

# Eine verbesserte Methode zur Herstellung von 1,3,3-Trialkyl-2-alkyldenindolinen

Christian Reichardt\* und Horst-Detlef Engel<sup>1)</sup>

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

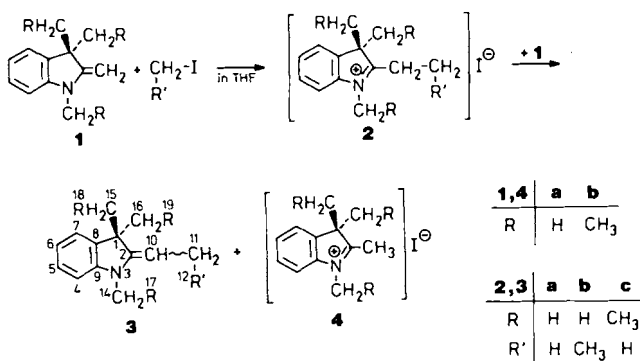
Eingegangen am 2. Dezember 1987

## An Improved Method for the Synthesis of 1,3,3-Trialkyl-2-alkyldenindolines

Alkylation of 1,3,3-trialkyl-2-methyleneindolines **1a, b** with iodomethane and iodoethane, respectively, under optimized reaction conditions in tetrahydrofuran provides 1,3,3-trialkyl-2-alkyldenindolines **3a–c** as mixtures of (*E*)/(*Z*) isomers (yield ca. 40–50%), which can be converted into the corresponding tetrafluoroborates **5a, b**. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra of **3a–c** and **5a, b** are reported.

2-Alkylsubstituierte Carbimaniumsalze des Indolins und deren konjugate Methylenbasen (wie z. B. die Fischer-Base **1a**) sind wichtige, auch technisch genutzte Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Polymethinfarbstoffen der Indocyaninreihe<sup>2)</sup>. Außer ihrer Bedeutung als optische Sensibilisatoren sind solche Polymethinfarbstoffe ideale Verbindungen für das Studium des Zusammenhanges zwischen Struktur und Farbe. Für die Synthese neuartiger chiraler und kettensubstituierter, nicht mehr *all-trans*-konfigurierter Trimethincyaninfarbstoffe<sup>3)</sup> benötigten wir 2-alkyldensubstituierte Indoline **3** und ihre korrespondierenden Quartärsalze **5** in größeren Mengen und hoher Reinheit. Einige dieser Verbindungen sind zwar literaturbekannt (**3a**<sup>4,5)</sup>, **3c**<sup>6)</sup>), jedoch schlecht (keine Ausbeuteangaben) und offensichtlich nicht sehr rein zugänglich, außerdem ungenügend charakterisiert (meist nur als Pikrate). Wir beschreiben hier einen einfachen Weg zu **3** und **5**<sup>1)</sup>.

Alkylierung der Methylenbasen **1** mit Iodmethan bzw. Iodethan führt zu einem Gemisch aus gewünschtem 2-Alkyldenindolin **3** und Quartärsalz **4**.

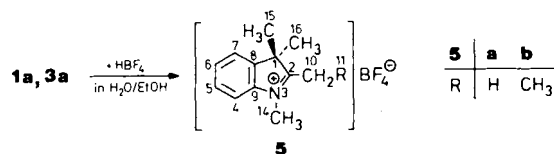


Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel kristallisieren die Quartärsalze **4** während der Reaktion aus und können so leicht abgetrennt werden. Die zunächst entstehenden, nicht isolierbaren Quartärsalze **2** werden gleich nach ihrer Bildung von noch vorhandener Methylenbase **1** zu **3** deprotoniert, da die Verbindungen **1** basischer als **3** sind. Nur eine Hälfte der Methylenbase **1** wird also alkyliert, die andere Hälfte geht durch Protonierung zu **4** ver-

loren. Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu **3** zu erreichen, müssen Methylenbase **1** und Iodalkan deshalb im Molverhältnis 2:1 eingesetzt werden.

