

Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, XXXVII¹⁾

Darstellung, Struktur und Eigenschaften eines [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoffes mit Indolin-Endgruppen

Christian Reichardt *^a, Josef Knecht^a, Walter Mrosek²⁾^a,
Dietrich Plaas³⁾^a, Rudolf Allmann *^b und Damian Kucharczyk^b

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

Eingegangen am 26. August 1982

Durch Umsetzung des Trisaldehyd-trisacetals **4** mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**7**) und dessen Tetrafluoroborat **8** werden je nach Reaktionsbedingungen entweder der δ -substituierte Heptamethinium-Cyaninfarbstoff **9** oder der [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoff **10** erhalten. Konfiguration und Konformation beider Polymethinfarbstoffe werden spektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturbestimmungen ermittelt. – Der UV/Vis-spektroskopische „Trimethinsprung“ trinuclearer, Y-konjugierter, methinyloger Guanidinium-Ionen wird mit dem „Vinylensprung“ dinuclearer, linear-konjugierter, vinyloger Amidinium-Ionen verglichen (Tab. 1).

Syntheses with Aliphatic Dialdehydes, XXXVII¹⁾

Synthesis, Structure, and Properties of a [3.3.3]Decamethinium Cyanine Dye with Indoline End Groups

The reaction of the trisaldehyde trisacetal **4** with 1,3,3-trimethyl-2-methyleneindoline (**7**) and its tetrafluoroborate **8** yields either the δ -substituted heptamethinium cyanine dye **9** or the [3.3.3]decamethinium cyanine dye **10**, depending on the reaction conditions. Configuration and conformation of both polymethine dyes have been determined by means of spectroscopic data as well as by X-ray analyses. – The UV/Vis-spectroscopic „trimethine shift“ of trinuclear, Y-conjugated, methinylogous guanidinium ions is compared with the „vinylene shift“ of dinuclear, linear-conjugated, vinylogous amidinium ions (Table 1).

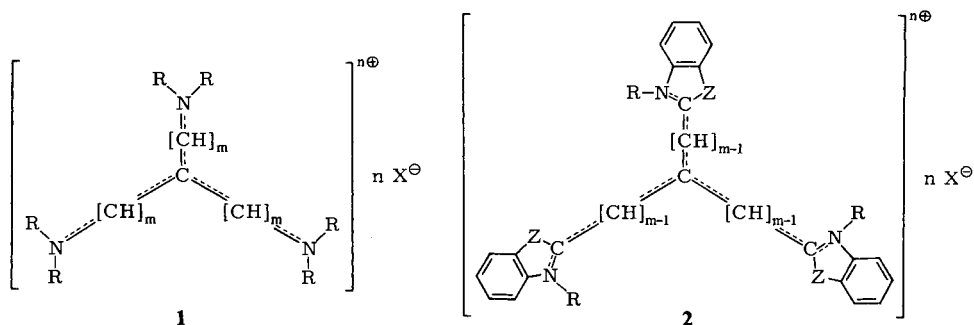
Während *phenyloge* Guanidinium-Ionen – nämlich Trisaminotriphenylmethan-Farbstoffe – seit der ersten technisch brauchbaren Synthese des Fuchsin durch *Verguin*⁴⁾ ausführlich untersucht worden sind⁵⁾, ist *methinylogen*⁶⁾, Y-konjugierten⁷⁾ Guanidinium-Ionen der allgemeinen Formeln **1** und **2** bisher nur wenig Aufmerksamkeit zuteil geworden⁸⁾.

Bisher sind lediglich bekannt:

(a) Als Farbstoffe vom Streptocyanin-Typ **1** einige wenige symmetrische^{9,10)} und unsymmetrische^{11,12)} methinyloge Guanidinium-Ionen.

(b) Als [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoffe¹³⁾ vom Cyanin-Typ **2** mit $m = 2$ zahlreiche vor allem in der Patentliteratur beschriebene trinucleare Polymethine^{14 – 22)}.

(c) Als [2.2.2]Heptamethindium-Farbstoffe¹³⁾ vom Cyanin-Typ **2** mit $m = 3$ neun trinucleare Polymethine²³⁾, die kürzlich auch ESR-²⁴⁾ und ¹³C-NMR-spektroskopisch²⁵⁾ eingehend untersucht wurden.



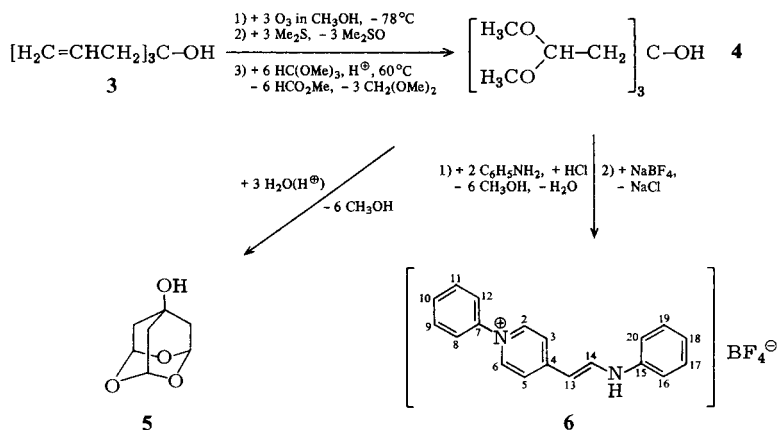
1, 2	a*	b	c	d	e
m	0	1	2	3	4
n	1	2	1	2	1

R H, Alkyl, Aryl
 Z CH=CH, CMe₂, N-R, O, S, Se u. a.
 *2a ausgenommen

Über die erstmalige Synthese eines höher methinylogen Guanidinium-Farbstoffes **2e** mit $m = 4$ wird in dieser Arbeit berichtet. Da sich zur Darstellung von [2.2.2]Heptamethindium-Farbstoffen **2d** die Kondensation von Formylmalonaldehyd mit heterocyclischen Quartärsalzen bewährt hatte²³⁾, sollte zur Synthese von [3.3.3]Decamethinium-Farbstoffen **2e** ein entsprechend höher methinyloger Trisaldehyd eingesetzt werden. Ein solcher, allerdings verkappter Trisaldehyd wurde in dem von *Stetter* und *Dohr*²⁶⁾ erstmals dargestellten Trisacetal **4** gefunden.

3-(2,2-Dimethoxyethyl)-1,1,5,5-tetramethoxy-3-pentanol (**4**)

Das Trisacetal **4** ist aus Triallylcarbinol **3** durch Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung unter gleichzeitiger Acetalisierung zugänglich²⁶⁾, allerdings nur in einer – von uns nicht erreichten – Ausbeute von 22%. Das Carbinol **3** kann durch Grignard-Reaktion



von Allylmagnesiumbromid mit Diethylcarbonat – in Abwandlung der gegebenen Vorschrift²⁷⁾ – mit 80proz. Ausbeute hergestellt werden.

Durch Anwendung einer von *Frickel*²⁸⁾ sowie von *Lick* und *Schank*²⁹⁾ angegebenen Ozonid-Aufarbeitungsmethode gelang es uns, das Trisacetal **4** nunmehr in 60proz. Ausbeute darzustellen und damit leicht zugänglich zu machen.

4 ist nur schwer ¹H-NMR-spektroskopisch rein zu erhalten, da bei der destillativen Aufarbeitung durch Eliminierung von Wasser und/oder Ethanol aus **4** verschiedene Enole bzw. Enolechter gebildet werden können, die als Hauptbestandteile des Vorlaufs nur schwer vollständig von **4** abgetrennt werden können (vgl. Exp. Teil). Bei der Kondensation von **4** zu **9** und **10** (vgl. nächstes Kapitel) stören diese Nebenprodukte jedoch nicht.

Versuche, durch Weinsäure-katalysierte Hydrolyse von **4** den freien 3-Hydroxy-3-(formylmethyl)glutaraldehyd zu gewinnen, führten zum stabilen 2,4,9-Trioxa-7-adamantanol (**5**)²⁶⁾.

Die säurekatalysierte Reaktion von **4** mit Anilin führte nicht zum erwünschten Trisanil, sondern ergab in 40proz. Ausbeute das substituierte Pyridiniumsalz **6**, dessen Konstitution durch Elementaranalyse, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektrum gesichert wurde. Die langwellige Lichtabsorption bei 444 nm ist mit dem Pentamethinium-Chromophor in Einklang. Das Trisacetal **4** hat mit Anilin demnach wie ein 3-substituiertes Glutaconaldehyd-Derivat unter Ringschluß zum Pyridin reagiert³⁰⁾.

Da der freie Trisaldehyd und sein Anil aus **4** nicht darstellbar waren, mußte das weniger reaktive **4** selbst als Ausgangsverbindung bei der Synthese des [3.3.3]Decamethinium-Farbstoffes dienen.

Heptamethinium-Farbstoff **9** und [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff **10**

Setzt man das Trisacetal **4** mit der Fischerbase **7** und ihrem Quartärsalz **8** in Dimethylsulfoxid bei 80 – 85 °C miteinander um, so erhält man ein Gemisch der Farbstoffe **9** und **10**, in dem je nach Reaktionsbedingungen und Molverhältnis der Reaktanten das δ -substituierte Heptamethincyanin **9** oder der [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff¹³⁾ **10** überwiegt. Die Trennung von **9** und **10** ist durch fraktionierte Heißextraktion möglich.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen (mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle und Thermolyseversuche) erwies sich als besonders schwierig, da **9** und **10** erst bei Temperaturen über 60 °C mit brauchbarer Geschwindigkeit entstehen, sich andererseits bei höherer Temperatur (>90 °C) in Lösung bereits wieder zersetzen (Einzelheiten siehe in Lit.³⁾).

