

Herstellung, Struktur und Eigenschaften neuartiger kettensubstituierter und chiraler Trimethincyanin-Farbstoffe mit Indolin-Endgruppen¹⁾

Christian Reichardt^{*a}, Horst-Detlef Engel^{2)a}, Rudolf Allmann^{*b}, Damian Kucharczyk^b und Magda Krestel^b

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

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 17. August 1989

Key Words: Polymethine dyes, chiral / Indocarbocyanines / Cyanines

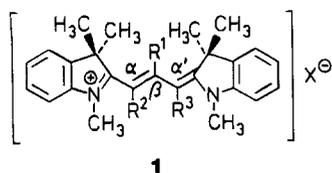
Synthesis, Structure, and Properties of Novel Chain-Substituted and Chiral Trimethine Cyanine Dyes with Indoline End Groups¹⁾

Synthesis and spectroscopic properties of the trimethine cyanine dyes **3**, **8a,b**, and **13a,b** as well as **14a-c** with new substitution patterns are described. Constitutions and configurations of **3**, **8a,b** and **14c** have been determined by X-ray analyses (Figures 1, 2, and 6). Dye **3** exists in the previously unknown *di-cis* (*E, E, Z, Z*) configuration along the methine chain. Attempts to prepare **3** in a base-catalysed reaction unexpectedly led to the rearranged trimethine cyanine dyes **8a,b**

with a centre of chirality in one of the indoline end groups. Using this Wagner-Meerwein rearrangement after resolution, the chiral heterocyclic quaternary salts (*S*)-**12a-c** have been prepared, from which the optically active trimethine cyanine dyes (*S,S*)-**14a-c** have been obtained for the first time. The UV/VIS spectra of **3**, **8a**, and **13a** (Figure 7) as well as the CD spectra of **12a** and **14a** (Figures 3 and 4) are compared and discussed.

Polymethinfarbstoffe³⁾ haben nicht nur Bedeutung als Sensibilisatoren für photographische Silberhalogenid-Schichten⁴⁾ und als Laser-Farbstoffe⁵⁾ erlangt, sie sind auch ideale Verbindungen für das Studium des Zusammenhangs zwischen Struktur und Farbe^{3,6)}. Die Lichtabsorption von Polymethinfarbstoffen hängt nicht nur von ihrer Konstitution (z. B. Länge der Methinkette, Art der Endgruppen), sondern auch von der Konfiguration (oder Konformation⁷⁾) ihrer Polymethinkette ab – ein Zusammenhang, der erst in jüngerer Zeit eingehender untersucht wurde⁸⁾, insbesondere mittels Röntgenstrukturanalyse^{9–14)}.

Für symmetrische Trimethincyanine (Carbocyanine) **1** mit heterocyclischen Endgruppen lassen sich außer dem üblichen planaren *all-trans*- oder (*E,E,E,E*)-Stereoisomeren (mit $R^1 = R^2 = R^3 = H$) noch neun weitere Diastereomere formulieren: zwei *mono-cis* (*E,E,E,Z* und *E,E,Z,E*), vier *di-cis* (*E,E,Z,Z*; *E,Z,Z,E*; *E,Z,E,Z* und *Z,E,E,Z*), zwei *tri-cis* (*Z,Z,Z,E* und *Z,E,Z,Z*) und ein *all-cis* (*Z,Z,Z,Z*)-Isomeres¹¹⁾.



Von den insgesamt zehn möglichen diastereomeren Trimethincyaninen mit Indolin-Endgruppen haben sich durch Einbau sterisch anspruchsvoller Substituenten in die *meso*- oder β -Position der Trimethinkette von **1** ($R^1 = \text{Me, Et, tBu, Ph}$; $R^2 = R^3 = H$) bisher drei Stereoisomere im Kri-

stall (durch Röntgenstrukturanalyse) und in Lösung (mittels ¹H-NMR-Spektroskopie) nachweisen lassen: außer dem planaren *all-trans*- oder (*E,E,E,E*)-Isomeren (mit $R^1 = R^2 = R^3 = H$) ein nichtplanares, verdrilltes *tri-cis*- oder (*Z,E,Z,Z*)-Isomeres (mit $R^1 = \text{Me, Et, Ph}$; $R^2 = R^3 = H$), und ein nichtplanares, verdrilltes *all-cis*- oder (*Z,Z,Z,Z*)-Isomeres (mit $R^1 = \text{tBu}$; $R^2 = R^3 = H$)¹¹⁾.

Durch die Einführung von Alkylsubstituenten in die α - und α' -Position der Trimethincyanine **1** (z. B. $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = \text{Me}$; oder $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$) sollten weitere, bisher unbekannte diastereomere Indocyanine **1** mit neuartigen UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften zugänglich werden. Derartige α - und α' -kettensubstituierte Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen sind bislang nicht bekannt. Wir beschreiben hier Herstellung, Struktur und Eigenschaften solcher neuartiger kettensubstituierter Indocyanine, von denen eines (**3**) im Kristall tatsächlich in einer der vier bisher nicht realisierten verdrillten *di-cis*- oder (*E,E,Z,Z*)-Konfiguration vorliegt¹⁴⁾.

