* **30**, L 294 (1978).

- 13) G. Märkl und C. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4503; G. Märkl, H. Baier und C. Martin, ebenda **1974**, 1977.
- 14) J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **154**, 1 (1978).
- 15) J. Heinicke, B. Raap und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **186**, 39 (1980).
- 16) G. Becker und G. Gutekunst, *Angew. Chem.* **89**, 477 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 463 (1977); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **470**, 131, 144 (1980).
- 17) T. C. Klebach, H. van Dongen und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **91**, 423 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 395 (1979).
- 18) J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **166**, 175 (1979).
- 19) Zum Methinylogie-Prinzip vgl. C. Reichardt und W. Mormann, *Chem. Ber.* **105**, 1815 (1972).
- 20) Neuere Übersichten: ^{20a)} S. Hünig und H. Quast, Neuere farbige Systeme in W. Foerst, *Optische Anregung organischer Systeme*, S. 184 ff., 2. Internat. Farbensymposium in Elmau 1964, Verlag Chemie, Weinheim 1966. – ^{20b)} S. Dähne, *Z. Chem.* **5**, 441 (1965); S. Dähne und D. Leupold, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 618 (1966). – ^{20c)} J. Fabian und H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin 1980.
- 21) W. König, *J. Prakt. Chem.* **112**, 1 (1926).
- 22) N. Gamon und C. Reichardt, *Chem. Ber.* **113**, 391 (1980).
- 23) N. Gamon und C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2072.
- 24) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 16, H 858; E I, 438; E II, 442; E III, 956.
- 25) W. Grahn und C. Reichardt, *Tetrahedron* **32**, 125 (1976).
- 26) N. Gamon und C. Reichardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 27) W. Grahn, *Tetrahedron* **32**, 1931 (1976).
- 28) T. J. Curphey, *Org. Synth.* **51**, 142 (1971).
- 29) R. Allmann, S. Olejnik und A. Waškowska, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- 30) A. J. Ashe, R. R. Sharp und J. W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5451 (1976).
- 31) C. K. Johnson, ORTEP – A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge/USA 1971.
- 32) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- 33) J. Trotter, *Can. J. Chem.* **41**, 14 (1963).
- 34) R. Allmann, *Chem. Ber.* **99**, 1332 (1966).
- 35) T. C. Wong und L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **61**, 2840 (1974).
- 36) T. C. Wong und L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **44**, 169 (1978).
- 37) M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon und N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513.

[54/81]