Unter optimierten Reaktionsbedingungen (Molverhältnis der Reaktanten 1 : 1 : 1, Reaktionsdauer 4 h, Reaktionstemperatur 80 °C) erhält man **9** mit 26proz. Ausbeute in Form metallisch glänzender, goldgrüner Kristalle, löslich in polareren Lösungsmitteln wie Methanol, Dichlormethan und Chloroform, wenig löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Alkanen und Diethylether. Die Konstitution von **9** wurde durch Elementaranalyse, UV/Vis-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Felddesorptions-Massenspektrum sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse (vgl. nächstes Kapitel) gesichert.

Die Zuordnung der neun ¹H- und der siebzehn ¹³C-NMR-Signale von **9** war durch Vergleich mit den bereits analysierten NMR-Spektren des unsubstituierten Heptamethinium-Farbstoffes eindeutig möglich^{25,31)}. Die 10-H/11-H und 11-H/12-H-Kopplungskonstanten weisen mit ³J ca. 13 Hz die für eine *trans*-Kopplung typische Größe auf, was für eine *trans*-Konfiguration der Methinkette zwischen C-10 und C-12 spricht.

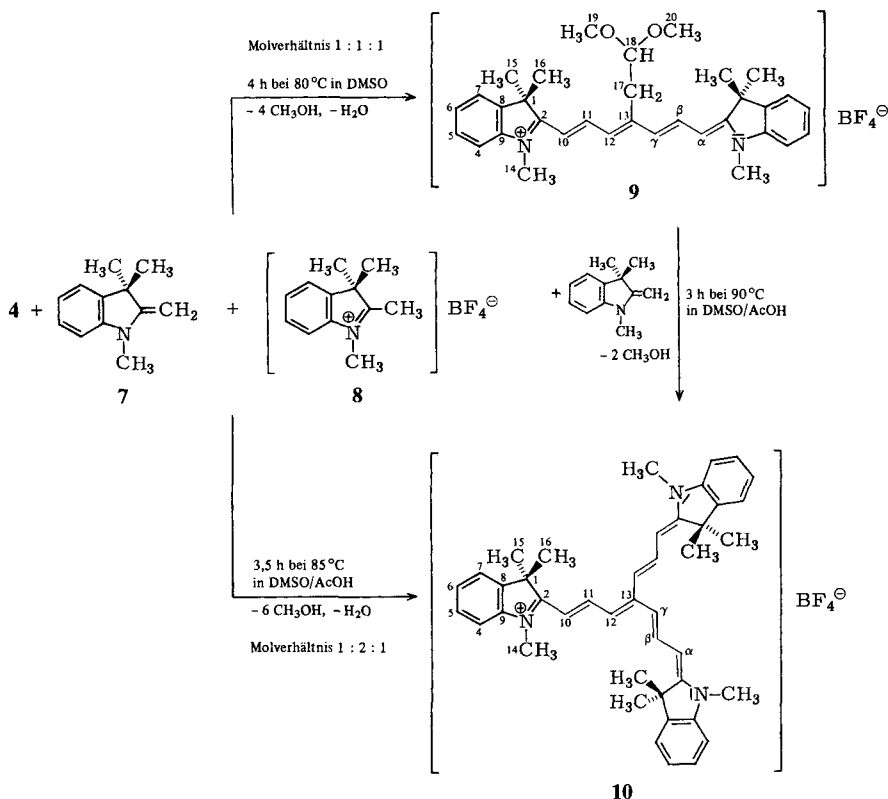
Das Felddesorptions-Massenspektrum weist als Basispeak den Peak des Ionenpaares **9** mit ^{11}B -Isotop bei $m/e = 584$ auf.

Die Einführung des 2,2-Dimethoxyethylrestes in die δ -Position des Heptamethincyanins bewirkt im UV/Vis-Spektrum von **9** ($\lambda = 765$ nm in Methanol) eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande um 15 nm, relativ zum entsprechenden unsubstituierten Heptamethincyanin mit Indolin-Endgruppen ($\lambda = 740$ nm³¹⁾), woraus man auf einen elektronenziehenden Einfluß dieses Substituenten schließen muß³¹⁾.

Lösungen von **9** weisen eine geringe negative Solvatochromie auf³²⁾: ein Lösungsmittelwechsel von Benzol ($\lambda = 800$ nm) über Chloroform (788 nm) zu Methanol (765 nm) bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande hoher Extinktion (ϵ ca. 235000) um 35 nm.

Versuche, durch vorsichtige Hydrolyse aus dem δ -Substituenten von **9** die Aldehydgruppe freizusetzen, führten zur Zersetzung des Heptamethincyanins.

Thermisch ist **9** nur mäßig belastbar. Zwar bleibt es in kristalliner Form beim Trocknen bei $80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr über Tage hinweg unverändert, jedoch zersetzt es sich in Dimethylsulfoxid bei 100°C schon innerhalb von 20 min merklich; nach 2.5 h ist die Zersetzung praktisch beendet.



Setzt man das Trisacetal **4** mit **7** und **8** im Molverhältnis 1:2:1 unter optimierten Reaktionsbedingungen (3.5 h bei 85°C in Dimethylsulfoxid unter Zusatz von ca. 20 mol-% Essigsäure, bezogen auf **4**) um, so erhält man den [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff

10 mit 22proz. Ausbeute in Form glänzender, rotvioletter Kristalle mit ähnlichen Löslichkeitseigenschaften wie **9**. Die bessere Löslichkeit von **10** in Benzol wurde zur Trennung von **9** ausgenutzt.

Der [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff **10** ist auch aus **9** durch Kondensation mit der Fischerbase **7** (3 h bei 90 °C in Dimethylsulfoxid/Eisessig) in 30proz. Ausbeute zugänglich.

Die Konstitution von **10** wurde durch Elementaranalyse, UV/Vis-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Felddesorptions-Massenspektrum sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse (vgl. nächstes Kapitel) gesichert.

Die Zuordnung der sechs ¹H- und vierzehn ¹³C-NMR-Signale von **10** war durch Vergleich mit den NMR-Spektren von **9** und weiteren Polymethinfarbstoffen^{25,31}) eindeutig möglich. Die 10-H/11-H- und 11-H/12-H-Kopplungskonstanten weisen mit ³J ca. 13 Hz die für eine *trans*-Konfiguration der Methinkette zwischen C-10 und C-12 charakteristische Größe auf. Die geringe Zahl der NMR-Signale weist auf eine C₃-Symmetrie des Kations von **10** in Lösung hin. Wie Molekülmodell-Betrachtungen zeigen, ist eine C_{3h}-Symmetrie wegen der sterischen Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen an C-11 und C-12 der drei Äste nicht möglich. Die dadurch bedingte Verdrillung der drei Äste macht eine chirale, propellerartige Struktur wahrscheinlich, wie sie auch im Kristall realisiert ist.

Das Felddesorptions-Massenspektrum von **10** weist lediglich drei Peaks größerer Intensität bei *m/e* = 693, 607 und 606 auf, die dem Ionenpaar, dem protonierten Kation und dem Kation von **10** entsprechen.

Das UV/Vis-Spektrum von **10** enthält eine längstwellige, relativ breite, intensive (ϵ ca. 160000) Absorptionsbande bei 790 nm (in Chloroform), die bei einem Lösungsmittelwechsel Chloroform → Methanol um 35 nm hypsochrom ($\lambda = 755$ nm in Methanol) verschoben wird (negative Solvatochromie³²). In Benzol erfährt die längstwellige Absorptionsbande eine Verbreiterung und läßt drei Maxima bei 820, 745 und 700 nm erkennen, die vermutlich von verschiedenen Farbstoffaggregaten herrühren. Zum Vergleich der UV/Vis-Spektren methinyloger Guanidinium-Farbstoffe vgl. das letzte Kapitel dieser Arbeit.

Die thermische Stabilität von **10** ähnelt derjenigen von **9**: in kristalliner Form ist **10** bei 80 °C/10⁻² Torr tagelang stabil; in Dimethylsulfoxid wird es bei 120 °C innerhalb von 20 min quantitativ zersetzt.

Die Frage, ob es sich bei **10** tatsächlich um ein Y-konjugiertes⁸⁾ methinyloges Guanidinium-Ion oder um ein linear-konjugiertes Heptamethincyanin mit einem δ -Substituenten – wie bei **9** – handelt, ließ sich nur durch eine Röntgenstrukturbestimmung eindeutig klären.

Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung eines entsprechenden nieder-methinylogen [2.2.2]Heptamethindium-Farbstoffes mit drei Indolin-Endgruppen haben ergeben³³), daß dieser Farbstoff – entgegen ursprünglichen Annahmen²³) – zumindest im Kristall eher als γ -substituiertes Pentamethincyanin denn als Y-konjugiertes Guanidinium-Ion aufzufassen ist.

Röntgenstrukturbestimmung von **9** und **10** · ca. 1.9 CH₂Cl₂

Das Heptamethincyanin **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/a. Das Heptamethinium-Kation besitzt entlang der Methinkette *all-trans*-Konfiguration und ist mit einem Interplanarwinkel von nur 10.7° zwischen den beiden Indolin-Endgruppen nahezu planar (vgl. Abb. 1).