Bei diesen Syntheseversuchen wurden als Folge einer intermediären Wagner-Meerwein-Alkylgruppenumlagerung des eingesetzten alkylsubstituierten Fischerbase-Quartärsalzes überraschenderweise Trimethincyanin-Farbstoffe mit Chiralitätszentren in den Indolin-Endgruppen erhalten (**8a,b** und **14a-c**), von denen einer (**14c**) in fast enantiomerenreiner Form erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte. Chirale Polymethine sind bisher kaum untersucht worden.

In einem Vortragsbericht beschreiben König und Langbein 1928 erstmals die optische Aktivität einiger Polymethinfarbstoffe mit chi-

ralen 1,2,3,4-Tetrahydro-2,6-dimethylchinolin-Endgruppen, jedoch ohne experimentelle Details¹⁵). Einige optisch aktive Naturfarbstoffe wie z. B. der rotviolette Betalain-Farbstoff Betanin (aus der Roten Rübe, *Beta vulgaris*)¹⁶ und der orangerote Pilzfarbstoff Musca-aurin I (aus dem Fliegenpilz, *Amanita muscaria*)¹⁷ enthalten einen Pentamethincyanin-Chromophor mit chiralen heterocyclischen Endgruppen, die sich von L- α -Aminosäuren ableiten.

Diese Arbeit beschreibt die erste Synthese und röntgenographische Ermittlung der absoluten Konfiguration eines chiralen Polymethinfarbstoffes mit Indolin-Endgruppen (14c).

Herstellung des α,α' -dimethylsubstituierten Trimethincyanins 3

Das Trimethincyanin 3 wurde nach der üblichen Königschen Orthoester-Methode¹⁸, jedoch unter Katalyse mit einer Lewis-Säure, gewonnen. Setzt man die methylsubstituierte Fischer-Base 2¹⁹ mit Orthoameisensäure-triethylester und Bortrifluorid-Diethylether in 1,2-Dichlorethan zunächst bei 0°C, dann fünf Tage bei 85°C um, so erhält man 3 als Rohprodukt mit 24proz. Ausbeute.

Bei dieser säurekatalysierten Reaktion wird aus dem Orthoester zunächst Diethoxycarbenium-tetrafluorborat gebildet, das nach elektrophilem Angriff auf das Enamin 2 und anschließender Eliminierung von Ethanol das bisher unbekannte, im Reaktionsgemisch ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Enoether-Salz 4 liefert.

Die Identifizierung von 4 im Reaktionsgemisch gelang ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von solchem 4, das unabhängig durch Alkylierung des Aldehyds 5 mit Triethylxonium-tetrafluorborat²⁰ hergestellt wurde. Der Aldehyd 5 wurde durch Vilsmeier-Formylierung von 2 mit DMF/POCl₃ erhalten²¹.

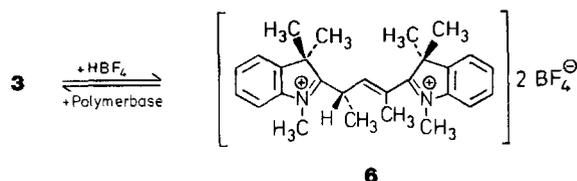
Das intermediär gebildete Enoether-Salz 4 setzt sich mit weiterem 2 unter Ethanolabspaltung schließlich zum gewünschten kettensubstituierten Trimethincyanin 3 um.

Setzt man in einem Kontrollversuch das durch Alkylierung von 5 hergestellte Enoether-Salz 4 mit dem Enamin 2 in Gegenwart von BF₃-Et₂O und dem HBF₄-Salz von 4 als Katalysator um, erhält man ebenfalls einen Farbstoff, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem des direkt hergestellten 3 identisch ist.

Die Reinigung von 3, besonders die Abtrennung von nicht umgesetzten 4, erwies sich als schwierig.

Behandelt man jedoch diese Mischung in Dichlormethan mit 32proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure, so wird 4 hydrolysiert und

3 in das Bistetrafluorborat 6 umgewandelt. Der in Dichlormethan unlösliche, weiße Feststoff 6 kann durch Waschen mit Dichlormethan von allen organischen Verbindungen befreit und durch Behandeln einer Suspension von 6 in Dichlormethan mit der Polymerbase (Diethylaminomethyl)polystyrol²² wieder in 3 übergeführt werden. Analytisch reine Kristalle von 3, mit denen auch die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, erhielt man durch Überschichten einer Lösung von 3 in Dichlormethan mit Diethylether und langsames Auskristallisierenlassen.



