

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

Norbert Gamon<sup>1)</sup> und Christian Reichardt\*

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

Eingegangen am 24. September 1981

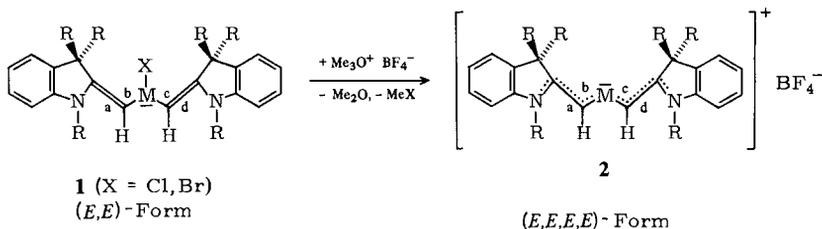
Die 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindoline **3a–f**, **4** und **5** werden synthetisiert und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die dabei gewonnenen Zuordnungskriterien zwischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen der 1,3,3-Alkylgruppen und der (*E*)- 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 <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopically investigated. The resulting correlations between <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C 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 ab<sup>2)</sup>, ein Zusammenhang, der erst in jüngster Zeit eingehender untersucht wurde<sup>2c,3)</sup>. Für die Interpretation der UV/Vis-Spektren von Polymethinfarbstoffen ist daher auch die Kenntnis ihrer konfigurativen Feinstruktur nötig.

Bei den kürzlich beschriebenen  $\beta$ -Phospha-<sup>4)</sup> und  $\beta$ -Arsa-trimethincyanin-Farbstoffen<sup>5)</sup> **2** und deren Vorstufen, den Halogenphosphanen bzw. -arsanen **1**, wurde ver-

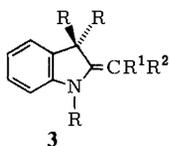
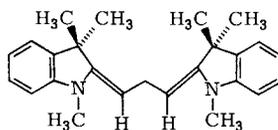


1, 2	a	b	c	d
M	P	P	As	As
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

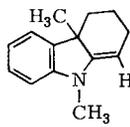
sucht, die Konfiguration der C=C-Doppel- (**1**) bzw. -Anderthalbfachbindungen (**2**) mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Messungen sowie durch Röntgenstrukturanalysen zu ermitteln<sup>4,5</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2b**<sup>6</sup> und **2d**<sup>5</sup> ergab für den Kristall eine *all-trans*- bzw. (*E,E,E,E*)-Konfiguration der Bindungen a bis d. Daß in Lösung ( $\text{CDCl}_3$ ) 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2**<sup>4</sup>.

Im Gegensatz zu **2** sind in den Lösungen der Vorstufen **1** meist zwei Diastereomere nachweisbar. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** enthalten nämlich die Signale (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter heterocyclischer Endgruppen (Bindungen a und d)<sup>4,5</sup>, 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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Alkylgruppen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 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**

<b>3</b>	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	Br
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	Br	Br
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	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**)<sup>7</sup> mit Triethylamin als Hilfsbase erhalten. **3b** und **f** bilden dunkelbraune, nicht destillierbare Öle, die nur bei  $-20^\circ\text{C}$  längere Zeit haltbar sind; **3c** fällt als hydrolyseempfindliches, gelbliches, feinkristallines Pulver an, das unter Stickstoff im Dunkeln unbegrenzt haltbar ist.

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

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

Das <sup>1</sup>H-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.