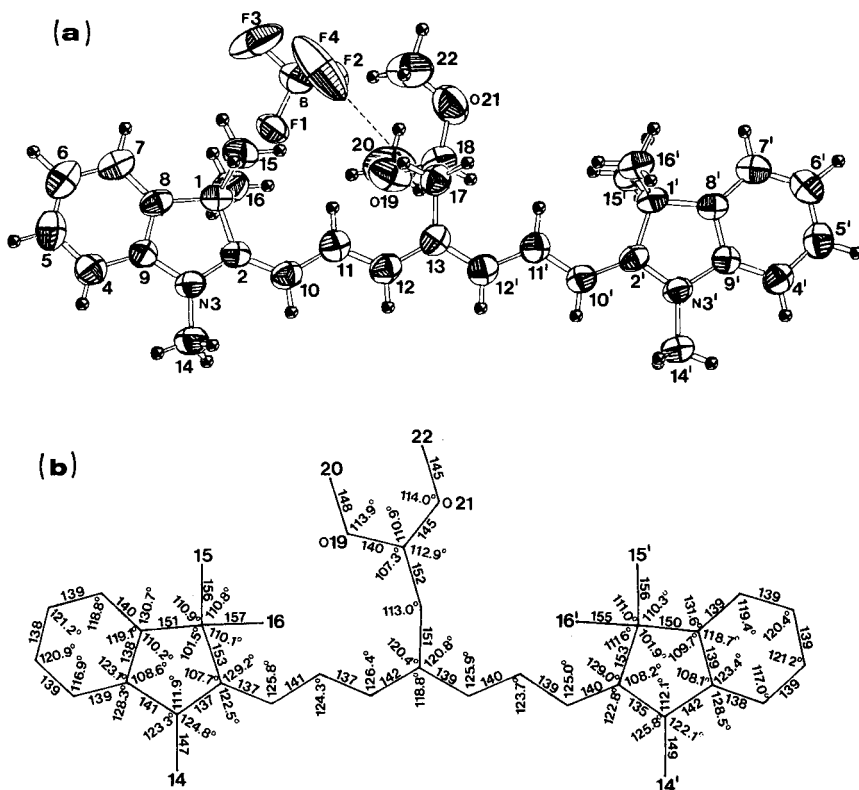


Abb. 1. (a) ORTEP-Darstellung³⁴⁾ des Kations von 9 einschließlich Atomnumerierung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (ausgenommen die H-Atome, die durch Kugeln mit willkürlichem Radius angedeutet sind);

(b) Längenkorrigierte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] im Kation von 9 (σ ca. 0.3 – 0.4°)

Durch den Kontakt des Tetrafluorborat-Ions mit einer *N*-Methylgruppe und einem der beiden 17-H-Atome des Dimethoxyethyl-Substituenten ($H \cdots F = 242$ pm; vgl. gestrichelte Linie in Abb. 1a) wird die linke Molekülhälfte geringfügig verdreht. Die mittlere längenkorrigierte C–C-Bindungslänge im linken, verdrehten Methinteil beträgt 139.4 pm, im rechten unverdrehten Methinteil 139.3 pm. Die C–C-Bindungslängen alternieren geringfügig um diesen Mittelwert. Im linken Molekülteil ist die Alternanz zwischen den langen (141.3 pm) und den kurzen C–C-Bindungen (136.7 pm) größer als im rechten Molekülteil.

Die (C–C–C)-Bindungswinkel in der Methinkette von 9 alternieren ebenfalls leicht um den mittleren Bindungswinkel von 125.8° (nach oben geöffnete Bindungswinkel in Abb. 1a) und von 122.3° (nach unten geöffnete Bindungswinkel in Abb. 1a). Diese Alternanz kommt durch sterische Wechselwirkungen zustande und steht im Gegensatz zu der durch die wechselnde Ladungsdichte entlang der Methinkette verursachten Winkelalternanz³⁵⁾.

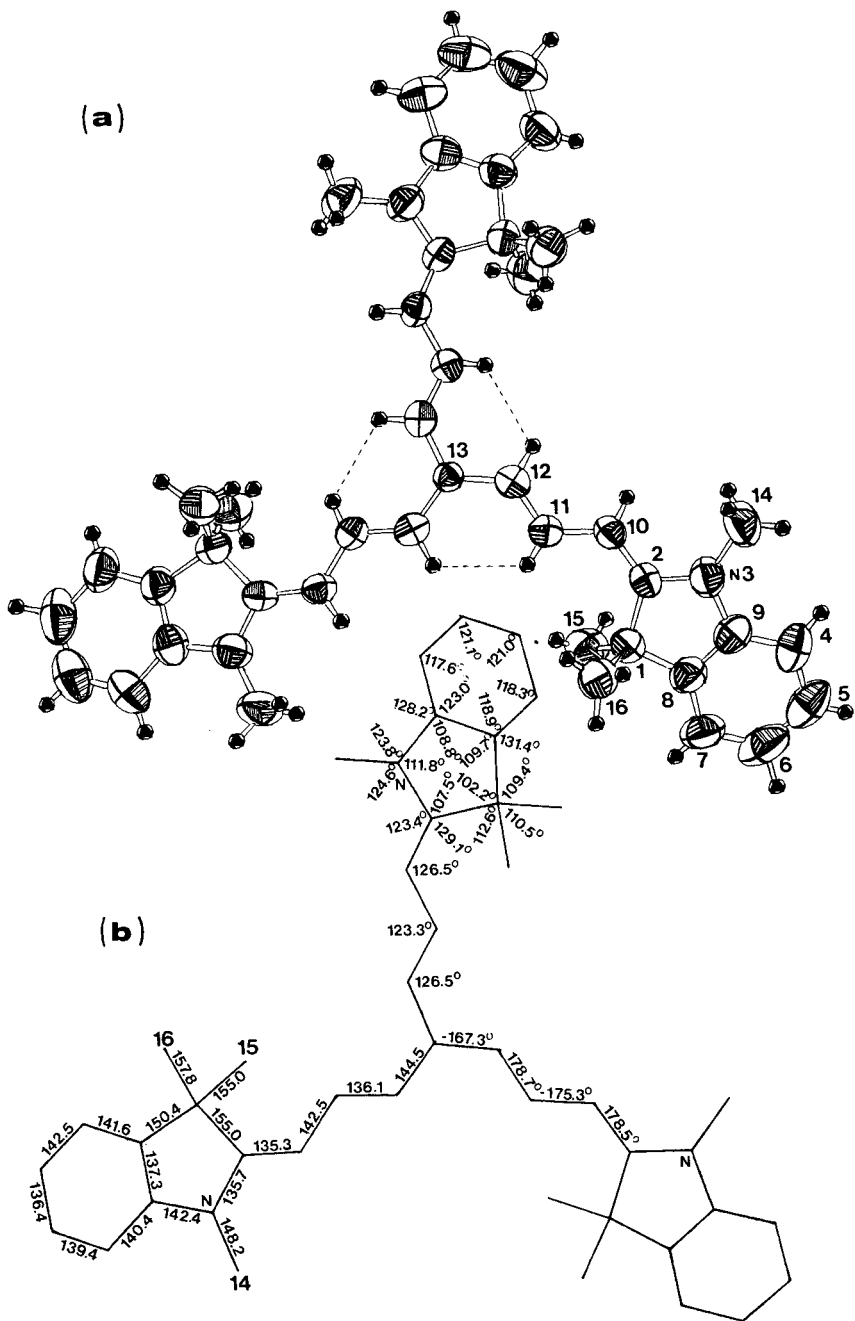


Abb. 2. (a) ORTEP-Darstellung³⁴⁾ des dreißig-symmetrischen Kations von **10** einschließlich Atomnummerierung. BF_4^- und CH_2Cl_2 sind statistisch fehlgeordnet und daher nicht eingezeichnet (deren Atomnummerierung in Tab. 4 und 5 im Exp. Teil). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (ausgenommen die H-Atome, die durch Kugeln mit willkürlichem Radius angedeutet sind); (b) Längenkorierte Atomabstände [pm] links (σ ca. 0.6–0.8 pm), Bindungswinkel [°] oben (σ ca. 0.4°) und Torsionswinkel [°] in der Polymethinkette unten

Weitere Strukturdaten von **9** sind in Abb. 1 sowie in den Tab. 2 und 3 wiedergegeben (siehe Exp. Teil).

Insgesamt weist das Heptamethincyanin **9** trotz des sperrigen δ -Substituenten und der Packungseffekte im Kristall eine wenig gestörte, linear-konjugierte Polymethinstruktur mit weitgehendem Bindungsausgleich entlang der Methinkette auf.

Der trinucleare Farbstoff **10** kristallisiert unter Einschluß einer nichtstöchiometrischen Menge an Dichlormethan, das statistisch auf verschiedene Gitterplätze verteilt ist, in der seltenen Raumgruppe $P2_13$. Da eine Einheitszelle nur vier Ionenpaare enthält, muß das Kation von **10** eine dreizählige Symmetrie besitzen. Da die Raumgruppe nicht zentrosymmetrisch ist, müssen die Kationen chiral sein.

Wie Abb. 2 lehrt, besitzt das Kation von **10** sowohl eine *all-trans*-Konfiguration entlang der verzweigten Methinkette als auch eine propellerartige Konformation mit einer C_3 -Achse durch C-13. Alle Kationen haben in dem untersuchten Kristall eine gleichsinnige Propellerform.

Die Verdrillung der drei Methinzweige erfolgt nahezu ausschließlich an den Bindungen zwischen C-13 und den drei C-12-Atomen. Der Torsionswinkel C-12'/C-13/C-12/C-11 beträgt 167° , d. h. er weicht um 13° von der Planarität ab. Dadurch wird der ungünstige $H \cdots H$ -Abstand zwischen den cisoiden β - und γ -Methingruppen (vgl. gestrichelte Linien in Abb. 2a) auf 209 pm aufgeweitet. Der Interplanarwinkel zwischen den drei planaren Indolin-Endgruppen und der zentralen Molekülebene durch die drei C-12-Atome beträgt 15° .

Die ORTEP-Darstellung in Abb. 2 zeigt durch die Größe der Temperaturfaktoren der Nicht-H-Atome, daß die drei Äste um das zentrale C-13-Atom Schwingungen ausführen, deren Amplituden mit größer werdendem Abstand von C-13 zunehmen. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind am größten für die weit von C-13 entfernten Methyl- und Benzol-C-Atome.

Das Tetrafluoroborat-Ion und die Dichlormethanmoleküle sind statistisch fehlgeordnet, d. h. für die betreffenden Atome wurden mehrere mögliche Lagen mit unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten gefunden.

Die C–C-Bindungslängen der verzweigten Decamethinkette von **10** alternieren erwartungsgemäß und betragen im Mittel 143 und 136 pm. Nimmt man abwechselnd C–C-Bindungsordnungen von 1.3 und 1.7 an, so sollten die C–C-Bindungsabstände 142 und 137 pm betragen³⁶. Auch die C–N-Bindungslängen in **10** sind mit 137 pm im Vergleich zur entsprechenden C–N-Bindungslänge in unverzweigten, linear-konjugierten Polymethinen (135 pm) aufgeweitet.