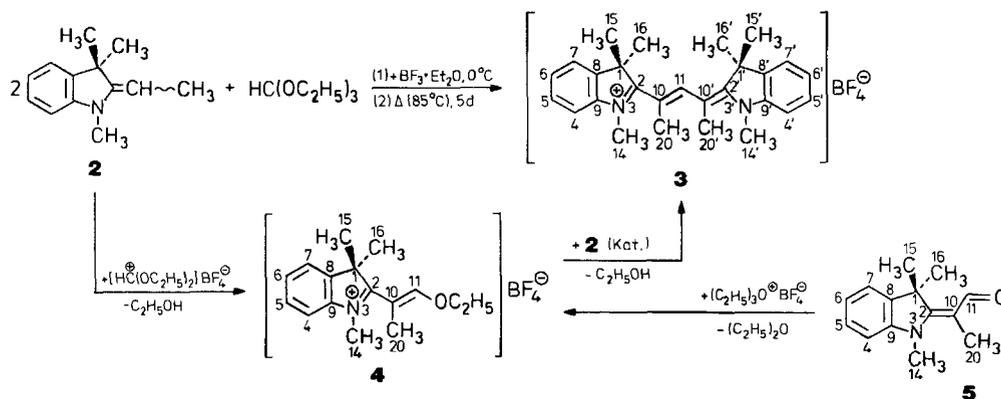
Die Feinstruktur von 3 wurde durch Elementaranalyse, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum, UV/VIS-Spektrum sowie durch eine Röntgenstrukturbestimmung gesichert.

Aus Analogiegründen wurde für die Zuordnung der NMR-Signale aller neuen Verbindungen die in den jeweiligen Formelschemata angegebene, von den üblichen Nomenklaturregeln abweichende, Numerierung der C-Atome gewählt. Im Einklang mit früher mitgeteilten ¹³C-NMR-Spektren von Polymethinfarbstoffen²³ tragen gleichartige C-Atome verschiedener Farbstoffe dann immer die gleiche Nummer. Dadurch wird die schwierige Zuordnung der NMR-Signale und der direkte Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen erleichtert.

Röntgenstrukturanalyse des Tetrafluorborats 3

Während bei in der Kette monomethylsubstituierten Trimethincyaninen mit einer Methylgruppe in α' -Position (z. B. 8a, b; siehe unten) noch die allgemein bevorzugte *all-trans*- oder (*E,E,E,E*)-Konfiguration¹⁴, und mit einer Methylgruppe in β -Position eine verdrillte *tri-cis*- oder (*Z,E,Z,Z*)-Konfiguration gefunden wurde¹¹, weist das α,α' -dimethylsubstituierte Trimethincyanin 3 die bisher unbekannte und ungewöhnliche, verdrillte *di-cis*- oder (*E,E,Z,Z*)-Konfiguration entlang der Pentamethinkette²⁴ auf, wie Abb. 1 zeigt.

Trotz der sterischen Hinderung durch die beiden α,α' -Methylsubstituenten bleibt das Farbstoff-Kation noch annähernd planar; der Interplanarwinkel zwischen den beiden Indolin-Endgruppen (Ebenen C-1/C-9 und C-1'/C-9') beträgt nur 34,7°. Ursache ist die starke Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen C-14 und C-20', die zu einer schraubenförmigen Verdrillung der Atomkerne C-14/



N-3/C-2/C-10/C-11/C-10'/C-20' führt, unter gleichzeitiger Aufweitung aller eingeschlossenen Bindungen. Die vier zugehörigen Torsionswinkel haben demzufolge alle gleiches Vorzeichen mit einem Mittelwert von -23.1° ; den größten Wert findet man mit -39.6° für die Bindung C-2/C-10.

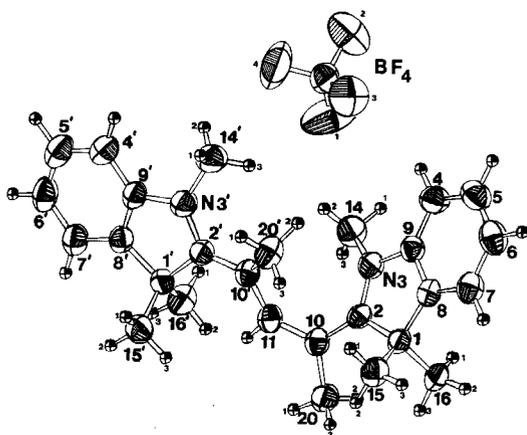


Abb. 1. ORTEP-Darstellung²⁵ des α, α' -dimethylsubstituierten Trimethincyanins **3** einschließlich Atomnumerierung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (ausgenommen die H-Atome, die durch Kugeln mit willkürlichem Radius wiedergegeben sind)

Die beiden Indolin-Endgruppen stimmen in ihren Abmessungen gut überein und entsprechen den Befunden bei analogen Polymethinfarbstoffen mit Indolinresten^{11,12}. Die Bindungswinkel an C-4 (116.3°) und C-7 (117.8°) sind deutlich verkleinert und die Bindungen C-5/C-6 und C-8/C-9 (Mittelwert 137.6 pm) verkürzt.

Die Bindungslängen entlang der Pentamethinkette²⁴ alternieren deutlich: die C–C-Bindungslängen liegen zwischen 139.5 und 142.6 pm. Die Bindungslänge der N-3/C-2-Bindung (133.9 pm) ist um ca. 3 pm kürzer als jene der N-3'/C-2'-Bindung (136.8 pm). Demzufolge ist die positive Ladung des Farbstoff-Kations im Kristall etwas stärker am N-3-Atom lokalisiert.

F–H-Kontakte zwischen Anion und Kation mit einem kleineren Atomabstand als 270 pm liegen zu den H-Atomen

14'-H (254 pm), 7-H (246 pm) und 15'-H (257 pm) vor. Weitere Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse von **3** entnehme man den Tab. 1 bis 3.

