

Zur Konfiguration von 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindolinen mit Substituenten an der Methylengruppe

Norbert Gamon¹⁾ und Christian Reichardt*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 24. September 1981

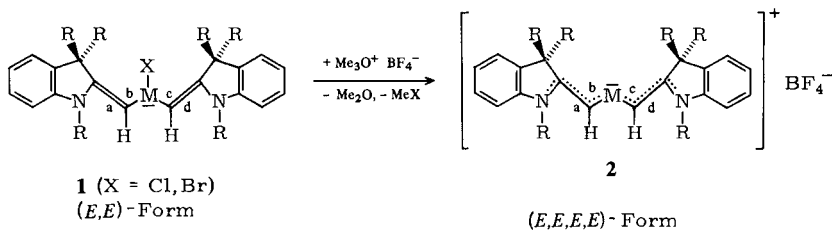
Die 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindoline **3a–f**, **4** und **5** werden synthetisiert und ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die dabei gewonnenen Zuordnungskriterien zwischen ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen der 1,3,3-Alkylgruppen und der (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration an der Enamin-Doppelbindung erlauben die Festlegung der bisher unbekanntenen Konfiguration der Halogenphosphane bzw. Halogenarsane **1**.

The Configuration of 1,3,3-Trialkyl-2-methyleneindolines with Substituents on the Methylene Group

The 1,3,3-trialkyl-2-methyleneindolines **3a–f**, **4**, and **5** have been synthesized and ¹H and ¹³C NMR spectroscopically investigated. The resulting correlations between ¹H and ¹³C chemical shifts of the 1,3,3-alkyl groups and the (*E*)- or (*Z*)-configuration of the enamine double bond allow the determination of the unknown configuration of the halogenophosphanes and -arsanes **1**.

Die Lichtabsorption von Polymethinfarbstoffen hängt nicht nur von ihrer Konstitution (z. B. Länge der Methinkette, Art der Endgruppe), sondern auch von der Konfiguration der Polymethinkette ab²⁾, ein Zusammenhang, der erst in jüngster Zeit eingehender untersucht wurde^{2c,3)}. Für die Interpretation der UV/Vis-Spektren von Polymethinfarbstoffen ist daher auch die Kenntnis ihrer konfigurativen Feinstruktur nötig.

Bei den kürzlich beschriebenen β -Phospha-⁴⁾ und β -Arsa-trimethincyanin-Farbstoffen⁵⁾ **2** und deren Vorstufen, den Halogenphosphanen bzw. -arsanen **1**, wurde ver-

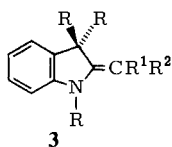
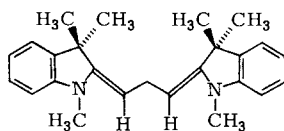


1, 2	a	b	c	d
M	P	P	As	As
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅

sucht, die Konfiguration der C=C-Doppel- (**1**) bzw. -Anderthalbfachbindungen (**2**) mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Messungen sowie durch Röntgenstrukturanalysen zu ermitteln^{4,5}.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2b**⁶ und **2d**⁵ ergab für den Kristall eine *all-trans*- bzw. (*E,E,E,E*)-Konfiguration der Bindungen a bis d. Daß in Lösung (CDCl_3) die Farbstoffe **2** mit gleicher Konfiguration vorliegen, folgt für die Bindungen b und c aus einem Vergleich ihrer $^2J_{\text{HP}}$ - und $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten mit denen von Modellverbindungen und für die exocyclischen Bindungen a und d aus Messungen des Kern-Overhauser-Effektes in den ^1H -NMR-Spektren von **2**⁴.

Im Gegensatz zu **2** sind in den Lösungen der Vorstufen **1** meist zwei Diastereomere nachweisbar. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** enthalten nämlich die Signale (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter heterocyclischer Endgruppen (Bindungen a und d)^{4,5}, deren Zuordnung zum (*E,E*)-, (*E,Z*)- oder (*Z,Z*)-Diastereomeren von **1** nicht ohne weiteres möglich war. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** konnten nicht erhalten werden. Aus diesem Grunde wurden die Modellverbindungen **3a–f**, **4** und **5** synthetisiert und ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Während die exocyclische Doppelbindung in **3b**, **f** und **4** sowohl (*E*)- als auch (*Z*)-konfiguriert vorliegen kann, ist in **5** die (*E*)-Konfiguration durch Ringschluß festgelegt. Die erhaltenen Zuordnungskriterien zwischen ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Alkylgruppen R, R¹ und R² sowie der exocyclischen Methylengruppe von **3** und der Konfiguration an der C=C-Doppelbindung der Enamin-Gruppierung sollten nun auch die Ermittlung der Konfiguration an den Doppelbindungen a und d der Polymethin-Vorstufen **1** gestatten.