Der mittlere (C–C–C)-Bindungswinkel in der Decamethinkette beträgt 126° .

Durch die Verdrillung der drei Äste im Kation von **10** wird das delokalisierte π -Elektronensystem etwas gestört, und zwar in der Weise, daß C-13 etwas mehr positive Teilladung trägt und die drei Methinzweige ein wenig Polyen-Charakter bekommen.

Insgesamt erweist sich das Kation von **10** tatsächlich als ein Y-konjugiertes methinyliges Guanidinium-Ion mit typischem Polymethincharakter.

ESCA-Spektrum von **10** · ca. 1.9 CH_2Cl_2

Die Bindungsenergie der Core-Elektronen eines Atoms ist von der chemischen Umgebung dieses Atoms abhängig, was zu einer „chemischen Verschiebung“ der Photo-

elektronenbande der Core-Elektronen führt³⁷⁾. Das Ausmaß dieser chemischen Verschiebung hängt von den Unterschieden in der Valenzelektronendichte am ionisierten Atom sowie an dessen Nachbaratomen – und somit von deren Partialladung ab. Für die chemische Verschiebung der Bindungsenergie eines Core-Elektrons, ΔE_B , gilt nach dem Punktladungsmodell in guter Näherung Gleichung (1)³⁸⁾ (q_A = Ladung am Core-

$$\Delta E_B = k \cdot q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + l \quad (1)$$

ionisierten Atom A; q_B = Ladung an den Atomen B; R_{AB} = Abstand zwischen den Atomen A und B; k, l = Parameter, die vom Verfahren der Ermittlung der Atomladung und von der Referenzverbindung abhängen).

Wenn – wie bei **10** – die drei Core-ionisierten N-Atome jeweils die gleichen Nachbaratome besitzen, vereinfacht sich Gleichung (1) zu Gleichung (2), d. h. die chemische

$$\Delta E_B \cong k \cdot q_A \quad (2)$$

Verschiebung der N_{1s} -Photoelektronenbande hängt nur noch von der Partialladung an den N-Atomen ab.

Ist das Kation von **10** ein methyloges Guanidinium-Ion, sollte das N_{1s} -Photoelektronenspektrum nur aus einer einzigen Bande (ohne Schulter) bestehen. Ist es ein δ -substituiertes, linear-konjugiertes Heptamethinium-Ion mit zwei N-Atomen der Formalladung 0.5 und einem dritten N-Atom der Formalladung 0.0, müßte das N_{1s} -Photoelektronenspektrum aus zwei Banden mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 bestehen, oder aus einer Bande mit einer Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie.

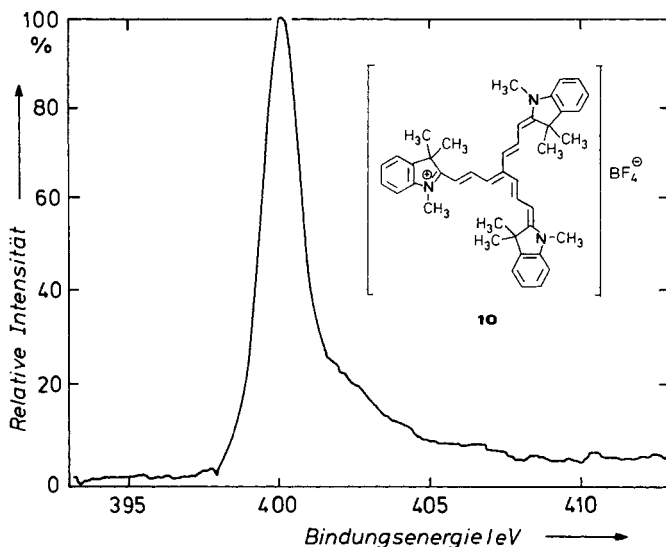


Abb. 3. N_{1s} -Photoelektronenspektrum von **10**. Die Bindungsenergie wurde mit der Kohlenstoff-Photoelektronenbande ($C_{1s} = 285.0$ eV) kalibriert. Die relative Intensität wurde auf 100% normiert

Das in Abb. 3 wiedergegebene N_{1s} -Photoelektronenspektrum von **10** enthält nur eine einzige Bande (ohne Schulter) bei 400.1 eV. Demnach ist das Kation von **10** im kristallinen Zustand auch innerhalb der Zeitskala der ESCA-Spektroskopie (ca. 10^{-18} s) ein methyloges Guanidinium-Ion mit C_3 -Symmetrie.

Die Bindungsenergie der N_{1s} -Elektronen von **10** ist mit 400.1 eV um 1.8 eV niedriger als die des N_{1s} -Elektrons im Quartärsalz **8**³⁹⁾ und entspricht damit recht gut einer Formalladung von 0.33 an jedem der drei N-Atome von **10**.

UV/Vis-Spektren methyloger Guanidinium-Ionen

In der vinylogenen Reihe dinuclearer symmetrischer Polymethinfarbstoffe wird die längstwellige Absorptionsbande pro zusätzliche Vinylengruppe um ca. 100 nm bathochrom verschoben („Vinylensprung“)⁸⁾. Diesem Vinylensprung entspricht bei den trinuclearen symmetrischen Polymethinfarbstoffen vom Typ **2** diejenige Bandenverschiebung, die bei Verlängerung eines jeden Astes um jeweils eine Methingruppe auftreten sollte („Trimethinsprung“). Mit **10** steht nun der dritte Vertreter einer solchen methylogenen Reihe symmetrischer Guanidinium-Ionen zur Verfügung, und eine Abschätzung der Größe des Trimethinsprungs ist möglich.

Wie Tab. 1 lehrt, beträgt der mittlere Trimethinsprung in der trinuclearen Reihe **12** → **11** → **10** $\Delta\lambda = 102$ nm ($\Delta\tilde{\nu}$ ca. 2400 cm^{-1}) und hat damit die gleiche Größe wie der mittlere Vinylensprung in der entsprechenden dinuclearen Reihe **17** → **16** → **15** → **14** ($\Delta\lambda = 102$ nm; $\Delta\tilde{\nu}$ ca. 2400 cm^{-1} , **17** ausgenommen). Mit dem Vorbehalt, daß die ersten Glieder einer homologen Reihe meist aus der Reihe tanzen, läßt sich für den noch unbekanntem trinuclearen Farbstoff **13** ein langwelliges Absorptionsmaximum von ca. 450 nm abschätzen.

Wegen der bei abnehmender Methinkette zunehmenden sterischen Wechselwirkung zwischen den heterocyclischen Endgruppen sollten die Absorptionsmaxima von **13** und **17** bei der Ermittlung des Trimethin- bzw. Vinylensprungs eigentlich unberücksichtigt bleiben. Möglicherweise ist auch die alternierende Ladungsänderung in der Reihe **12** (Kation) → **11** (Dikation) → **10** (Kation) nicht ohne Einfluß auf die Größe des Trimethinsprungs. Um den Trimethinsprung trinuclearer Farbstoffe mit Indolin-Endgruppen von ca. 100 nm als Regel formulieren zu können, wäre daher noch mindestens die Kenntnis des Absorptionsmaximums des höhermethylogenen, noch unbekanntem [4.4.4]Tridecamethindium-Farbstoffes **2** mit $m = 5$ vonnöten.

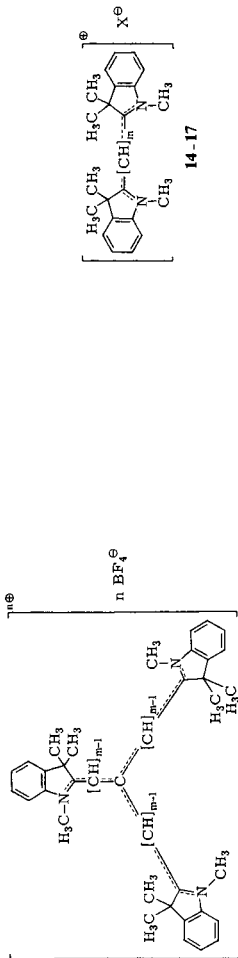
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 127) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert) und SMP-20 (Fa. Büchi). – Brechungsindices: Abbe-Refraktometer (Fa. Zeiß). – UV/Vis-Spektren: Acta-III (Fa. Beckman). – IR-Spektren: IR-20 A (Fa. Beckman). – Massenspektren: MAT-CH 7 (Elektronenstoßionisierung; EI) und MAT 711 (Felddesorption; FD) (Fa. Varian). – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: JNM FX-100 (Fa. Jeol) bei 99.55 (^1H) und 25.05 MHz (^{13}C) mit TMS als innerem Standard. Probenkonzentration ca. 10 mg/0.5 ml (^1H) und ca. 100 mg/0.5 ml (^{13}C). – Dünnschichtchromatographie: DC-Mikrokarten SI F (Fa. Riedel de Haen).

Tab. 1. Längstwellige Absorptionsmaxima und Trimethin- bzw. Vinylensprung der trinuclearen, Y-konjugierten Polymethinfarbstoffe **10–13** und der entsprechenden dinuclearen, linear-konjugierten Polymethinfarbstoffe **14–17** mit Indolin-Endgruppen

-Farbstoff	Trinucleare Farbstoffe			Dinucleare Farbstoffe		
	m	n	λ_{\max}^a [nm]	m	λ_{\max}^b [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
[0.0.0]Mono-methindium- 13 ^{c)}	1	2	—	1	434 ^{5b)}	111
[1.1.1]Tetra-methinium- 12	2	1	552 ²³⁾	3	545 ^{5b)}	91
[2.2.2]Hepta-methindium- 11	3	2	635 ²³⁾	5	636 ⁴⁰⁾	104
[3.3.3]Deca-methinium- 10	4	1	755	7	740 ^{5b)}	2210
			$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]			$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
			?			4690
			2370			2630
			2500			2210



a) Gemessen in Methanol. — b) Gemessen in Ethanol. Vgl. Lit. ^{5b)}, S. 167. — c) Farbstoff **13** ist noch unbekannt.