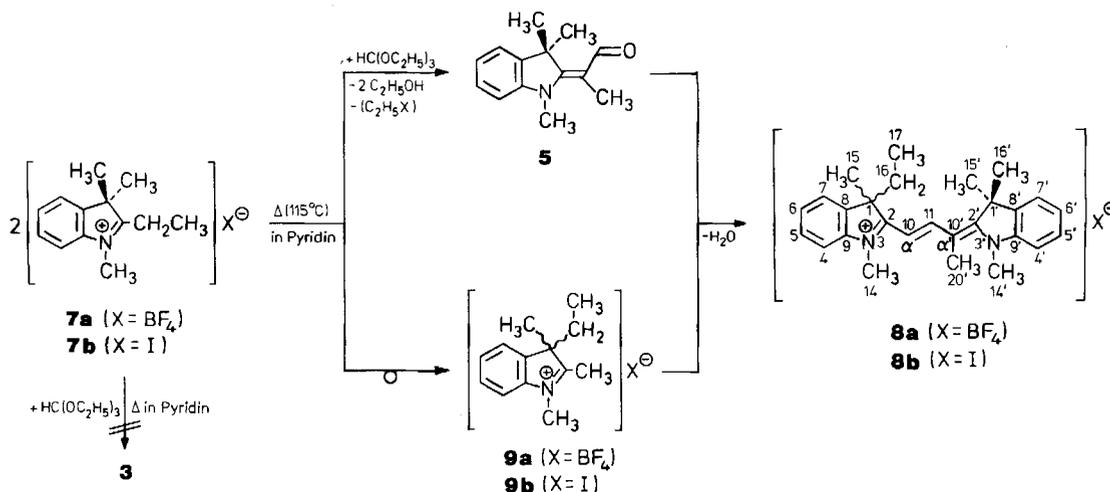
Herstellung der racemischen α' -methylsubstituierten Trimethincyanine **8a, b**

Setzt man die Quartärsalze **7a, b** der methylsubstituierten Fischer-Base **2**¹⁹ mit Orthoameisensäure-triethylester nicht wie vorstehend beschrieben unter Lewis-Säure-Katalyse (mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), sondern unter Basen-Katalyse in *Pyridin* um (zwei Tage bei 115°C), erhält man überraschenderweise nicht das α, α' -dimethylsubstituierte Trimethincyanin **3**, sondern die α' -monomethylsubstituierten Trimethincyanine **8a, b** mit 27- bzw. 11proz. Ausbeute, bei denen die zweite Methylgruppe nicht an der Methinkette, sondern völlig unerwartet an den geminalen Alkylgruppen von C-1 erscheint.

Offensichtlich ist der langsamen Kondensationsreaktion zum Trimethincyanin **8a, b** (Reaktionsdauer zwei Tage!) eine etwas schnellere Umlagerung der Quartärsalze **7a, b** zu den neuen Quartärsalzen **9a, b** teilweise vorausgegangen. Die umgelagerten Quartärsalze **9a, b** reagieren dann ihrerseits mit dem aus **7a, b** und Orthoester gleichzeitig gebildeten Aldehyd **5** zum Endprodukt **8a, b**. Quartärsalz-Umlagerung und Farbstoffbildung verlaufen demnach parallel. Folglich wird das symmetrische, eine umgelagerte Endgruppe nicht enthaltende Trimethincyanin **3** auch als Nebenprodukt nicht gefunden.

Diese Annahme über den Reaktionsverlauf läßt sich auf dreierlei Weise experimentell stützen:

- Erhitzt man das Quartärsalz **7a** ohne Orthoester unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen in *Pyridin*, erhält man ausschließlich das umgelagerte Quartärsalz **9a** mit 72proz. Ausbeute.
- Setzt man den unabhängig hergestellten Aldehyd **5**²¹ mit dem nach (a) umgelagerten Quartärsalz **9a** in *Pyridin* bei 115°C zwei Tage um, erhält man in einer relativ langsamen Reaktion mit 12proz. Ausbeute ebenfalls ein Trimethincyanin, das mit dem aus Quartärsalz **7a** und Orthoester direkt erhaltenen **8a** identisch ist. Das Voranschreiten dieser Kondensationsreaktion läßt sich UV/VIS-spektroskopisch an der Abnahme der Absorptionsbande von **5** bei ca. 355 nm und der Zunahme der längstwelligeren Absorptionsbande von **8a** bei ca. 550 nm gut verfolgen. Erst nach zwei Tagen war die Absorptionsbande des Edukts **5** verschwunden.



(c) Setzt man Quartärsalz **7a** und Orthoester im Molverhältnis 1:1.2 (anstatt 2:1) in Pyridin 90 Minuten bei 115°C um, so konnte etwas vom intermediären Aldehyd **5** isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Der entsprechende umgelagerte, 1-ethyl-1-methylsubstituierte Aldehyd, entstanden aus bereits umgelagertem Quartärsalz **9a** und Orthoester, wurde nicht gefunden! Offensichtlich verläuft die Bildung des Aldehyds **5** aus Quartärsalz **7a** und Orthoester schneller als die Umlagerung von **7a** zu **9a**.