Die 2-Alkyldenindoline **3** werden durch Iodalkane an C-10 leicht zu 10,10-dialkylsubstituierten Methylenbasen<sup>7,11)</sup> weiter alkyliert. Um diese unerwünschte Folgereaktion zu verhindern, wurden die Reaktionsbedingungen sorgfältig optimiert. Reaktionszeiten von 7–21 Tagen bei Temperaturen von 22–70°C führen in Ausbeuten von ca. 40–50% zu den destillierbaren, als (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch vorliegenden Methylenbasen **3a–c** in Form farbloser Öle, die sich an der Luft rasch rot färben.

Mit Tetrafluoroborsäure lassen sich die 2-Alkyldenindoline **1a** bzw. **3a** leicht in die gut kristallisierenden Tetrafluoroborate **5a, b** überführen<sup>8)</sup>.



Die Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **3** und **5** (Einzelheiten im experimentellen Teil) erfolgte auch durch Vergleich mit den NMR-Spektren bereits früher von uns hergestellter Indolin-Derivate<sup>9–12)</sup>. Die Numerierung der C-Atome im Formelbild von **3** und **5** wurde so gewählt, daß sie mit der Numerierung der daraus hergestellten Polymethinfarbstoffe übereinstimmt. Sie entspricht daher nicht den üblichen Nomenklaturregeln; vgl. hierzu Lit.<sup>9,11)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 127) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert). — Elementaranalysen: Analytik-Service Labor des Fachbereichs Chemie, Univ. Marburg, und Mikroanalytisches Laboratorium Malissa-Reuter, Elbach. — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: JNM FX 100 (Fa. Jeol) bei 99.55 (<sup>1</sup>H) und 25.05 MHz (<sup>13</sup>C) sowie Bruker WH-400 bei 400.1 MHz (<sup>1</sup>H). Als interner Standard dienen Tetramethylsilan (δ = 0) oder die Lösungsmittelsignale von [D<sub>6</sub>]DMSO (<sup>1</sup>H: δ = 2.49; <sup>13</sup>C: δ = 39.5). Die <sup>13</sup>C-Signalzuordnung erfolgte mittels <sup>1</sup>H-gekoppelter Spektren und durch Vergleich mit den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren anderer 2-Alkyldenindoline und Alkyldoleniniumsalze<sup>9–12)</sup>. — Massenspektren: MAT 711 (Fa. Varian) im Feldionisationsverfahren (FI). — Fraktionierende Destillation: Mikro-Drehbandkolonne (Fa. Fritz) mit 75 cm Kolonnenlänge und elektronischem Vakuum-Konstanthalter VKH (Fa. Fischer).

2-Ethyliden-1,3,3-trimethylindolin (**3a**)<sup>4,5)</sup>: 43.3 g (250 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**1a**) und 14.2 g (100