**3****4**

3	R	R ¹	R ²
a	CH ₃	H	H
b	CH ₃	H	Br
c	CH ₃	Br	Br
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃
e	C ₂ H ₅	H	H
f	C ₂ H ₅	H	Br

**5**

Darstellung und NMR-Spektren der Fischerbase-Derivate **3–5**

Die Bromverbindungen **3b**, **c** und **f** wurden durch Bromierung von 1,3,3-Trimethyl- (**3a**) bzw. 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin (**3e**)⁷ mit Triethylamin als Hilfsbase erhalten. **3b** und **f** bilden dunkelbraune, nicht destillierbare Öle, die nur bei -20°C längere Zeit haltbar sind; **3c** fällt als hydrolyseempfindliches, gelbliches, feinkristallines Pulver an, das unter Stickstoff im Dunkeln unbegrenzt haltbar ist.

Von **3b**⁸⁾ und **3c**⁹⁾ sind in der Literatur nur die entsprechenden Quartärsalze erwähnt. Die Verbindungen **3d**¹⁰⁾, **3e**⁷⁾, **4**¹¹⁾ und **5**¹²⁾ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt.

Als Beispiel werden die *NMR-Spektren* des an C-10 monobromsubstituierten Fischerbase-Derivates **3b** erläutert*).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3b** (Abb. 1) besteht aus drei Paaren von Singulets bei 1.31 und 1.66, 2.93 und 3.53, 4.77 und 4.93 sowie einem Multipllett bei 6.4–7.2 ppm, die den Protonen der geminalen Methylgruppen (15, 16-H), der *N*-Methylgruppe (14-H), der Methingruppe (10-H) und des Benzolrings zwanglos zugeordnet werden können. Die Signale jeweils eines Singuletpaares verhalten sich in ihren Intensitäten etwa wie 4:1 und rühren von den beiden (*E*)- und (*Z*)-Diastereomeren von **3b** her.

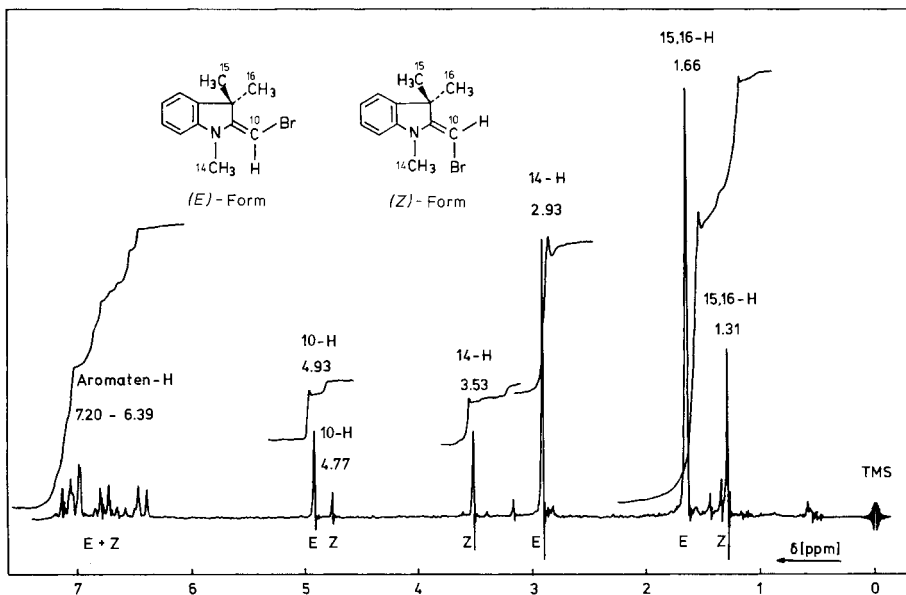
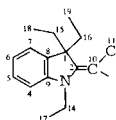


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **3b**, aufgenommen in CDCl₃ bei 100 MHz mit TMS als innerem Standard

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **3b** (vgl. exp. Teil) weist in Übereinstimmung mit dessen Konstitution elf intensitätsstarke Signale auf, die, außer in den Fällen zufälliger Isochronie, von den intensitätsschwächeren Signalen des anderen Diastereomeren begleitet werden.