Die unerwartete Struktur der Trimethincyanine **8a,b** wurde durch Elementaranalyse, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum, UV/VIS-Spektrum sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Von besonderem Interesse ist das Chiralitätszentrum an C-1 von **8a,b**. Die der Farbstoffbildung vorausgehende Umlagerung der Quartärsalze **7a,b** sollte daher die Möglichkeit eröffnen, erstmals chirale Trimethincyanine herzustellen; siehe unten.

Röntgenstrukturanalyse der Trimethincyanine **8a,b**

Beide Farbstoffe, **8a** und **8b**, weisen die gleiche Raumgruppe und ähnliche Gitterkonstanten auf. Da C-1 ein Chiralitätszentrum ist und mit *P*2₁2₁ eine azentrische Raumgruppe vorliegt, enthält ein Kristall jeweils nur Farbstoffkationen mit gleicher Konfiguration an C-1. Im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen stimmen die Strukturen der Farbstoffkationen von **8a** und **8b** nahezu überein; vgl. Tab. 4–6.

Trotz starker sterischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Methylgruppen an C-10' und N-3' liegt das Farbstoffkation – im Gegensatz zu **3** – in der allgemein bevorzugten *all-trans*- oder (*E,E,E*)-Konfiguration¹⁴ entlang der Pentamethinkette²⁴ vor, wie Abb. 2 zeigt.

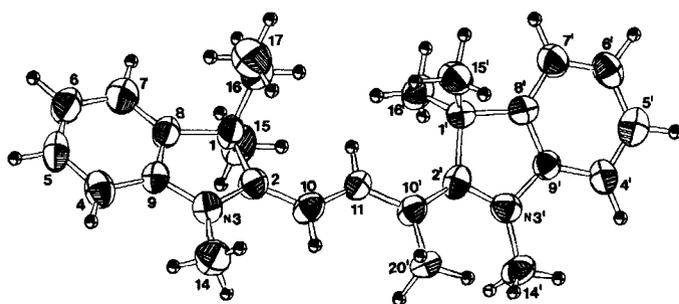


Abb. 2. ORTEP-Darstellung²⁵ des α' -methylsubstituierten Trimethincyanins **8a** einschließlich Atomnummerierung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% (ausgenommen die H-Atome, die durch Kugeln mit willkürlichem Radius wiedergegeben sind). Das Tetrafluoroborat-Ion wurde weggelassen

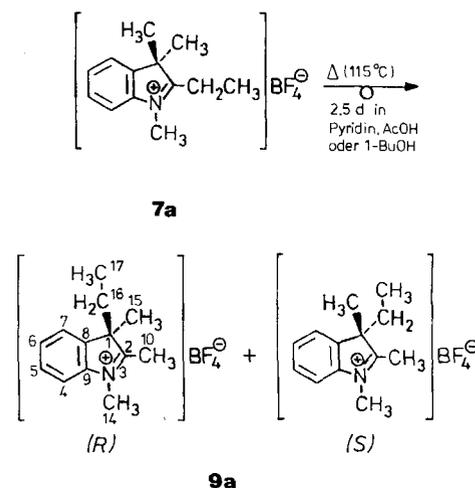
Lediglich die Bindungswinkel entlang der Methinkette sind etwas aufgeweitet (z. B. \angle C-2/C-10/C-11: 124° und \angle C-10/C-11/C-10': 125° anstatt ca. 120° wie im Idealfall) und die Bindungsabstände in der Methinkette alternieren etwas (z. B. ist die Bindung C-2'/N-3' um ca. 4 pm kürzer als N-3/C-2), so daß die positive Ladung des Farbstoffkations etwas stärker an N-3' lokalisiert ist. Dies gilt jedoch nur für den Kristall; in Lösung dürfte die positive Ladung wegen vollständigen Bindungsausgleichs symmetrisch im Farbstoffkation verteilt sein.

Die Farbstoff-Kationen von **8a,b** weichen insgesamt stärker von der idealen planaren Anordnung ab als Trimethincyanine ohne Substituenten in der Methinkette¹¹). Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C-1/C-9 und C-1'/C-9' beträgt 32.0° für **8a** und 30.7° für **8b**! Diese Abweichungen von der Planarität werden vor allem durch eine Verdrillung der Bindung C-10'/C-2' verursacht, die sich sogar noch in den heterocyclischen Fünfring fortsetzt. Dies drückt sich in den Torsionswinkeln C-11/C-10'/C-2'/N-3' (–160.5° für **8a** und –159.5° für **8b**) und C-10'/C-2'/N-3'/C-9' (–169.2° für **8a** und –168.4° für **8b**) aus. Dagegen liegt der Torsionswinkel N-3/C-2/C-10/C-11 bei –178.0° für **8a** und +178.7° für **8b**; folglich ist die Bindung C-2/C-10 kaum verdrillt.