Ozon wurde mit dem Ozon-Generator OZ-I (Fa. Fischer) erzeugt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Malissa-Reuter, Elbach, und Analytik-Servicelabor des Fachbereichs Chemie, Univ. Marburg. Tetrafluoroborate wurden unter Zusatz von Vanadin(V)-oxid verbrannt. – Röntgenstrukturbestimmung: Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\Theta$ -Meßtechnik, $\Theta_{\max} = 22^{\circ}$ für **9** und 24° für **10**, Meßbreite in $\Theta = 1.2^{\circ}$). – ESCA-Spektrum: ESCA-3 der Fa. Vacuum Generators (Mg- K_{α} -Strahlung, Vakuum ca. 10^{-7} Pa, Spektrenakkumulation über 50 Durchläufe).

*4-(2-Propenyl)-1,6-heptadien-4-ol (Triallylcarbinol) (3)*²⁷⁾: Zu 83 g (3.4 mol) Magnesiumspäne und 100 ml wasserfreiem Diethylether gibt man zunächst 1 g frisch destilliertes Allylbromid. Danach werden 396 g (3.3 mol) Allylbromid und 118 g (1.0 mol) Kohlensäure-diethylester in 900 ml wasserfreiem Diethylether unter Rühren so zugetropft, daß die – bei Bedarf gekühlte – Reaktionsmischung lebhaft siedet (Dauer 3–4 h). Nach weiteren 6 h Kochen unter Rückfluß läßt man ca. 12 h bei Raumtemp. stehen, trennt vom grauen Festkörper ab und hydrolysiert mit ca. 300 g Eis. Der Niederschlag wird mit ca. 1500 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gelöst und die Etherphase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 250 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden nacheinander mit je 200 ml gesättigter Natriumhydrogensulfid- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit 100 ml Eiswasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers im Rotationsverdampfer wird der Rückstand bei 12 Torr über eine 40-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Bei $73^{\circ}\text{C}/12$ Torr erhält man 120 g (79%) **3** als farblose Flüssigkeit (Lit.²⁷⁾ $68-70^{\circ}\text{C}/8$ Torr); $n_{\text{D}}^{20} = 1.4710$ (Lit.²⁷⁾ $n_{\text{D}}^{25} = 1.4685$). – IR (Film): 3460 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.86$ (s; 1H, OH), 2.23 (d, $^3J = 7.2$ Hz; 6H, CH_2), 5.00–5.18 (m; 6H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 5.67–6.08 (m; 3H, $-\text{CH}=\text{}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.5$ (t, $^1J = 127$ Hz; CH_2), 72.9 (s; COH), 118.4 (t, 1J ca. 156 Hz; $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 133.4 (d, 1J ca. 156 Hz; $-\text{CH}=\text{}$).

3-(2,2-Dimethoxyethyl)-1,1,5,5-tetramethoxy-3-pentanol (4)^{26,28,29)}: In eine Lösung von 65 g (0.42 mol) **3** in 1000 ml wasserfreiem Methanol wird bei -78°C so lange Ozon eingeleitet, bis die Lösung tiefblau ist. Nach Austreiben des überschüssigen Ozons mit trockenem Stickstoff wird auf -35°C erwärmt, und 93 g (1.50 mol) Dimethylsulfid werden zugegeben. Man läßt die Temp. allmählich auf -10°C ansteigen (Dauer ca. 12 h) und wartet, bis mit Kaliumiodid/Stärke keine Peroxide mehr nachweisbar sind. Nach Zugabe von 360 ml (3.28 mol) frisch destilliertem Orthoameisensäure-trimethylester und 4 ml einer konzentrierten Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Methanol wird 5 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich das Reaktionsgemisch von orange bis blauschwarz färbt. Nach Zugabe einer konzentrierten Lösung von Natriumhydroxid in Methanol bis zur schwach alkalischen Reaktion werden die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$; HCO_2CH_3 ; CH_3SCH_3 ; CH_3OH) zunächst bei Normaldruck und der überschüssige Orthoester bei 15 Torr abdestilliert. Das dunkelrote Rohprodukt wird mit 100 ml ca. 45°C warmer 2 N NaOH geschüttelt und sechsmal mit je 400 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit 100 ml Eiswasser gewaschen; das Waschwasser wird mit 200 ml Diethylether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten Etherextrakte mit Kaliumcarbonat wird der Ether im Rotationsverdampfer und das restliche Dimethylsulfoxid bei ca. 120°C Badtemp./ 10^{-2} Torr abdestilliert. Der Rückstand wird bei ca. 140°C Badtemp./ 10^{-4} Torr über eine verspiegelte 20-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf bei $95-99^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, der aus 22 g noch unreinem Acetal **4** besteht (ca. 70% **4** laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum), erhält man schließlich bei $100^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr 75 g (60%) **4** als ölige, farblose Flüssigkeit mit $n_{\text{D}}^{20} = 1.4438$ (Lit.²⁶⁾ Sdp. $137-141^{\circ}\text{C}/3$ Torr). Reines **4** verändert sich bei Raumtemp. an der Luft nicht; verunreinigtes **4** färbt sich dagegen schnell dunkelrot. – IR (Film): 3500 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (d, $^3J = 5.4$ Hz; 6H, CH_2), 3.34 (s; 18H, OCH_3), 3.98 (s; 1H, OH), 4.62 (t, $^3J = 5.4$ Hz; 3H, CH). Je nach thermischer Belastung bei der abschließenden

Destillation tritt bei 3.51 ppm gelegentlich ein zusätzliches Methoxyprotonen-Signal auf, das von Produkten herrührt, die durch Eliminierung von Wasser oder Methanol aus **4** gebildet werden. Badtemperaturen von mehr als 120 °C sind bei der Destillation zu vermeiden. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.2 (t, ¹J = 123 Hz; CH₂), 53.1 (q, ¹J = 142 Hz; OCH₃); 69.8 (s; COH), 102.6 (d, ¹J = 158 Hz; CH). – MS (EI, 70 eV): *m/e* = 75 (100%, (CH₃O)₂CH⁺), 73 (28), 58 (10), 32 (30, CH₃OH⁺), 31 (44, CH₂OH⁺), 29 (15).

C₁₃H₂₈O₇ (296.4) Ber. C 52.68 H 9.53 Gef. C 52.73 H 9.40

2,4,9-Trioxa-7-adamantanol (**5**)²⁶: 3.0 g (10 mmol) **4** und 0.20 g (1.3 mmol) Weinsäure werden in 100 ml Wasser 12 h bei 45 °C gerührt, wobei sich die Lösung braunrot färbt. Mit ca. 1 ml 2 N NaOH wird die Lösung schwach alkalisch gemacht und 7 Tage mit 300 ml Diethylether heißextrahiert. Nach Einengen der Etherlösung auf ca. 80 ml und Abkühlen auf –20 °C erhält man 1.0 g (63%) Rohprodukt als lange gelbe Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus ca. 80 ml Diethylether 0.60 g (38%) reines **5** ergeben. Nach Sublimation bei 100 °C Badtemp./15 Torr schmelzen die farblosen Kristalle bei ca. 230 °C (Zers.) (Lit.²⁶ 212 °C). – IR (KBr): 3200 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (s; 1 H, OH), 2.12–2.14 (m; 6 H, CH₂), 5.48 (m; 3 H, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.8 (CH₂), 63.6 (COH), 95.1 (CH).

C₇H₁₀O₄ (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 Gef. C 53.26 H 6.51

1-Phenyl-4-[2-(phenylamino)ethenyl]pyridinium-tetrafluorborat (**6**): 6.0 g (20 mmol) **4** und 6.0 g (65 mmol) Anilin in 80 ml Ethanol werden unter Rühren mit 1.3 g (10 mmol) Aniliniumhydrochlorid versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Ethanols im Rotationsverdampfer bei ca. 70 Torr tropft man das verbliebene rotbraune Öl in 200 ml einer mit 20 ml 32proz. Tetrafluoroborsäure angesäuerten 10proz. wäßrigen Natriumtetrafluorborat-Lösung und läßt 2 h im Kühlschrank stehen. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren des Niederschlages aus Ethanol erhält man 3.1 g (43%) **6** als (je nach Größe) hell- bis dunkelbraune nadelförmige Kristalle vom Schmp. 222 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.81 (d, ³J = 12.8 Hz; 1 H, 13-H), 7.0–8.5 (m; 14 H, Aromaten-H), 8.74 (d, ³J = 12.8 Hz; 1 H, 14-H), 10.63 (s; 1 H, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 99.1 (d; C-13), 116.2 (d; C-8 und C-12 oder C-16 und C-20), 118.6 (d; C-16 und C-20 oder C-8 und C-12), 123.3 (d; C-10 oder C-18), 123.6 (d; C-3 und C-5), 129.5 (d; C-9 und C-11 oder C-17 und C-19), 129.7 (d; C-18 oder C-10), 130.0 (d; C-17 und C-19 oder C-9 und C-11), 140.1 (s; C-7 oder C-15), 140.7 (d; C-2 und C-6), 142.1 (s; C-15 oder C-7), 144.5 (d; C-14), 155.6 (s; C-4). – MS (FD): *m/e* = 274 (3%, M⁺ + 1 – BF₄⁻), 273 (27, M⁺ – BF₄⁻), 272 (100, M⁺ – 1 – BF₄⁻), 271 (13, M⁺ – 2 – BF₄⁻). – UV/Vis (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 444 nm (4.84).