*) Die Numerierung der C-Atome für die Zuordnung NMR-spektroskopischer Daten entspricht nicht den IUPAC-Regeln, sondern wurde aus systematischen Gründen im Einklang mit früher mitgeteilten ¹³C-NMR-Spektren von Polymethinfarbstoffen¹⁴⁾ wie folgt vorgenommen:



Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **3b** (sowie von **3c**, **d** und **f**) erfolgte anhand ihrer Aufspaltungsmuster im ^1H -gekoppelten Spektrum und durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen von **3a**¹³⁾ und **3e**⁷⁾.

Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** allein lassen eine Zuordnung der Signale zur (*E*)- und (*Z*)-Form nicht zu. Um eine Konfigurationszuordnung vornehmen zu können, muß man wissen, welche Änderungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu erwarten sind, wenn bei der unsubstituierten Fischerbase **3a** in *cis*- oder *trans*-Stellung zum Stickstoffatom ein Substituent in die Methylengruppe eingeführt wird. Die Formelbilder der beiden Diastereomeren von **3b** legen nahe (vgl. Abb. 1), als Sonden zum Nachweis der Konfiguration an der exocyclischen C=C-Bindung die geminalen Methylgruppen und die *N*-Methylgruppe zu verwenden, da es im (*E*)- und (*Z*)-Isomeren zu einer unterschiedlichen sterischen Wechselwirkung mit dem voluminösen Bromatom kommen sollte. In der Dibromverbindung **3c** müßten dann beide Arten von Methylgruppen sterisch gleichermaßen beeinflußt werden.

Genau dies wird durch eine Analyse der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der betreffenden Methylgruppenatome im Vergleich zu **3a** bestätigt, wie Tab. 1 lehrt. Darin sind die NMR-Daten der Methyl-Wasserstoffatome 14-H und 15,16-H und die der entsprechenden Kohlenstoffatome in ein Raster eingefügt, das die sterische Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen und den Bromatomen berücksichtigt.

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen **3a**–**c**, gemessen in CDCl_3 , δ in ppm relativ zu TMS

Sterische Wechselwirkung	14-H		15,16-H		C-14		C-15,16	
	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja
3a	2.98	–	1.33	–	28.6	–	29.9	–
3b (<i>E</i>)	2.93	–	–	1.66	29.1	–	–	25.3
3b (<i>Z</i>)	–	3.53	1.31	–	–	32.4	30.2	–
3c	–	3.44	–	1.66	–	36.9	–	25.6

Für **3a** und **c** ist die Stelle der Eintragung der chemischen Verschiebungen in Tab. 1 zwangsläufig, da im ersten Falle keine der Methylgruppen, im zweiten Falle alle mit Bromatomen sterisch wechselwirken. Bei **3c** liegen die ^1H -chemischen Verschiebungen von 14-H und 15,16-H bei tieferem Feld als beim Grundkörper **3a**, während die ^{13}C -NMR-Signale für C-14 zu tiefem Feld und für C-15,16 zu hohem Feld verschoben sind.

Für die beiden (*E*)- und (*Z*)-Isomeren von **3b** ist dann nur die in Tab. 1 vorgenommene Einordnung der NMR-Daten möglich. Bei einem Isomeren weisen die ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppe nur geringe Abweichungen gegenüber **3a** auf, während das Signal der geminalen Methylgruppen stark verschoben ist, dafür aber mit den entsprechenden Werten von **3c** nahezu übereinstimmt. Position 15,16 unterliegt also einer sterischen Wechselwirkung, Position 14 nicht. Folglich muß es sich um die (*E*)-Form von **3b** handeln. Beim (*Z*)-Isomeren von **3b** sind die Verhältnisse genau umgekehrt.

Für an C-10 monosubstituierte 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline gelten für die *N*-Methylen- und die geminalen Methylengruppen die gleichen Überlegungen, wie eine vergleichende Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen des 2-(Brommethyl)-1,3,3-triethylindolins (**3f**) und des unsubstituierten **3e** zeigt (vgl. exp. Teil).