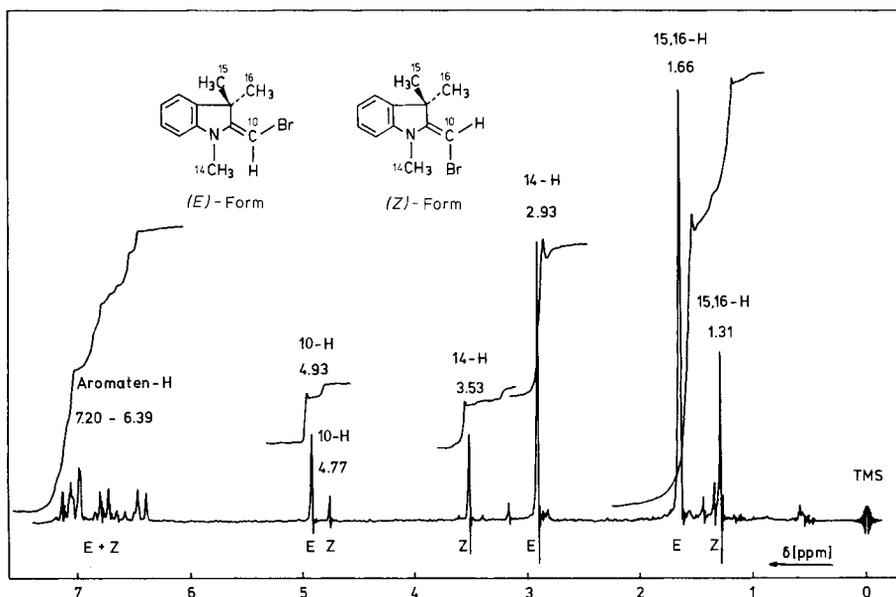
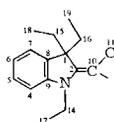


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3b**, aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz mit TMS als innerem Standard

Das <sup>13</sup>C-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 <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Polymethinfarbstoffen<sup>14)</sup> wie folgt vorgenommen:



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

Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen **3a** – **c**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  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
<b>3a</b>	2.98	–	1.33	–	28.6	–	29.9	–
<b>3b</b> ( <i>E</i> )	2.93	–	–	1.66	29.1	–	–	25.3
<b>3b</b> ( <i>Z</i> )	–	3.53	1.31	–	–	32.4	30.2	–
<b>3c</b>	–	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  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen von 14-H und 15,16-H bei tieferem Feld als beim Grundkörper **3a**, während die  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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.

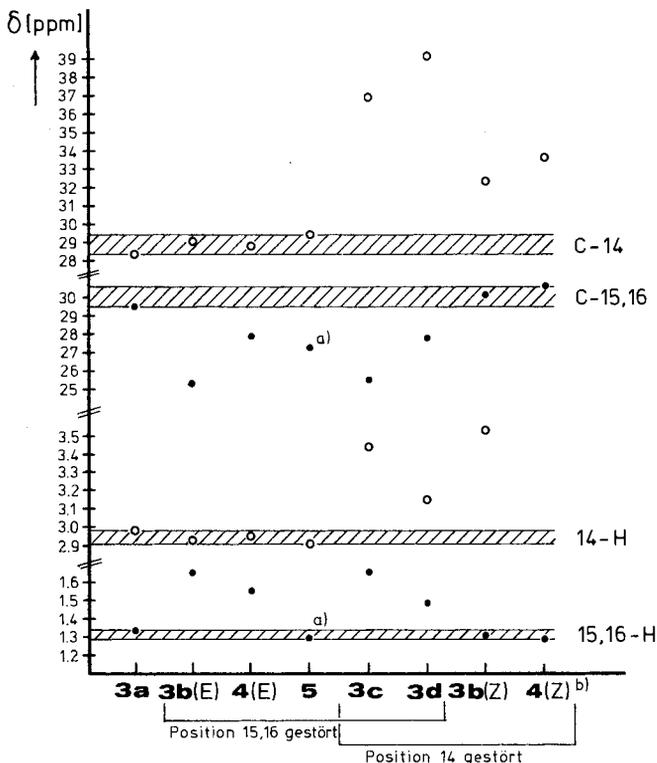


Abb. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen **3a–d** sowie **4** und **5**, gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm relativ zu TMS.

- (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**.

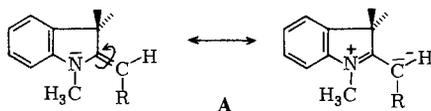
In den schraffierten Bereichen von Abb. 2 liegen die  $\delta$ -Werte, die zu den sterisch ungestörten Methylgruppen gehören. Die geringe Breite dieser Bereiche ist Ausdruck der Konstanz der chemischen Verschiebungen für gleichartig gebundene Methylgruppen in

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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einer Tieffeldverschiebung des 15,16-H-Signals und im  $^{13}\text{C}$ -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*<sup>15)</sup>.

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 ( $\text{CDCl}_3$ ).

### Zur Konfiguration der Polymethin-Vorstufen 1

Die bereits beschriebenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Halogenphosphane **1a**, **b**<sup>4)</sup> bzw. Halogenarsane **1c**, **d**<sup>5)</sup> weisen meist eine Verdoppelung aller Signale auf, was auf das Vorliegen von zweien der drei möglichen Diastereomeren deutet. Ein Vergleich der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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.<sup>4)</sup> beschrieben.