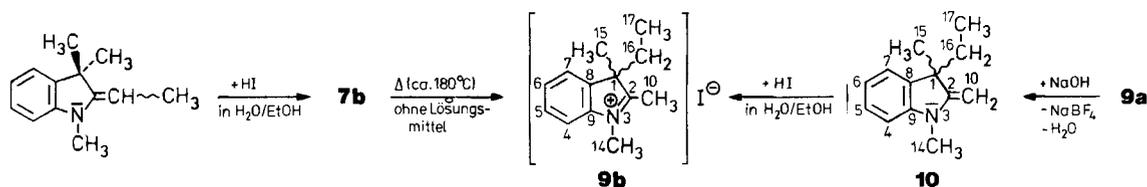
Wagner-Meerwein-Umlagerung der Quartärsalze **7a,b** und Racemform-Spaltung von **9a**

Voraussetzung für die unerwartete Bildung der α' -methylsubstituierten Trimethincyanine **8a,b** aus den Quartärsalzen **7a,b** und Orthoester war die intermediäre Umlagerung von **7a,b** in die neuen Quartärsalze **9a,b**. Aus diesem Grunde wurde die Umlagerung **7a,b** \rightarrow **9a,b** separat untersucht, zumal die neuen Quartärsalze **9a,b** ein Chiralitätszentrum an C-1 besitzen und in Enantiomere spaltbar sein sollten.

Erhitzt man das Quartärsalz **7a** vom Schmp. 143 bis 145°C¹⁹ in Pyridin, Essigsäure oder 1-Butanol als Lösungsmittel ca. 60 Stunden unter Rückfluß, findet eine vollständige Umlagerung zum höherschmelzenden racemischen Tetrafluoroborat **9a** statt (Ausbeuten 72%, 74% und 88%; Schmp. 205°C).



Das analoge Quartärsalz **7b** (Schmp. 178–179°C), erhalten durch Addition von Iodwasserstoff an 2-Ethyliden-1,3,3-trimethylindolin, lagert sich ohne Lösungsmittel schon beim Schmelzen in das racemische Iodid **9b** um. Da **9b** einen höheren Schmelzpunkt besitzt (Schmp. 243–244°C), läßt sich diese Umlagerung bei der Schmp.-Bestimmung von **7b** verfolgen. Kurz nachdem **7b** geschmolzen ist, scheiden sich bereits nadelförmige Kristalle des umgelagerten Quartärsalzes **9b** aus der Schmelze ab, die ihrerseits dann erst bei 243–244°C schmelzen.



Das Iodid **9b** kann auch unabhängig aus bereits umgelagertem Tetrafluorborat **9a** erhalten werden. Deprotonierung des Quartärsalzes **9a** mit Natronlauge führt zum 3-Ethyl-1,3-dimethyl-2-methylenindolin (**10**), das mit Iodwasserstoffsäure in das racemische Iodid **9b** übergeführt werden kann. Das auf diese Weise hergestellte Iodid **9b** ist identisch mit dem durch direkte Umlagerung von **7b** erhaltenen Iodid **9b**.

Die Umlagerung **7a,b** → **9a,b** erfolgt also unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die vorangehend beschriebene Bildung der α -methylsubstituierten Trimethincyanine **8a,b** aus **7a,b** und Orthoester – ein Befund, der den angenommenen Reaktionsverlauf stützt.

Wagner-Meerwein-Alkylumlagerungen an 1,2,3,3-Tetraalkylindolin wurden erstmals von Plancher²⁶⁾ beschrieben. Die erhaltenen Umlagerungsprodukte wurden jedoch nur ungenügend charakterisiert; besonders ihre NMR-Spektren waren bisher unbekannt. Diese werden zur Interpretation der NMR-Spektren der daraus hergestellten Trimethincyanine benötigt und finden sich im experimentellen Teil.

Die umgelagerten Quartärsalze **9a,b** besitzen an C-1 ein Chiralitätszentrum und sollten über diastereomere Salze in Enantiomere gespalten werden können. Zu diesem Zwecke wurde die racemische Methylenbase **10** mit chiralen Hilfs-säuren in diastereomere Salze übergeführt, die einer fraktionierenden Kristallisation unterworfen wurden.

Versuche, die aus **10** und (+)-Campher-10-sulfonsäure erhaltenen diastereomeren Campher-10-sulfonate durch fraktionierende Umkristallisation zu trennen verliefen ergebnislos²⁾.

Nach langwierigen Versuchen gelang eine solche Trennung jedoch mit (–)-*O,O'*-Dibenzoyl-L-weinsäure-monohydrat, das öfter zur Racemform-Trennung eingesetzt wurde^{27,28)}. Da Dibenzoylweinsäure eine zweiprotonige Säure ist, können mit Basen je nach stöchiometrischem Säure/Base-Verhältnis saure Hydrogentartrate oder neutrale Tartrate erhalten werden. Da das Enamin **10** eine schwache Base und die Dibenzoylweinsäure in der zweiten Dissoziationsstufe nur eine schwache Säure ist, wurden von **10** nur die diastereomeren Dibenzoylhydrogentartrate („DBHT[⊖]“) hergestellt, um eine vollständige Säure/Base-Reaktion zu erreichen.