Die vorstehend für die monobromsubstituierte Fischerbase **3b** erläuterte Konfigurationszuordnung ist auch auf anderweitig an C-10 substituierte 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline übertragbar, wie Abb. 2 zeigt, in der die relevanten NMR-Daten von **3a–d**, **4** und **5** dargestellt sind.

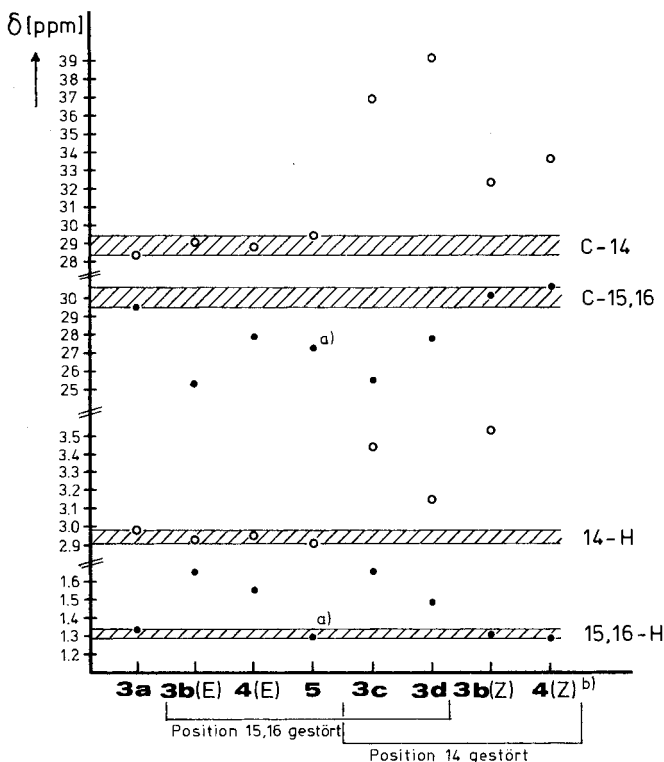


Abb. 2. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen **3a–d** sowie **4** und **5**, gemessen in CDCl_3 , δ in ppm relativ zu TMS.

- (a) Die Werte beziehen sich auf die Methylgruppe von **5** und sind wegen der unterschiedlichen Besetzung der geminalen Positionen in **5** nur mittelbar mit den anderen Werten vergleichbar;
 (b) Für **4** (Z) ist das 14-H-Signal verdeckt

Die Signalzuordnung (Einzelheiten im exp. Teil) ist in allen Fällen durch H,H- bzw. C,H-Kopplungen und Intensitätsvergleiche gesichert. Die Ermittlung der (*E*)- und (*Z*)-Form von **4** geschah analog zu **3b**.

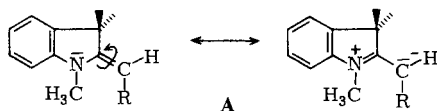
In den schraffierten Bereichen von Abb. 2 liegen die δ -Werte, die zu den sterisch ungestörten Methylgruppen gehören. Die geringe Breite dieser Bereiche ist Ausdruck der Konstanz der chemischen Verschiebungen für gleichartig gebundene Methylgruppen in

den Verbindungen **3a–d**, **4** und **5**. Demgegenüber weichen diejenigen Punkte, die die chemischen Verschiebungen sterisch gestörter Methylgruppen darstellen, stark von den schraffierten Bereichen ab. Aus diesen Abweichungen folgt eine zweifelsfreie Zuordnung der jeweiligen ^1H - und ^{13}C -NMR-Methylgruppensignale zum (*E*)- bzw. (*Z*)-Diastereomeren der Verbindungen **3b** und **4**, wie sie im experimentellen Teil vorgenommen wurde.

Wie lassen sich die durch sterische Wechselwirkungen verursachten Änderungen der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methylgruppen des Indolinringes erklären?

Ein Substituent am exocyclischen C-10-Atom, der sich in *gauche*-Stellung zu den geminalen Methylgruppen befindet, führt im ^1H -NMR-Spektrum zu einer Tieffeldverschiebung des 15,16-H-Signals und im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einer Hochfeldverschiebung des C-15,16-Signals. Diese *gegenläufige* chemische Verschiebung deutet auf eine, durch den van der Waals-Kontakt des Substituenten mit den Methylgruppen induzierte Bindungselektronen-Polarisation der Methyl-C–H-Bindungen hin, entsprechend dem Modell von *Grant* und *Cheney*¹⁵⁾.