C₁₉H₁₇BF₄N₂ (360.2) Ber. C 63.36 H 4.76 N 7.77 Gef. C 63.67 H 4.63 N 7.75

4-(2,2-Dimethoxyethyl)-1,7-bis(1,3,3-trimethyl-2-indoliny)heptamethinium-tetrafluorborat (**9**): 6.0 g (20 mmol) **4**, 3.5 g (20 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**7**) und 5.2 g (20 mmol) 1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluorborat (**8**) in 30 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid werden unter Stickstoff 4 h bei 80 °C gerührt. Die tiefgrüne Reaktionsmischung wird noch heiß in ca. 200 ml 10proz. wäßrige Natriumtetrafluorborat-Lösung getropft, der Niederschlag abfiltriert, mit 400 ml Wasser gut gewaschen und in ca. 100 ml Dichlormethan wieder aufgelöst. Nach Abtrennen einer eventuell noch vorhandenen wäßrigen Phase wird die Dichlormethanlösung in das doppelte Volumen an Diethylether eingerührt. Der Niederschlag wird nach 1 h abfiltriert, in ca. 100 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit dem vierfachen Volumen an Diethylether überschichtet. Nach zweitägigem Stehenlassen wird die Mutterlauge dekantiert und der verbliebene Kristallbrei mit 50 ml Dichlormethan/Petrolether (40–60 °C) (1:4) gewaschen. Man erhält 4.9 g eines Kristallgemisches aus **9** (grüne Kristalle) und **10** (rote Kristalle), das durch rasches Umfällen (Lösen in Dichlormethan und Ausfällen mit Diethylether) oder durch Trocknen bei

50°C/15 Torr und mechanisches Zerkleinern in eine feinpulvrige Form gebracht wird, die durch fraktionierte Heißextraktion getrennt wird.

Das Gemisch aus **9** und **10** wird mit 60 ml Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:5) heißextrahiert, bis die aus der Extraktionshülse abtropfende Lösung rein grün und nicht mehr bläulich ist (ca. 6 h). Der Extrakt, der stark verunreinigtes **9** enthält, wird verworfen. Der Rückstand in der Extraktionshülse wird nun erneut mit 60 ml Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:3) heißextrahiert. Nimmt die Extraktionslösung eine blauviolette Farbe an, wird das bis dahin ausgefallene feinkristalline grüne Produkt abfiltriert und wieder in die Extraktionshülse gegeben. Die Heißextraktion wird mit weiteren 60 ml Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:3) fortgesetzt, bis die rücktropfende Lösung nahezu farblos ist. Falls die Extraktionslösung wieder eine blauviolette Farbe annimmt, muß das Extraktionsmittel, wie vorstehend beschrieben, erneut gewechselt werden (evtl. mehrmals). Nach Erkalten der Extraktionslösung wird der feinkristalline grüne Niederschlag (**9**) abfiltriert und durch ca. 12 h Rühren einer Suspension von **9** in Benzol von Spuren von **10** befreit (dünnschichtchromatographische Reinheitskontrolle auf Kieselgel-Karten mit *n*-Butanol/Chloroform (2:1) als Laufmittel). Nach Abfiltrieren und Trocknen bei 80°C/10⁻² Torr erhält man 3.1 g (26%) **9**.

Das in der Extraktionshülse verbliebene **10** wird mit 40 ml Chloroform heißextrahiert. Nach Einrühren der Extraktionslösung in 100 ml Diethylether, Abfiltrieren und Trocknen bei 80°C/10⁻² Torr erhält man als Nebenprodukt 0.70 g (5%) **10** als metallisch glänzendes, feinkristallines, rotviolettes Pulver.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **9** erhält man durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung von 100 mg **9** in 4 ml Dichlormethan mit ca. 10 ml Benzol und längerem Stehenlassen: quaderförmige monokline goldgrüne Kristalle vom Schmp. 195–197°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.74 (s; 12H, 15/16-H), 3.17 (d, ³J = 4.9 Hz; 2H, 17-H), 3.43 (s; 6H, 19/20-H), 3.70 (s; 6H, 14-H), 4.57 (t, ³J = 4.9 Hz; 1H, 18-H), 6.40 (d, ³J = 13.4 Hz; 2H, 10-H), 6.61 (d, ³J = 13.3 Hz; 2H, 12-H), 7.60–7.23 (m; 8H, Aromaten-H), 8.14 (dd, ³J = 13.3 und 13.4 Hz; 2H, 11-H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 27.1 (C-15/16), 31.0 (C-14), 33.7 (C-17), 48.4 (C-1), 53.4 (C-19/20), 104.5 (C-10 oder C-18), 104.7 (C-18 oder C-10), 110.7 (C-4), 122.1 (C-7), 124.4 (C-6), 127.0 (C-12), 128.3 (C-5), 140.7 (C-8), 142.9 (C-9), 144.5 (C-11), 157.2 (C-13), 171.3 (C-2). – MS (FD): *m/e* = 585 (86%, M⁺ + 1), 584 (100, M⁺), 498 (74, M⁺ – ¹⁰BF₄⁻), 497 (99, M⁺ – ¹¹BF₄⁻), 174 (13), 58 (14). – UV/Vis: λ_{max} (lg ε) = 765 nm (5.37) in Methanol; 788 nm (5.37) in Chloroform; 800 nm (gesättigte Lösung) in Benzol.

C₃₃H₄₁BF₄N₂O₂ (584.5) Ber. C 67.81 H 7.07 N 4.79 Gef. C 67.69 H 7.01 N 4.73

1,7,10-Tris(1,3,3-trimethyl-2-indolyl)-[3.3.3]decamethinium-tetrafluoroborat (**10**)

a) Aus **4**, **7** und **8**: 3.0 g (10 mmol) **4**, 3.5 g (20 mmol) **7**, 3.0 g (11 mmol) **8** und 1.0 g (17 mmol) Eisessig in 20 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid werden unter Stickstoff 3.5 h bei 85°C gerührt. Die tiefgrüne Reaktionsmischung wird noch heiß in ca. 200 ml 10proz. wäßrige Natriumtetrafluoroborat-Lösung getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 200 ml Wasser gewaschen und in ca. 50 ml Dichlormethan wieder aufgelöst. Nach Abtrennen von etwas wäßriger Phase wird die Dichlormethanlösung in das dreifache Volumen Diethylether eingerührt. Nach 1 h wird der Niederschlag abfiltriert, wieder in ca. 50 ml Dichlormethan gelöst und erneut mit dem dreifachen Volumen Diethylether ausgefällt. Eine Lösung des Rohproduktes in 100 ml Dichlormethan wird mit 200 ml Diethylether überschichtet und 2 d stehengelassen. Nach Dekantieren der Mutterlauge wird das verbliebene Kristallgemisch mit 50 ml Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:4) gewaschen. Man erhält 3.0 g eines Kristallgemisches aus **10** (rote Kristalle) und **9** (grüne Kristalle), das durch Umfällen mit Dichlormethan/Diethylether oder Trocknen bei 50°C/15 Torr und mechanisches Zerkleinern in eine feinpulvrige Form gebracht wird, die durch fraktionierte Heißextraktion mit 60 ml-Portionen Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (zunächst 1:5, dann

1 : 3), wie bei der Darstellung von **9** beschrieben, getrennt wird. Aus der erkalteten letzten Extraktionslösung können als Nebenprodukt 1.1 g (18%) **9** als grünes, feinkristallines Pulver isoliert werden, das durch ca. 12 h Rühren einer Suspension von **9** in Benzol von letzten Spuren an **10** befreit wird.

Das [3.3.3]Decamethincyanin **10** befindet sich nach den mehrmaligen Heißextraktionen in der Extraktionshülse, aus der es nun mit ca. 40 ml Chloroform heißextrahiert wird. Nach Einrühren der Chloroformlösung in das doppelte Volumen Diethylether, Abfiltrieren und 24 h Trocknen bei 80°C/10⁻² Torr erhält man 1.5 g (22%) **10** als metallisch glänzende, rotviolette feine Kristalle vom Schmp. 192–194°C (Zers.).

Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle von **10** erhält man durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung von 100 mg **10** in 5 ml Dichlormethan mit 15 ml Diethylether und Stehenlassen. Innerhalb einer Woche entstehen glänzende, rotviolette, oktaedrische oder nadelförmige Kristalle (bis zu 3 mm Länge), die noch ca. 1.9 mol Dichlormethan pro mol **10** als Kristall-Lösungsmittel enthalten und bei 191–193°C (Zers.) schmelzen.

b) Aus **9** und **7**: 0.58 g (1.0 mmol) **9**, 0.17 g (1.0 mmol) **7** und 0.10 g (1.7 mmol) Eisessig in 5 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid werden unter Stickstoff 3 h bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird noch heiß in 30 ml 10proz. wäßrige Natriumtetrafluorborat-Lösung getropft und der Niederschlag wie bei a) beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 0.21 g (30%) kristallines **10**, das die gleichen Eigenschaften wie der nach a) gewonnene Farbstoff besitzt.

Die Umsetzung von **9** ist unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht vollständig. Wird die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz von **9** fortgesetzt, so beträgt bei gleicher Aufarbeitung die Ausbeute an **10** nur ca. 70 mg (10%), da sich gebildetes **10** bei 90°C in Lösung bereits wieder allmählich zersetzt. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.69 (s; 18H, 15/16-H), 3.53 (s; 9H, 14-H), 6.23 (d, ³J = 12.7 Hz; 3H, 10-H), 6.95 (d, ³J = 13.7 Hz; 3H, 12-H), 7.1–7.5 (m; 12H, Aromaten-H), 8.14 (dd, ³J = 12.7 und 13.7 Hz; 3H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.6 (q; C-15/16), 30.7 (q; C-14), 47.8 (s; C-1), 101.0 (d; C-10), 108.7 (d; C-4), 120.3 (d; C-12), 121.9 (d; C-7), 122.9 (d; C-6), 128.3 (d; C-5), 140.0 (s; C-8), 141.3 (d; C-11), 143.7 (s; C-9), 159.2 (s; C-13), 167.8 (s; C-2). – MS (FD): m/e = 695 (4%, M⁺ + 2), 693 (14, M⁺), 607 (31, M⁺ + 1 – BF₄⁻), 606 (100, M⁺ – BF₄⁻), 357 (5), 174 (4). – UV/Vis: λ_{max} (lg ε) = 755 nm (5.20) in Methanol; 790 nm (5.22) in Chloroform; 820 (5.16), 745 (4.83) und 700 nm (4.88) in Benzol.