mmol) Iodmethan in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 21 d bei ca. 22°C gerührt. Durch Probenahme kann der Umsatz <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Der farblose Niederschlag (**4a**) wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und verworfen. Waschlöslichkeit und Filtrat werden vereinigt, und die Lösungsmittel werden bei 30°C im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbleibende dunkle Öl wird über eine Mikro-Drehbandkolonne mit Vakuum-Konstanthalter bei 3 Torr sorgfältig fraktionierend destilliert: Vorlauf 86–107°C/3 Torr; Hauptfraktion 107–108°C/3 Torr. Man erhält 7.8 g (41%) **3a** als farbloses Öl, das sich an der Luft rötlich färbt und das gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einem (E)/(Z)-Isomerengemisch im Verhältnis von ca. 10:1 besteht. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100 MHz): δ des (E)-Isomeren = 1.51 (s; 6H, 15,16-H), 1.88 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz; 3H, 11-H), 2.90 (s; 3H, 14-H), 4.29 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 1H, 10-H), ca. 6.3–7.2 (m; 4H, Aromaten-H). — δ des (Z)-Isomeren = 1.25 (s; 6H, 15,16-H), 1.91 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz; 3H, 11-H), 3.33 (s; 3H, 14-H), 4.18 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz; 1H, 10-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ des (E)-Isomeren = 11.7 (dq, <sup>1</sup>J = 125.7 Hz und <sup>2</sup>J = 1.8 Hz; C-11), 27.2 (qm, <sup>1</sup>J = 127.0 Hz; C-15,16), 28.8 (q, <sup>1</sup>J = 136.1 Hz; C-14), 44.0 (m; C-1), 87.8 (dq, <sup>1</sup>J = 150.1 Hz und <sup>2</sup>J = 6.7 Hz; C-10), 104.2 (dd, <sup>1</sup>J = 159.3 Hz und <sup>3</sup>J = 8.5 Hz; C-4), 117.5 (dd, <sup>1</sup>J = 161.1 Hz und <sup>3</sup>J = 6.7 Hz; C-6), 121.2 (dd, <sup>1</sup>J = 156.3 Hz und <sup>3</sup>J = 9.2 Hz; C-7), 127.5 (dd, <sup>1</sup>J = 159.3 Hz und <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; C-5), 138.0 (m; C-8), 146.5 (m; C-9), 153.5 (m; C-2). — δ des (Z)-Isomeren = 12.1 (q; C-11), 30.7 (qm; C-15,16), 33.6 (q; C-14), 44.5 (m; C-1), 86.5 (m; C-10), 105.2 (dd; C-4), 118.2 (dd; C-6), 121.6 (C-7), 137.8 (C-8), 148.1 (C-9), 154.5 (C-2). — MS (FI): m/z (%) = 187 (100; M<sup>+</sup>), 188 (14; M<sup>+</sup> + 1).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 N 7.48  
Gef. C 83.16 H 8.99 N 7.36

1,3,3-Trimethyl-2-propylenindolin (**3b**): 34.6 g (200 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2-methylindolin (**1a**) und 15.6 g (100 mmol) Iodethan in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 7 d bei 70°C gerührt. Danach werden erneut 15.6 g (100 mmol) Iodethan zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wird weitere 13 d bei 70°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der farblose Niederschlag (**4a**) abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und verworfen. Waschlöslichkeit und Filtrat werden vereinigt, und die Lösungsmittel werden bei ca. 30°C im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbleibende dunkle Öl wird über eine Mikro-Drehbandkolonne mit Vakuum-Konstanthalter bei 3 Torr sorgfältig fraktionierend destilliert: Vorlauf 80–111°C/3 Torr; Hauptfraktion 112°C/3 Torr. Man erhält 10.1 g (50%) **3b** als schwach gelbliches Öl, das sich an der Luft rötlich färbt und das gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einem (E)/(Z)-Isomerengemisch im Verhältnis von ca. 10:1 besteht. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 100 MHz): δ des (E)-Isomeren = 1.04 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 3H, 12-H), 1.48 (s; 6H, 15,16-H), 2.33 (dq, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz und <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 2H, 11-H), 2.91 (s; 3H, 14-H), 4.23 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz; 1H, 10-H), ca. 6.3–7.1 (m; 4H, Aromaten-H). — δ des (Z)-Isomeren (soweit erkennbar und nicht verdeckt) = 1.26 (s; 6H, 15,16-H), 3.28 (s; 3H, 14-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ des (E)-Isomeren = 16.7 (qm, <sup>1</sup>J = 125.7 Hz; C-12), 19.7 (tm, <sup>1</sup>J = 125.7 Hz; C-11), 27.8 (qq, <sup>1</sup>J = 127.6 Hz und <sup>3</sup>J = 4.3 Hz; C-15,16), 28.8 (q, <sup>1</sup>J = 136.1 Hz; C-14), 44.0 (m; C-1), 96.7 (dq, <sup>1</sup>J = 148.3 Hz und <sup>3</sup>J = 5.9 Hz; C-10), 104.2 (dd, <sup>1</sup>J = 159.6 Hz und <sup>3</sup>J = 7.6 Hz; C-4), 117.3 (dd, <sup>1</sup>J = 160.5 Hz und <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; C-6), 121.1 (dd, <sup>1</sup>J = 156.3 Hz und <sup>3</sup>J = 9.2 Hz; C-7), 127.4 (dd, <sup>1</sup>J = 159.3 Hz und <sup>3</sup>J = 7.9 Hz; C-5), 138.1 (m; C-8), 146.4 (m; C-9), 152.5 (m; C-2). — δ des (Z)-Isomeren (soweit erkennbar und nicht verdeckt) = 30.7 (m; C-15,16), 33.5 (m; C-14), 44.3 (C-1), 95.5 (dq, <sup>1</sup>J = 150.8 Hz und <sup>3</sup>J = 6.1 Hz; C-10), 105.1 (dd, <sup>1</sup>J = 159.3 Hz und <sup>3</sup>J = 7.9 Hz; C-4), 118.1 (dd, <sup>1</sup>J = 160.8 Hz und <sup>3</sup>J = 7.0 Hz;