Bei *syn*-Stellung des exocyclischen Substituenten mit der *N*-Methylgruppe findet man sowohl für 14-H als auch für C-14 eine Signalverschiebung zu tiefem Feld. Diese *gleichsinnige* chemische Verschiebung kann nicht durch eine sterisch induzierte Bindungspolarisation erklärt werden. Sie wird offensichtlich durch eine sterisch bedingte Verdrehung um die exocyclische (C-2)–(C-10)-Bindung hervorgerufen gemäß **A**.



Dies ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Beteiligung der dipolaren mesomeren Grenzstruktur am Elektronengrundzustand. Die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte am Stickstoffatom bewirkt die beobachtete gleichsinnige Tieffeldverschiebung der NMR-Signale von 14-H und C-14.

Diese Annahme wird gestützt durch den Befund, daß die Signale der exocyclischen Methingruppe (10-H und C-10) bei den (*Z*)-Isomeren von **3b** und **4** bei höherem Feld liegen als die der (*E*)-Form (vgl. exp. Teil). Dies sollte man erwarten, da eine sterisch erzwungene Drehung um die exocyclische Doppelbindung die Elektronendichte an C-10 erhöht.

Molekülmodellbetrachtungen lassen das (*E*)-Isomere von **3b** und **f** bzw. das (*E,E*)-Isomere von **4** thermodynamisch begünstigt erscheinen, da dann die Substituenten an der exocyclischen Methingruppe mit den geminalen Methyl- (**3b**, **4**) bzw. Ethylgruppen (**3f**) auf Lücke stehen. In den (*Z*)-Isomeren liegt dagegen eine ungünstigere synperiplanare Anordnung der *N*-Methyl- bzw. *N*-Ethylgruppen vor. In der Tat überwiegt bei **3b** und **f** die (*E*)-Form und bei **4** die (*E,E*)-Form in Lösung (CDCl_3).

Zur Konfiguration der Polymethin-Vorstufen 1

Die bereits beschriebenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Halogenphosphane **1a**, **b**⁴⁾ bzw. Halogenarsane **1c**, **d**⁵⁾ weisen meist eine Verdoppelung aller Signale auf, was auf das Vorliegen von zweien der drei möglichen Diastereomeren deutet. Ein Vergleich der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Methyl- bzw. Methylengruppen von **1a–d** mit denen der vorstehend beschriebenen Modellverbindungen **3**, **4** und **5** ergibt,

daß das Hauptisomere aller Verbindungen **1** in Lösung die (*E,E*)-Konfiguration hinsichtlich der Bindungen a und d besitzt. Die Nebenisomeren von **1a**–**d** besitzen wahrscheinlich die (*E,Z*)-Konfiguration, jedoch ist eine Zuordnung zur (*E,Z*)- oder (*Z,Z*)-Form nicht in allen Fällen zweifelsfrei möglich.

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: Gerät SMP-20 der Fa. Büchi, Flawil (in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen). – Elementaranalysen: Analytik-Service Labor des Fachbereichs Chemie, Marburg. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA-100 und Varian XL-100. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT-20 und Jeol FX-100. Die Ermittlung der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten erfolgte wie in Lit.⁴⁾ beschrieben.