C₄₃H₄₈BF₄N₃ (693.7) Ber. C 74.45 H 6.98 N 6.06 Gef. C 74.28 H 6.90 N 5.91

Röntgenstrukturbestimmung von [C₃₃H₄₁N₂O₂]BF₄ (9***)**: Die röntgenographische Vermessung eines Kristalls von ca. 0.5 mm Durchmesser ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe P2₁/a, a = 1182.1 (6) pm, b = 2106.6 (10) pm, c = 1267.0 (6) pm, β = 90.95 (4)°, V = 3156.2 · 10⁶ pm³, Z = 4, D_x = 1.230 g · cm⁻³. Von 3877 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 911 unter der Beobachtungsgrenze von F_{min} = σ(F). Die Lagen der Nicht-H-Atome wurden mit dem MULTAN-Programm⁴¹⁾ bestimmt (R isotrop = 0.163). Danach wurden die Lagen der H-Atome unter Annahme idealer Winkel und von C–H = 100 pm berechnet und in einer Differenz-Fourier-Synthese überprüft. Wegen der hohen Temperaturschwingungen des BF₄⁻Anions wurde ein F-Atom in 143 pm Abstand sphärisch um das zentrale B-Atom verschmiert, und die vier F-Lagen wurden nur mit je 3/4 F besetzt. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden auch die Lagen der H-Atome variiert (anisotrope Temperaturfaktoren außer für H). Der endgültige R-Wert beträgt 0.064 für die 2966 beobachteten Reflexe (R_w = 0.069 für individuelle Gewichte). Von den 911 unbeobachteten Reflexen wurden dabei 134 größer als F_{min} berechnet. In Tab. 2 sind die endgültigen

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50306, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten von $[C_{33}H_{41}N_2O_2]BF_4$ (9) ohne H-Atome (diese befinden sich an den berechneten Stellen wie in Abb. 1 a angegeben). $\bar{\sigma}$ ist die gemittelte absolute Standardabweichung der Koordinaten in 10^{-1} pm, $\bar{B} = 1/3 \cdot (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ in Å^2 , $\sigma(B) = 0.1 - 0.4 \text{ Å}^2$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}	Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}
C1	.0475	.1933	.0881	3	4.3	C1'	.5693	.0818	.7687	3	4.3
C2	.1517	.1574	.0504	3	3.9	C2'	.6375	.0657	.6710	3	4.0
N3	.1395	.1486	-.0561	3	4.5	N3'	.7403	.0455	.7031	2	4.2
C4	-.0077	.1691	-.1963	4	5.1	C4'	.8451	.0289	.8748	4	4.8
C5	-.1143	.1951	-.2136	4	6.0	C5'	.8349	.0338	.9829	4	5.6
C6	-.1728	.2222	-.1327	4	6.4	C6'	.7358	.0552	1.0276	4	6.0
C7	-.1281	.2242	-.0316	4	5.7	C7'	.6438	.0718	.9643	4	5.3
C8	-.0214	.1988	-.0127	3	4.4	C8'	.6522	.0673	.8561	3	4.3
C9	.0357	.1720	-.0947	3	4.1	C9'	.7523	.0456	.8143	3	3.9
C10	.2444	.1370	.1059	3	4.6	C10'	.6061	.0706	.5653	3	4.5
C11	.2604	.1414	.2162	3	4.7	C11'	.5019	.0918	.5283	3	4.6
C12	.3545	.1199	.2697	3	4.9	C12'	.4737	.0977	.4215	3	4.8
C13	.3710	.1191	.3804	3	4.5						
C14	.2225	.1174	-.1226	4	5.4	C14'	.8323	.0254	.6341	4	5.6
C15	-.0186	.1568	.1728	4	6.5	C15'	.5363	.1527	.7711	4	5.5
C16	.0817	.2596	.1284	4	6.3	C16'	.4640	.0392	.7780	4	5.3
C17	.2775	.1399	.4524	3	4.9						
C18	.2874	.2088	.4852	4	6.1	B	.1494	-.0130	.6692	5	5.7
O19	.2645	.2453	.3967	3	6.9	F1	.0995	-.0046	.7652	3	5.4
C20	.2869	.3121	.4113	6	9.9	F2	.0815	-.0515	.6073	3	5.8
O21	.2132	.2250	.5692	3	8.1	F3	.2497	-.0445	.6891	4	11.0
C22	.0966	.2183	.5428	6	10.0	F4	.1657	.0434	.6279	5	14.5

Tab. 3. Atomabstände (in pm), Bindungswinkel (in $^\circ$) und einige Torsionswinkel (in $^\circ$) in 9. Für die C-Atome sind nur die Atomnummern wie in Abb. 1 a und Tab. 2 angegeben. Die zweiten Werte sind entsprechend den Schwingungsellipsoiden längenkorrigiert (riding model). $\sigma = 0.4 - 0.6$ pm. Die fehlenden Bindungswinkel sind in Abb. 1 b eingetragen

Atomabstände

1-2	153.0	153.5	1'-2'	152.8	153.3	13-17	151.1	151.5
1-8	150.9	151.0	1'-8'	149.9	150.1	17-18	151.3	152.2
1-15	154.3	156.8	1'-15'	154.2	155.6	18-019	138.4	139.4
1-16	153.8	155.8	1'-16'	154.2	155.3	019-20	144.4	148.0
2-N3	136.8	137.5	2'-N3'	134.4	134.6	18-021	143.2	145.2
2-10	136.2	137.1	2'-10'	138.9	139.7	021-22	142.0	144.9
N3-9	140.3	140.9	N3'-9'	141.4	141.6			
N3-14	146.0	147.2	N3'-14'	147.0	148.6	B-F1	137.2	137.2
4-9	138.0	138.9	4'-9'	137.4	138.5	B-F2	137.8	138.5
4-5	138.8	139.6	4'-5'	138.1	139.2	B-F3	137.8	144.6
5-6	137.2	137.6	5'-6'	138.6	139.2	B-F4	131.4	144.6
6-7	138.0	138.7	6'-7'	138.5	139.0			
7-8	138.7	140.2	7'-8'	138.1	139.5			
8-9	137.0	137.5	8'-9'	138.2	138.7			
10-11	141.2	141.3	10'-11'	138.5	138.5			
11-12	137.1	137.4	11'-12'	139.5	139.7			
12-13	141.4	141.8	12'-13'	138.8	139.1			

Einige

Bindungswinkel

F1-B-F2	109.0(4) $^\circ$
F1-B-F3	106.4(4)
F1-B-F4	107.8(4)
F2-B-F3	108.1(4)
F2-B-F4	113.1(4)
F3-B-F4	112.2(5)

Einige

Torsionswinkel

N3-2-10-11	-176.4	11-12-13-17	3.5
2-10-11-12	179.5	11'-12'-13-17	1.1
10-11-12-13	-175.2	12'-13-17-18	86.0
11-12-13-12'	-177.8	13-17-18-19	69.4
12-13-12'-11'	-177.7	13-17-18-21	-168.2
13-12'-11'-10'	-179.5	17-18-19-20	-171.3
12'-11'-10'-2'	178.4	17-18-21-22	-62.6
11'-10'-2'-N3'	-179.1		

Tab. 4. Atomkoordinaten von $[C_{43}H_{48}N_3]BF_4 \cdot 1.9 CH_2Cl_2$ (**10**) ohne H-Atome. $\sigma(x) \cong \sigma(y) \cong \sigma(z)$, $\bar{B} = 1/3 \cdot (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ in Å^2 , $\sigma(B) = 0.2 - 0.4 \text{ Å}^2$ bzw. $0.4 - 2.0 \text{ Å}^2$ für die fehlgeordneten Atome der rechten Tabellenhälfte. m gibt die Besetzungsdichte für diese Atome an

Atom	x	y	z	\bar{B}	Atom	x	y	z	m	\bar{B}
C1	-.1839(3)	.0223	.2783	5.7	B	.6750(9)	=x	=x	.33	11.0
C2	-.1061(2)	-.0266	.2908	4.6	F1a	.6311(11)	=x	=x	.16	7.8
N3	-.1190(2)	-.0779	.3530	6.2	F2a	.7498(7)	.6347	.6652	.48	15.0
C4	-.2342(4)	-.1152	.4446	8.0	F1b	.7196(16)	=x	=x	.09	5.9
C5	-.3146(4)	-.1013	.4603	9.1	F2b	.6016(17)	.7355	.6662	.27	21.0
C6	-.3573(4)	-.0460	.4174	9.6						
C7	-.3208(3)	-.0011	.3556	7.8	C17	.2352(33)	.2391	.2777	.33	13.7
C8	-.2396(3)	-.0145	.3394	6.0	C18	.3088(4)	.3000	.2464	.33	10.6
C9	-.1991(3)	-.0720	.3828	5.9	C119	.1890(18)	.1922	.1968	.33	14.5
C10	-.0355(2)	-.0224	.2500	4.8						
C11	-.0181(2)	.0286	.1834	4.5	C20	.4246(21)	.4120	.3964	.24	9.6
C12	.0526(2)	.0259	.1420	4.4	C121	.3495(4)	.4459	.4685	.32	11.6
C13	.0737(5)	=x	=x	3.9	C122	.3817(8)	.4978	.4554	.15	10.8
C14	-.0596(4)	-.1332	.3848	9.3	C123	.5136(22)	.4410	.4285	.10	10.6
C15	-.2171(3)	.0145	.1931	7.9	C124	.5080(18)	.3911	.4326	.05	7.9
C16	-.1695(4)	.1121	.2996	8.6	C25	.4809(39)	=x	=x	.05	7.9

Tab. 5. Abmessungen des fehlgeordneten BF_4 -Anions und der CH_2Cl_2 -Solvatmoleküle in **10** ($\sigma = 1 - 4 \text{ pm}$ bzw. $0.8 - 3.2^\circ$)

Abstände		Winkel	
B-F1a	126 pm	F1a-B-F2a	99.7°
B-F2a	142	F2a-B-F2a'	117.3
B-F1b	128	F1b-B-F2b	96.8
B-F2b	158	F2b-B-F2b'	118.3
C17-C118	167	C118-C17-C119	110.8
C17-C119	173		
C20-C121	182	C121-C20-C121'	100.7
C20-C121'	151	C122-C20-C121'	115.0
C20-C122	187	C121-C20-C123	108.2
C20-C123	164		
C25-C122	172	C122-C25-C124	105.8
C25-C124	175		
C20...C25	204		

Atomparameter für **9** aufgeführt (ohne H-Atome) und in Tab. 3 einige Atomabstände in **9** (vgl. auch Abb. 1).