C-6), 121.5 (d, <sup>1</sup>J = 157.5 Hz; C-7), 137.7 (C-8), 148.0 (C-9), 153.0 (C-2). — MS (FI): m/z (%) = 201 (100; M<sup>+</sup>), 202 (25; M<sup>+</sup> + 1).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N (201.3) Ber. C 83.53 H 9.51 N 6.96  
Gef. C 83.27 H 9.44 N 6.96

1,3,3-Triethyl-2-ethylidenindolin (**3c**)<sup>6</sup>: 47.4 g (220 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin (**1b**)<sup>10</sup> und 14.2 g (100 mmol) Iodmethan in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 18 d bei 40°C gerührt. Das Quartärsalz **4b** scheidet sich zunächst als zähflüssiges Öl ab, das erst nach ca. 10 d zu kristallisieren beginnt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und verworfen. Waschlöslichkeit und Filtrat werden vereinigt, und die Lösungsmittel werden bei ca. 30°C im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbleibende dunkle Öl wird über eine Mikro-Drehbandkolonne mit Vakuum-Konstanthalter bei 2 Torr sorgfältig fraktionierend destilliert: Vorlauf 90–107°C/2 Torr; Hauptfraktion 107–108°C/2 Torr. Man erhält 11.3 g (49%) **3c** als schwach gelbliches Öl, das gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einem (E)/(Z)-Isomerengemisch im Verhältnis von ca. 6:1 besteht. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 400 MHz): δ des (E)-Isomeren = 0.59 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz; 6H, 18,19-H), 1.08 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz; 3H, 17-H), 1.68 (dq, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz und <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 2H, 15,16-H<sup>a</sup>), 1.82 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 3H, 11-H), 2.07 (dq, <sup>2</sup>J = 13.5 Hz und <sup>3</sup>J = 7.4 Hz; 2H, 15,16-H<sup>b</sup>), 3.46 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz; 2H, 14-H), 4.49 (q, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 1H, 10-H), 6.35 (dm, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz; 1H, 4-H), 6.66 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz und <sup>4</sup>J = 1.0 Hz; 1H, 6-H), 6.90 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz und <sup>5</sup>J = 0.4 Hz; 1H, 7-H), 7.06 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz; 1H, 5-H). — δ des (Z)-Isomeren (soweit erkennbar und nicht verdeckt) = 0.51 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; 6H, 18,19-H), 1.20 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz; 3H, 17-H), ca. 1.2 (m; 2H, 15,16-H<sup>a</sup>), ca. 1.4 (m; 2H, 15,16-H<sup>b</sup>), 1.92 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz; 3H, 11-H), 3.79 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz; 2H, 14-H), 4.02 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz; 1H, 10-H), 6.50 (d, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz; 1H, 4-H), 6.72 (td, <sup>3</sup>J ca. 7 Hz und <sup>4</sup>J ca. 1 Hz; 1H, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ des (E)-Isomeren = 9.0 (qt, <sup>1</sup>J = 125.1 Hz und <sup>2</sup>J = 3.7 Hz; C-18,19), 10.6 (qt, <sup>1</sup>J = 126.3 Hz und <sup>2</sup>J = 2.4 Hz; C-17), 11.1 (qd, <sup>1</sup>J = 125.7 Hz und <sup>2</sup>J = 1.2 Hz; C-11), 32.1 (t, <sup>1</sup>J = 125.7 Hz; C-15,16), 35.9 (tq, <sup>1</sup>J = 134.9 Hz und <sup>2</sup>J = 4.3 Hz; C-14), 54.1 (m; C-1), 87.8 (dq, <sup>1</sup>J = 149.5 Hz und <sup>2</sup>J = 6.7 Hz; C-10), 103.4 (dd, <sup>1</sup>J = 155.0 Hz und <sup>3</sup>J = 8.2 Hz; C-4), 117.1 (dd, <sup>1</sup>J = 160.5 Hz und <sup>3</sup>J = 7.0 Hz; C-6), 121.2 (dd, <sup>1</sup>J = 155.0 Hz und <sup>3</sup>J = 9.2 Hz; C-7), 127.3 (dd, <sup>1</sup>J = 159.9 Hz und <sup>3</sup>J = 7.3 Hz; C-5), 133.4 (m; C-8), 146.4 (m; C-9), 147.5 (m; C-2). — δ des (Z)-Isomeren (soweit erkennbar und nicht verdeckt) = 8.7 (C-18,19), 11.7 (m; C-11), 13.2 (m; C-17), 36.1 (C-15,16), 39.1 (C-14), 53.9 (C-1), 85.6 (dq, <sup>1</sup>J = 152.0 Hz und <sup>3</sup>J = 6.7 Hz; C-10), 104.6 (dd, <sup>1</sup>J = 158.7 Hz und <sup>3</sup>J = 7.6 Hz; C-4), 118.0 (dd, <sup>1</sup>J = 153.8 Hz und <sup>3</sup>J = 6.1 Hz; C-6), 122.0 (dd, <sup>1</sup>J = 156.9 Hz und <sup>3</sup>J = 8.5 Hz; C-7), 127.2 (C-5), 147.9 (C-9), 148.7 (C-2). — MS (FI): m/z (%) = 229 (100, M<sup>+</sup>), 230 (33, M<sup>+</sup> + 1).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N (229.4) Ber. C 83.79 H 10.11 N 6.11  
Gef. C 83.74 H 10.24 N 6.08