2-(Brommethyl)-1,3,3-trimethylindolin (3b): 8.40 g (52.5 mmol) Brom in 50 ml CCl_4 tropft man bei ca. 0°C unter Rühren langsam zu 8.70 g (50.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**3a**) und 5.05 g (50.0 mmol) Triethylamin in 25 ml CCl_4 . Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit CCl_4 gewaschen. Zur Entfernung von unumgesetztem **3a** werden Filtrat und Waschflüssigkeit dreimal mit je 25 ml 2 N Essigsäure, einmal mit 25 ml 2 N NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit je 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Rotationsverdampfer zunächst bei Raumtemp., zuletzt 3 min bei 50°C , abdestilliert. Nach Filtrieren erhält man 7.56 g (60%) **3b** als dunkles Öl, das unterhalb -20°C unter Luftausschluß haltbar ist. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E*)-Isomeres] = 1.66 (s; 6H; 15,16-H), 2.93 (s; 3H; 14-H), 4.93 (s; 1H; 10-H) und 6.39–7.20 (m; 4H; Aromaten-H). – δ [(*Z*)-Isomeres] = 1.31 (s; 6H; 15,16-H), 3.53 (s; 3H; 14-H) und 4.77 (s; 1H; 10-H). – Intensitätsverhältnis (*E*):(*Z*) ca. 4:1. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E*)-Isomeres] = 25.3 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 128.7$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.4$ Hz; C-15,16), 29.1 (q, $^1J_{\text{CH}} = 137.1$ Hz; C-14), 46.6 (m; C-1), 70.2 (d, $^1J_{\text{CH}} = 191.3$ Hz; C-10), 104.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.8$ Hz; C-4), 119.0 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.5$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.9$ Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 156.8$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.5$ Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C-5), 137.6 (m; C-8), 145.4 (m; C-9) und 155.6 (m; C-2). – δ [(*Z*)-Isomeres] = 30.2 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 127.3$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.8$ Hz; C-15,16), 32.4 (q, $^1J_{\text{CH}} = 138.4$ Hz; C-14), 47.6 (m; C-1), 67.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 195.5$ Hz; C-10), 106.0 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.4$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.6$ Hz; C-4), 119.5 (C-6), 137.0 (C-8), 147.2 (C-9) und 155.4 (C-2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrN}$ (252.2) Ber. C 57.16 H 5.60 N 5.55 Gef. C 57.03 H 5.56 N 5.55

2-(Dibrommethyl)-1,3,3-trimethylindolin (3c): 32.0 g (200 mmol) Brom in 50 ml Dichlormethan tropft man bei 5 – 10°C unter Rühren zu 17.4 g (100 mmol) **3a** und 20.2 g (200 mmol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan und rührt 1 h bei 0°C nach. Die dunkle Suspension wird mit 150 ml Petrolether (40 – 60°C) versetzt, filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. weitgehend eingengt. Man schüttelt den Rückstand mit 100 ml Acetonitril, läßt den Kristallbrei 1 d im Kühlschrank stehen, filtriert ab, wäscht mit wenig Acetonitril und kristallisiert das Rohprodukt (ca. 14 g) unter Reinstickstoff aus ca. 40 ml Acetonitril um. Ausb. 7.15 g (21%), gelbliches, feinkristallines Pulver vom Schmp. 63 – 66°C (Zers.), das unter Stickstoff und absolutem Feuchtigkeitsausschluß haltbar ist. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.66 (s; 6H; 15,16-H), 3.44 (s; 3H; 14-H), und 6.54–7.22 (m; 4H; Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 25.6 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 128.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.2$ Hz; C-15,16), 36.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 138.7$ Hz; C-14), 50.1 (m; C-1), 56.7 (s; C-10), 107.3 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C-4), 120.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.5$ und $^3J_{\text{CH}} =$

6.9 Hz; C-6), 121.3 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 157.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.2$ Hz; C-7), 127.8 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.3$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.5$ Hz; C-5), 137.9 (m; C-8), 147.3 (m; C-9) und 155.5 (m; C-2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{N}$ (331.1) Ber. C 43.54 H 3.96 N 4.23 Gef. C 43.50 H 3.91 N 4.36