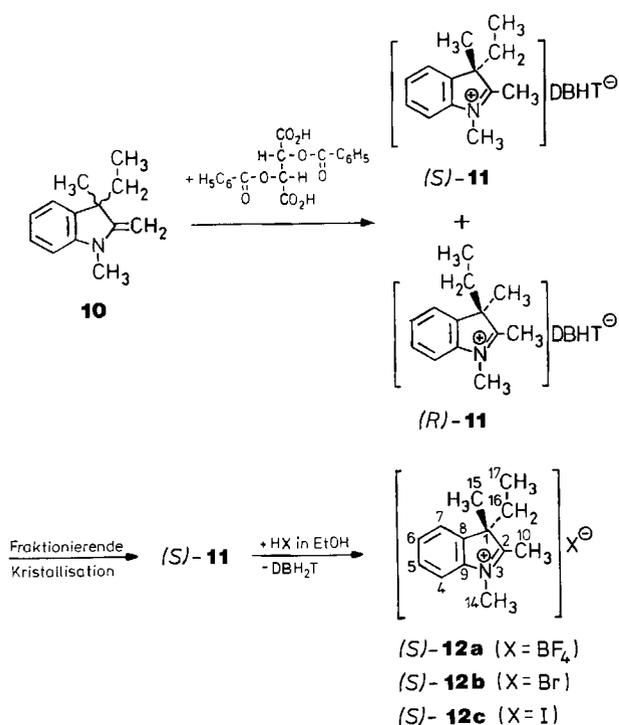
Die Umsetzung der racemischen Indolinbase **10** mit (–)-*O,O'*-Dibenzoyl-L-weinsäure-monohydrat im Molverhältnis 1:1 führte mit 90proz. Ausbeute zu dem diastereomeren Salzpaar (*R*)-**11** und (*S*)-**11**, aus dem durch langwierige fraktionierende Umkristallisation aus Ethanol und Aceton das schwerer lösliche, linksdrehende Quartärsalz (*S*)-**11** mit hohem Enantiomerenüberschuß gewonnen werden konnte.

Der Enantiomerenüberschuß wurde nach Überführung von (*S*)-**11** in den entsprechenden Trimethincyaninfarbstoff **14a** aus dessen 400-MHz-¹H-NMR-Integralspektrum (15/15'-H-Signale) bestimmt (vgl. Abb. 5). Die absolute Konfiguration an C-1 von (*S*)-(–)-**11** folgt aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des daraus hergestellten Trimethincyaninfarbstoffs **14a**; vgl. Abb. 6.

Die beste Enantiomertrennung wurde nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol und schließlich Aceton erreicht. Der höchste dabei erreichte e.e.-Wert von ca. 97% ließ sich jedoch in dieser Höhe nicht reproduzieren. Die nachfolgenden Versuche zur Herstellung eines chiralen Trimethincyaninfarbstoffes wurden mit diesem einmal gewonnenen, nahezu enantiomerenreinen Quartärsalz durchgeführt. Besser reproduzierbar waren Versuche, bei denen die Umkristallisation mehrfach aus einem Aceton/Methanol-Gemisch (ca. 23:1 cl/l) erfolgte. Jedoch konnten auch hier größere Schwankungen hinsichtlich Ausbeute und Enantiomerenüberschuß (e.e.-Werte von ca. 61 bis 83%) nicht vermieden werden.

Das Dibenzoylhydrogentartrat (*S*)-(–)-**11** mit dem e.e.-Wert 97% wurde durch Umfällen mit HBF₄, HBr oder HI in Ethanol in die Quartärsalze (*S*)-(–)-**12a,b,c** übergeführt, aus denen – wie nachfolgend beschrieben – die chiralen Trimethincyaninfarbstoffe **14a–c** hergestellt werden konnten.

Das in Abb. 3 wiedergegebene CD-Spektrum von (*S*)-(–)-**12a** weist im Bereich seiner längstwelligen Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ in Methanol) bei 275–280 nm einen relativ schwachen, negativen Cotton-Effekt auf. Bei kürzeren Wellenlängen findet sich ein zweiter, ebenfalls negativer Cotton-Effekt. Dessen Größe ist nicht mehr quantitativ auswertbar, da das CD-Spektrum wegen der intensiven UV/



VIS-Absorption von **12a** in diesem Bereich stark verrauscht ist²⁹⁾.

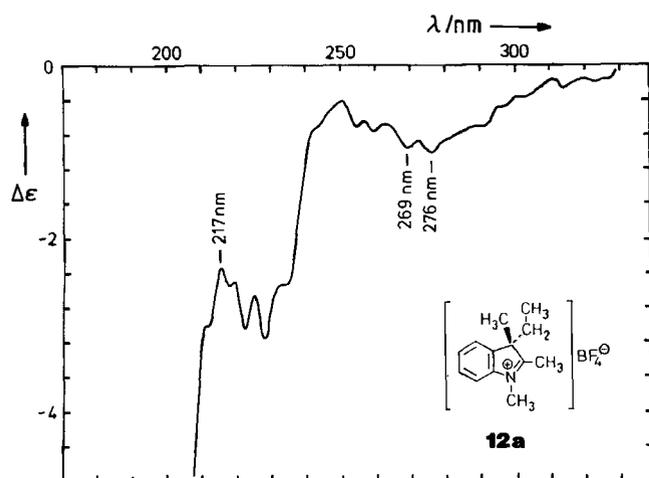
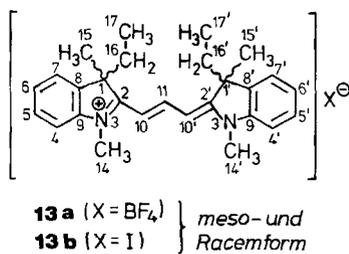
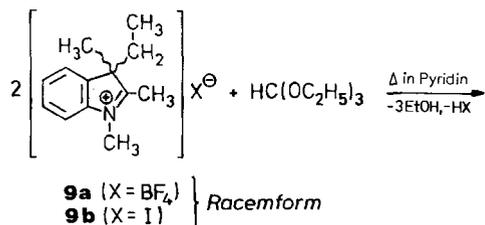