1,2,3,3-Tetramethylindoleninium-tetrafluoroborat (**5a**)<sup>8</sup>: 17.3 g (100 mmol) frisch destilliertes 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (**1a**) in 75 ml wasserfreiem Ethanol werden bei ca. 20°C unter Rühren mit 25 ml 32proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure versetzt. Nach 10 min Rühren bei 20°C wird 15 min unter Kühlung mit Eis/Wasser und schließlich 45 min unter Eis/Kochsalz-Kühlung weiter gerührt, der rötliche Niederschlag wird abfiltriert und aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Eine etwa noch vorhandene Rotfärbung wird durch vorsichtiges Waschen mit wenig eiskaltem, wasserfreiem Ethanol und Diethylether entfernt. Nach Trocknen bei 80°C/0.05 Torr über Blaugel erhält man 24.2 g (93%) **5a** als farblose Kristalle vom Schmp. 201–203°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-

DMSO):  $\delta = 1.49$  (s; 6H, 15,16-H), 2.72 (s; 3H, 10-H), 3.93 (s; 3H, 14-H), ca. 7.5–7.9 (m; 4H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO): siehe Lit.<sup>12)</sup>

$[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}]\text{BF}_4$  (261.1) Ber. C 55.21 H 6.18 N 5.37  
Gef. C 55.11 H 6.07 N 5.39