*Röntgenstrukturbestimmung von $[C_{43}H_{48}N_3]BF_4 \cdot ca. 1.9 CH_2Cl_2$ (**10**)*:* Die röntgenographische Vermessung eines Kristalls von ca. 0.4 mm Durchmesser ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_13$, $a = 1658.0(8) \text{ pm}$, $V = 4557.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $D_m = 1.245(5) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_x = 1.246$ (für 1.9 mol CH_2Cl_2) bzw. $1.258 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (für 2.0 mol CH_2Cl_2). Von 1333 gemessenen, unabhängigen Reflexen lagen 279 unter der Beobachtungsgrenze. Aus dem MULTAN-Programm⁴¹) folgte die Lage des Kations und die Hauptlage des BF_4 -Anions (F-1a, F-2a), beide auf dreizähligen Achsen liegend ($R_{\text{isotrop}} = 0.248$). Das zu große Volumen [Erwartungswert = $(46 + 5) \cdot 4 \cdot 18 = 3672 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$] und der zu kleine D_x -Wert ($1.011 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) für einen solvatfreien Kristall sprachen für den Einbau von Molekülen des Lösungsmittels (Dichlormethan). Aus einer Differenz-Fourier-Analyse folgte, daß diese Solvatmoleküle ebenfalls in der Nähe der dreizähligen

* Siehe Fußnote S. 1996.

Achsen liegen, wobei die Gruppe C-17/Cl-18/Cl-19 eine von drei möglichen Lagen einnimmt mit Cl-19 fast auf der Symmetrieachse. Das zweite CH_2Cl_2 -Molekül fehlt in ca. 10% aller Fälle und ist noch stärker fehlgeordnet mit 4×3 möglichen Cl-Lagen (Cl-21 bis 24) und zwei C-Lagen (C-20, C-25), die fast auf den dreizähligen Achsen liegen. Auch das BF_4 -Anion kann zwei mögliche Lagen einnehmen. Wie für 9 angegeben, wurde 1/4 der Fluoratomare kugelförmig um die Lage des B-Atoms verschmiert (daher ergibt sich für die Besetzung von F-2a und F-2b nur 0.75 anstatt 1.0).

Mit diesem Modell der Fehlordnung für 1.9 mol CH_2Cl_2 und für BF_4 und mit den berechneten H-Lagen (ohne Verfeinerung) konnte die Struktur anisotrop (H isotrop) bis auf $R = 0.066$ für die 1054 beobachteten Reflexe verfeinert werden ($R_w = 0.072$). 86 der 279 unbeobachteten Reflexe wurden dabei größer als $F_{\min} = \sigma(F)$ berechnet. Die endgültigen Atomparameter sind in den Tab. 4 und 5 aufgeführt, die sich daraus ergebenden Abmessungen des Decamethinium-Ions in Abb. 2b.

- 1) XXXVI. Mitteil.: C. Reichardt und K.-Y. Yun, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3163 (1982).
- 2) Aus der Dissertation W. Mrosek, Univ. Marburg 1977.
- 3) Aus der Diplomarbeit D. Plaas, Univ. Marburg 1982.
- 4) E. Verguin, Franz. Pat. 40635 (8. April 1859); vgl. hierzu W. V. Farrar, *Synthetic Dyes before 1860*, *Endeavour* **23**, 149 (1974).
- 5) Neuere Übersichten über Triphenylmethan-Farbstoffe: ^{5a)} J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, S. 250ff., Academic Press, London 1976. – ^{5b)} J. Fabian und H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, S. 137ff., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- 6) Vinylogie- und Phenyllogie-Prinzip sind Spezialfälle eines allgemeinen *Methinylogie-Prinzips*. Methinyloge Verbindungen $\text{D}-[\text{CH}]_n-\text{A}$ sind nur mit geradzähligen n auch vinyloge bzw. phenyloge Verbindungen. Zum Vinylogie-Prinzip vgl. ^{6a)} R. C. Fuson, *Chem. Rev.* **16**, 1 (1935). – ^{6b)} S. Krishnamurthy, *J. Chem. Educ.* **59**, 543 (1982).
- 7) Zur Y-Konjugation des Guanidinium-Ions und analoger Verbindungen vgl. P. Gund, *J. Chem. Educ.* **49**, 100 (1972).
- 8) Neuere Übersichten über Polymethinfarbstoffe: ^{8a)} R. Raue und O. Riester, *Methinfarbstoffe*, in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 635ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978. – ^{8b)} D. M. Sturmer, *Syntheses and Properties of Cyanines and Related Dyes*, in A. Weissberger und E. C. Taylor, *Special Topics in Heterocyclic Chemistry*, S. 441ff., Wiley, New York 1980. – ^{8c)} Vgl. Lit. ^{5b)}, S. 162ff.
- 9) Z. Arnold und J. Zemlička, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 1318 (1960); Z. Arnold, ebenda **26**, 3051 (1961); **30**, 2125 (1965).
- 10) C. Jutz und H. Amschler, *Chem. Ber.* **97**, 3331 (1964).
- 11) C. Jutz und E. Müller, *Angew. Chem.* **78**, 747 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 724 (1966).
- 12) W. Bauer und U. Müller-Westerhoff, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1021.
- 13) Zur Nomenklatur trinuclearer Polymethinfarbstoffe vom Cyanin-Typ 2 vgl. Lit. ²³⁾ (insbesondere S. 1832).
- 14) *IG Farbenindustrie AG*, Frankfurt (Main), Brit. Pat. 373 160 (17. Mai 1932) [*Chem. Zentralbl.* **103**, II 1 1527 (1932)].
- 15) T. Ogata und K. Tamura, *Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokyo)* **13**, 475, 491 (1934).
- 16) *Eastman Kodak Co.*, Rochester (Erf. L. G. S. Brooker und F. L. White), US-Pat. 2282115 (5. Mai 1942) [*Chem. Abstr.* **36**, 5718 (1942)].
- 17) J. D. Kendall und J. R. Majer, Brit. Pat. 549201 bis 204 (1942) [*Chem. Abstr.* **38**, 648, 1178, 1378 (1944)].
- 18) *Imperial Chemical Industries Ltd.* (Erf. D. W. Stammers), Brit. Pat. 589964 (4. Juli 1947) [*Chem. Abstr.* **41**, 7288 (1947)]; Brit. Pat. 589965 (4. Juli 1947) [*Chem. Abstr.* **42**, 380 (1948)].
- 19) A. E. van Dormael, *Chim. Ind. (Paris)* **63**, 478 (1950) [*Chem. Abstr.* **47**, 6285 (1953)]; *Ind. Chim. Belge* **20**, 658 (1955) [*Chem. Abstr.* **50**, 6981 (1956)].
- 20) G. E. Ficken und D. J. Fry, *Ind. Chim. Belge* **32**, 1 (1967) [*Chem. Abstr.* **70**, 79136a (1969)].
- 21) E. Fanghänel und A. M. Richter, *J. Prakt. Chem.* **321**, 827 (1979); *Dtsch. Pat. (DDR)* 143 085 (30. Juli 1980) [*Chem. Abstr.* **95**, 26611m (1981)].

- 22) Ciba-Geigy AG (Erf. R. Steiger und J. F. Reber), Eur. Pat. 22753 (21. Jan. 1981) [Chem. Abstr. **94**, 210309z (1981)].
- 23) C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. **105**, 1815 (1972).
- 24) F. Bär und H. Oehling, Org. Magn. Reson. **6**, 421 (1974).
- 25) W. Grahn, Tetrahedron **32**, 1931 (1976).
- 26) H. Stetter und M. Dohr, Chem. Ber. **86**, 588 (1953).
- 27) M. P. Dreyfuss, J. Org. Chem. **28**, 3269 (1963).
- 28) F. Frickel, Synthesis **1974**, 507.
- 29) C. Lick und K. Schank, Chem. Ber. **111**, 2461 (1978).
- 30) J. Becher, Synthesis **1980**, 589.
- 31) W. Grahn und C. Reichardt, Tetrahedron **32**, 125 (1976); W. Grahn, W. Mrosek und C. Reichardt, Chem. Ber. **110**, 1674 (1977).
- 32) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, S. 189ff., Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- 33) R. Allmann und D. Kucharczyk, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 34) C. K. Johnson, ORTEP – A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge/USA 1971.
- 35) S. Dähne und S. Kulpe, Structural principles of unsaturated organic compounds. With special reference to X-ray analyses of coloured substances, Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Techn. **1977**, S. 1 – 128 [Chem. Abstr. **88**, 189321 m (1978)].
- 36) R. Allmann in A. L. Rheingold (ed.), Homoatomic Rings, Chains, and Macromolecules, S. 30, Tab. 3, Elsevier, Amsterdam 1977.
- 37) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren und B. Lindberg, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis – Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist und Wiksells, Stockholm 1967.
- 38) K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne und Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York 1971.
- 39) J. Knecht, H. Klaus und W. Grahn, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 684 (1977).
- 40) C. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. **715**, 74 (1968).
- 41) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).

[267/82]