2-(Brommetylen)-1,3,3-triethylindolin (3f): 16.0 g (100 mmol) Brom in 100 ml CCl_4 tropft man bei Raumtemp. unter Rühren zu 21.5 g (100 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin (**3e**)⁷⁾ und 10.1 g (100 mmol) Triethylamin in 50 ml CCl_4 . Nach 2 h Rühren wird filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer bei Raumtemp., zuletzt 5 min bei 50°C, vom Lösungsmittel befreit. Abesaug ergibt als Filtrat 26.9 g (91%) **3f** als dunkles Öl, das bei -20°C unter Luftausschluß haltbar ist. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E*)-Isomeres] = 0.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 6H; 18,19-H), 1.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 3H; 17-H), 1.63 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ und $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 2H; 15,16-H^a), 2.58 (dq, $^2J_{\text{HH}} = 13.4$ und $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz; 2H; 15,16-H^b), 3.47 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz; 2H; 14-H), 5.10 (s; 1H; 10-H) und 6.39–7.19 (m; 4H; Aromaten-H). - δ [(*Z*)-Isomeres] = 0.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz; 6H; 18,19-H), 1.25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 3H; 17-H), 4.09 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 2H; 14-H) und 4.59 (s; 1H; 10-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E*)-Isomeres] = 8.8 (qt, $^1J_{\text{CH}} = 124.9$ Hz; C-18,19), 10.6 (qt, $^1J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz; C-17), 30.4 (t, $^1J_{\text{CH}} = 126.6$ Hz; C-15,16), 36.8 (tq, $^1J_{\text{CH}} = 135.7$ und $^2J_{\text{CH}} = 4.0$ Hz; C-14), 57.0 (m; C-1), 70.9 (d, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 190 Hz; C-10), 104.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.0$ Hz; C-4), 118.9 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.0$ Hz; C-6), 121.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 157.0$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.4$ Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.2$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.3$ Hz; C-5), 133.3 (m; C-8), 146.6 (m; C-9) und 149.4 (m; C-2). - δ [(*Z*)-Isomeres] = 8.6 (qm, $^1J_{\text{CH}} = 124.6$ Hz; C-18,19), 13.4 (qt, $^1J_{\text{CH}} = 127.0$ Hz; C-17), 36.0 (t; C-15,16), 38.3 (t; C-14), 57.2 (C-1), 66.3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 195.4$ Hz; C-10), 105.6 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.5$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.7$ Hz; C-4), 119.4 (C-6), 122.0 (C-7), 133.1 (C-8), 148.1 (C-9) und 149.8 (C-2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BrN}$ (294.2) Ber. C 61.23 H 6.85 N 4.76 Gef. C 61.22 H 6.98 N 4.60

2-Isopropyliden-1,3,3-trimethylindolin (3d): Nach Lit.¹⁰⁾ aus **3a** und Iodmethan. Sdp. 128–131°C/12 Torr (Lit.¹⁰⁾ 270°C/762 Torr). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.48 (s; 6H; 15,16-H), 1.83 (s; 3H; 11-H oder 11'-H), 1.88 (s; 3H; 11-H oder 11'-H), 3.15 (s; 3H; 14-H) und 6.44–7.16 (m; 4H; Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.0 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 125.4$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.8$ Hz; C-11 oder C-11'), 21.8 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 125.8$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.9$ Hz; C-11 oder C-11'), 27.8 (qq, $^1J_{\text{CH}}$ ca. 125 und $^3J_{\text{CH}} = 4.6$ Hz; C-15,16), 39.2 (q, $^1J_{\text{CH}} = 136.5$ Hz; C-14), 44.7 (m; C-1), 101.9 (sept, $^2J_{\text{CH}} = 6.3$ Hz; C-10), 107.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 158.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.6$ Hz; C-4), 118.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 160.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.2$ Hz; C-6), 120.8 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 155.7$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.4$ Hz; C-7), 127.2 (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 158.3$, $^2J_{\text{CH}} = 1.3$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.4$ Hz; C-5), 139.5 (m; C-8), 149.8 (m; C-2 oder C-9) und 150.1 (m; C-2 oder C-9).

2,2'-[1,3-Propandiyliden]bis(1,3,3-trimethylindolin) (4): Nach Lit.¹¹⁾ aus **3a** und Formaldehyd. Schmp. 119–121°C (Lit.¹¹⁾ 121–122°C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 1.56 (s; 12H; 15,16-H), 2.95 (s; 6H; 14-H), 3.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 2H; 11-H), 4.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz; 2H; 10-H) und 6.39–7.20 (m; 8H; Aromaten-H). - δ [*Z*-Teil des (*E,Z*) bzw. (*Z,Z*)-Isomeren] = 1.29 ppm (s; 6H; 15,16-H). Intensitätsverhältnis (*E*): (*Z*) ca. 9:1. - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ [(*E,E*)-Isomeres] = 23.1 (tm, $^1J_{\text{CH}} = 125.7$ Hz; C-11), 27.9 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 127.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 4.3$ Hz; C-15,16), 28.8 (q, $^1J_{\text{CH}} = 136.3$ Hz; C-14), 44.0 (m; C-1), 95.2 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 149.5$ Hz; C-10), 104.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.9$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.6$ Hz; C-4), 117.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 6.1$ Hz; C-6), 121.1 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 155.6$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.9$ Hz; C-7), 127.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 159.3$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.9$ Hz; C-5), 137.9 (m; C-8), 146.2 (m; C-9) und 152.5 (m; C-2). - δ [*Z*-Teil des (*E,Z*)- bzw. (*Z,Z*)-Isomeren] = 30.7 (qq, $^1J_{\text{CH}} = 129.4$ Hz; C-15,16), 33.7 (q, $^1J_{\text{CH}} = 136.7$ Hz; C-14), 44.3 (C-1), 94.3 (m; C-10), 105.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 158.7$ und $^3J_{\text{CH}} = 8.6$ Hz; C-4), 118.2 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161.1$ und $^3J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 155.5$ Hz; C-7), 137.6 (C-8), 147.9 (C-9) und 152.9 (C-2).