2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluorborat (**5b**): 18.7 g (100 mmol) frisch destilliertes 2-Ethyliden-1,3,3-trimethylindolin (**3a**) in 75 ml wasserfreiem Ethanol werden bei ca. 20°C unter Rühren mit 25 ml 32proz. Tetrafluoroborsäure versetzt. Nach Reaktionsführung und Aufarbeitung, wie vorstehend bei **5a** beschrieben, erhält man 25.6 g (93%) **5b** als farblose Blättchen vom Schmp. 143–145°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta = 1.31$  (t,  $^3J = 7.7$  Hz; 3H, 11-H), 1.57 (s; 6H, 15,16-H), 3.14 (q;  $^3J = 7.8$  Hz; 2H, 10-H), 4.02 (s; 3H, 14-H), ca. 7.5–8.0 (m; 4H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta = 10.1$  (qt,  $^1J = 130.9$  Hz und  $^2J = 5.9$  Hz; C-11), 20.0 (tq,  $^1J = 133.1$  Hz und  $^2J = 4.4$  Hz; C-10), 21.3 (qq,  $^1J = 131.6$  Hz und  $^3J = 5.1$  Hz; C-15,16), 34.6 (q;  $^1J = 144.4$  Hz; C-14), 54.3 (m; C-1), 115.2 (ddm,  $^1J = 167.7$  Hz und  $^3J = 5.5$  Hz; C-4), 123.1 (dm,  $^1J = 164.7$  Hz; C-7), 128.8 (dd,  $^1J = 164.7$  Hz und  $^3J = 7.4$  Hz; C-5), 129.5 (dd,  $^1J = 164.0$  Hz und  $^3J = 6.6$  Hz; C-6), 141.6 (m; C-8), 142.1 (m; C-9), 198.0 (m; C-2).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}]\text{BF}_4$  (275.1) Ber. C 56.76 H 6.60 N 5.09  
Gef. C 56.80 H 6.54 N 5.29

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 118-12-7 / **1c**: 70359-71-6 / (*E*)-**3a**: 112549-38-9 / (*Z*)-**3a**: 112549-39-0 / (*E*)-**3b**: 112549-40-3 / (*Z*)-**3b**: 112549-41-4 / (*E*)-**3c**: 112549-42-5 / (*Z*)-**3c**: 112549-43-6 / **5a**: 21654-46-6 / **5b**: 112549-45-8

- <sup>1)</sup> H.-D. Engel, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg, 1981; *Dissertation*, Univ. Marburg, 1987.
- <sup>2)</sup> Neuere Übersichten über Polymethinfarbstoffe:<sup>2a)</sup> R. Raue, O. Riester, *Methinfarbstoffe*, in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 635ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978. — <sup>2b)</sup> D. M. Sturmer, *Syntheses and Properties of Cyanines and Related Dyes*, in A. Weissberger, E. C. Taylor, *Special Topics in Heterocyclic Chemistry*, S. 441ff., Wiley, New York 1980. — <sup>2c)</sup> H. Zollinger, *Color Chemistry*, S. 48ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- <sup>3)</sup> C. Reichardt, H.-D. Engel, R. Allmann, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>4)</sup> A. Piccinini, *Atti R. Accad. Naz. Lincei* [5] 7 I (1898) 358 [*Chem. Zentralbl.* 1898 II, 542]; *Gazz. Chim. Ital.* 28 I (1898) 187.
- <sup>5)</sup> G. Plancher, A. Bonavia, *Atti R. Accad. Naz. Lincei* [5] 9 I (1900) 115 [*Chem. Zentralbl.* 1900 I, 867]; *Gazz. Chim. Ital.* 32 II (1900) 414 (insbesondere S. 434).
- <sup>6)</sup> G. Plancher, O. Carrasco, *Atti R. Acad. Naz. Lincei* [5] 14 II (1905) 31 [*Chem. Zentralbl.* 1905 II, 676].
- <sup>7)</sup> C. Zatti, A. Ferratini, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23 (1890) 2302.
- <sup>8)</sup> C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* 715 (1968) 74.
- <sup>9)</sup> W. Grahn, C. Reichardt, *Tetrahedron* 32 (1976) 125.
- <sup>10)</sup> N. Gamon, C. Reichardt, *Chem. Ber.* 113 (1980) 391.
- <sup>11)</sup> N. Gamon, C. Reichardt, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1746.
- <sup>12)</sup> W. Grahn, *Tetrahedron* 32 (1976) 1931.

[331/87]