*2-(Brommethyl)-1,3,3-trimethylindolin (3b)*: 8.40 g (52.5 mmol) Brom in 50 ml  $\text{CCl}_4$  tropft man bei ca.  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{CCl}_4$ . Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert und mehrmals mit  $\text{CCl}_4$  gewaschen. Zur Entfernung von unumgesetztem **3a** werden Filtrat und Waschflüssigkeit dreimal mit je 25 ml 2 N Essigsäure, einmal mit 25 ml 2 N  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal mit je 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Rotationsverdampfer zunächst bei Raumtemp., zuletzt 3 min bei  $50^\circ\text{C}$ , abdestilliert. Nach Filtrieren erhält man 7.56 g (60%) **3b** als dunkles Öl, das unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  unter Luftausschluß haltbar ist. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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). –  $\delta$ [(*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. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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). –  $\delta$ [(*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  $5$ – $10^\circ\text{C}$  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  $0^\circ\text{C}$  nach. Die dunkle Suspension wird mit 150 ml Petrolether ( $40$ – $60^\circ\text{C}$ ) 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.  $63$ – $66^\circ\text{C}$  (Zers.), das unter Stickstoff und absolutem Feuchtigkeitsausschluß haltbar ist. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.66 (s; 6H; 15,16-H), 3.44 (s; 3H; 14-H), und 6.54–7.22 (m; 4H; Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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-(Brommethyl)-1,3,3-triethylindolin (3f)*: 16.0 g (100 mmol) Brom in 100 ml  $\text{CCl}_4$  tropft man bei Raumtemp. unter Rühren zu 21.5 g (100 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin (**3e**)<sup>7)</sup> und 10.1 g (100 mmol) Triethylamin in 50 ml  $\text{CCl}_4$ . 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. -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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<sup>a</sup>), 2.58 (dq,  $^2J_{\text{HH}} = 13.4$  und  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz; 2H; 15,16-H<sup>b</sup>), 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). -  $\delta$ [(*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). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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). -  $\delta$ [(*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.<sup>10)</sup> aus **3a** und Iodmethan. Sdp. 128–131°C/12 Torr (Lit.<sup>10)</sup> 270°C/762 Torr). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 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.<sup>11)</sup> aus **3a** und Formaldehyd. Schmp. 119–121°C (Lit.<sup>11)</sup> 121–122°C). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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). -  $\delta$ [*Z*-Teil des (*E,Z*) bzw. (*Z,Z*)-Isomeren] = 1.29 ppm (s; 6H; 15,16-H). Intensitätsverhältnis (*E*): (*Z*) ca. 9:1. -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [(*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). -  $\delta$ [*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.<sup>12)</sup> aus 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol und Iodmethan. Sdp. 154–155 °C/12 Torr (Lit.<sup>12)</sup> 160–165 °C/14 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (s; 3 H; 15-H), 1.57–2.35 (m; 6 H; 11,16,19-H), 2.24 (dt, <sup>3</sup>J<sub>11-H/10-H</sub> ca. 4 und <sup>3</sup>J<sub>11-H/19-H</sub> = 6.0 Hz; 2 H; 11-H), 2.91 (s; 3 H; 14-H), 4.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.7 Hz; 1 H; 10-H) und 6.49–7.21 (m; 4 H; Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.9 (tm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ca. 129 Hz; C-11 oder C-19), 22.3 (tm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.7 Hz; C-11 oder C-19), 27.3 (qm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125.8 Hz; C-15), 29.5 (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 136.2 Hz; C-14), 31.3 (tm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.9 Hz; C-16), 42.0 (m; C-1), 89.5 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.3 Hz; C-10), 105.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.9 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8.1 Hz; C-4), 118.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.0 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.8 Hz; C-6), 121.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156.9 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 8.2 Hz; C-7), 127.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.6 und <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 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: <sup>2a)</sup> *S. Hünig* und *H. Quast*, Neuere farbige Systeme in *W. Foerst*, *Optische Anregung organischer Systeme*, S. 184 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966. – <sup>2b)</sup> *J. Griffiths*, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976. – <sup>2c)</sup> *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).

[345/81]