2,3,4,4a-Tetrahydro-4a,9-dimethylcarbazol (5): Nach Lit.¹²⁾ aus 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol und Iodmethan. Sdp. 154–155 °C/12 Torr (Lit.¹²⁾ 160–165 °C/14 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s; 3 H; 15-H), 1.57–2.35 (m; 6 H; 11,16,19-H), 2.24 (dt, ³J_{11-H/10-H} ca. 4 und ³J_{11-H/19-H} = 6.0 Hz; 2 H; 11-H), 2.91 (s; 3 H; 14-H), 4.47 (t, ³J_{HH} = 3.7 Hz; 1 H; 10-H) und 6.49–7.21 (m; 4 H; Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.9 (tm, ¹J_{CH} ca. 129 Hz; C-11 oder C-19), 22.3 (tm, ¹J_{CH} = 128.7 Hz; C-11 oder C-19), 27.3 (qm, ¹J_{CH} = 125.8 Hz; C-15), 29.5 (q, ¹J_{CH} = 136.2 Hz; C-14), 31.3 (tm, ¹J_{CH} = 128.9 Hz; C-16), 42.0 (m; C-1), 89.5 (dm, ¹J_{CH} = 153.3 Hz; C-10), 105.7 (dd, ¹J_{CH} = 158.9 und ³J_{CH} = 8.1 Hz; C-4), 118.2 (dd, ¹J_{CH} = 161.0 und ³J_{CH} = 6.8 Hz; C-6), 121.2 (dd, ¹J_{CH} = 156.9 und ³J_{CH} = 8.2 Hz; C-7), 127.2 (dd, ¹J_{CH} = 158.6 und ³J_{CH} = 7.3 Hz; C-5), 138.9 (m; C-8), 147.8 (m; C-9) und 154.0 (m; C-2).

¹⁾ Aus der Dissertation N. Gamon, Univ. Marburg 1979.

²⁾ Neuere Übersichten: ^{2a)} S. Hünig und H. Quast, Neuere farbige Systeme in W. Foerst, Optische Anregung organischer Systeme, S. 184 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966. – ^{2b)} J. Griffiths, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, London 1976. – ^{2c)} J. Fabian und H. Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, Springer, Berlin 1980.

³⁾ S. Dähne und S. Kulpe, Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Nr. 8 N, Akademie Verlag, Berlin 1977.

⁴⁾ N. Gamon und C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 2072.

⁵⁾ N. Gamon, C. Reichardt, R. Allmann und A. Waškowska, Chem. Ber. **114**, 3289 (1981).

⁶⁾ R. Allmann, S. Olejnik und A. Waškowska, Cryst. Struct. Commun., im Druck.

⁷⁾ N. Gamon und C. Reichardt, Chem. Ber. **113**, 391 (1980).

⁸⁾ C. Zatti und A. Ferratini, Gazz. Chim. Ital. **21** II, 309 (1891).

⁹⁾ Nippon Kayaku Co. (Erf. M. Takahashi und R. Orita), Jap. Pat. 7332564 (6. Okt. 1973) [Chem. Abstr. **80**, 122410f (1974)].

¹⁰⁾ C. Zatti und A. Ferratini, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2302 (1890).

¹¹⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1737 (1932).

¹²⁾ C. U. Zanetti und E. Levi, Gazz. Chim. Ital. **24** II, 111 (1894).

¹³⁾ W. Grahn, Tetrahedron **32**, 1931 (1976).

¹⁴⁾ W. Grahn und C. Reichardt, Tetrahedron **32**, 125 (1976).

¹⁵⁾ D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5315 (1967); B. V. Cheney, ebenda **90**, 5386 (1968).