Abb. 3. CD-Spektrum von (S)-(-)-3-Ethyl-1,2,3-trimethylindolenium-tetrafluorborat (**12a**), aufgenommen in Acetonitril³¹⁾

Herstellung diastereomerer und enantiomerer Trimethincyanine **13a, b** und **14a – c**

Durch Umsetzung der racemischen Quartärsalze **9a, b** mit Orthoameisensäure-triethylester in siedendem Pyridin¹⁸⁾ erhielt man die Trimethincyanine **13a, b** als Diastereomerenmische mit 59- bzw. 70proz. Ausbeute als metallischblau glänzende Kristalle, deren Konstitution durch Elementaranalyse, UV/VIS-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum gesichert wurde.

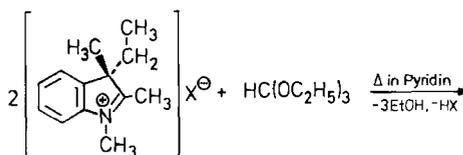


Alle Versuche, bei **13a** die meso-Form mit (R,S)-Konfiguration an C-1/1' von der Racemform mit (R,R)- und (S,S)-Konfiguration an C-1/1' zu trennen, schlugen fehl. Weder Dünnschichtchromatographie an Kieselgelplatten mit einer Vielfalt binärer Lösungsmittelgemische, Säulenchromatographie über Sephadex LH-20 mit 1,1-Dichlorethan als Laufmittel, Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) über Kieselgel und über eine hydrophobe Umkehrphase,

noch Inklusions-Chromatographie mit mikrokristallinem Cellulosetriacetat³⁰⁾ führten zu einer Auftrennung.

Offensichtlich sind sich meso- und Racemform von **13a** in ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, was sich auch in ihren sehr ähnlichen NMR-Spektren dokumentiert. Durch Vergleich mit den NMR-Spektren bereits bekannter Trimethincyanine^{11,23,31)} können alle sieben Signale des ¹H-NMR-Spektrums (das Aromatenmultiplett ausgenommen) und alle vierzehn Signale des ¹³C-NMR-Spektrums von **13a, b** zugeordnet werden. Die Größe der Kopplung zwischen den Methinprotonen 10/10'-H und 11-H (³J = 13.5 Hz) beweist das Vorliegen einer all-trans-konfigurierten Trimethinkette in **13a, b**.

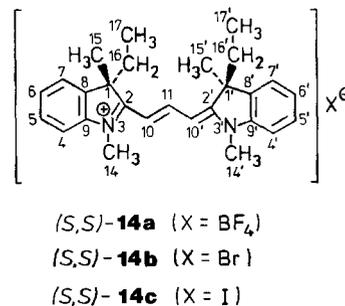
Alle ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der Diastereomerenmische **13a, b** treten nur einmal auf, mit einer wichtigen Ausnahme: im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **13a, b** findet man für die Protonen der beiden Methylgruppen an C-1/1' (15/15'-H) zwei eng beieinanderliegende Signale, eines für die meso-Form bei δ = 1.69, und eines bei δ = 1.68 für die Racemform (vgl. Abb. 5).



(S)-**12a** (X = BF₄)

(S)-**12b** (X = Br)

(S)-**12c** (X = I)



Um zu den enantiomerenreinen Trimethincyaninen **14a – c** zu gelangen, wurden die nahezu enantiomerenreinen Quartärsalze **12a – c** (e.e.-Wert ca. 97%) mit Orthoameisensäure-triethylester in siedendem Pyridin¹⁸⁾ umgesetzt. Die Farbstoffe **14a – c** entstanden mit nicht optimierten Ausbeuten von 81, 75 und 39% als metallischblau glänzende Kristalle, deren physikalische Eigenschaften mit denen der Diastereomerenmische **13a, b** weitgehend übereinstimmen – mit zwei wichtigen Ausnahmen:

(a) Lösungen von **14a – c** sind optisch aktiv. Farbstoff **14a** besitzt in Methanol einen spezifischen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = +680^\circ$. Dieser Drehwert wurde noch im Bereich der normalen ORD-Kurve bei 589 nm gemessen. Im Bereich der längstwelligen UV/VIS-Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$ in Methanol) weist das CD-Spektrum von (S,S)-(+)-**14a** (Abb. 4) einen ausgeprägten positiven Cotton-Effekt auf ($\Delta\epsilon > 0$), im UV-Bereich begleitet von einem negativen Cot-

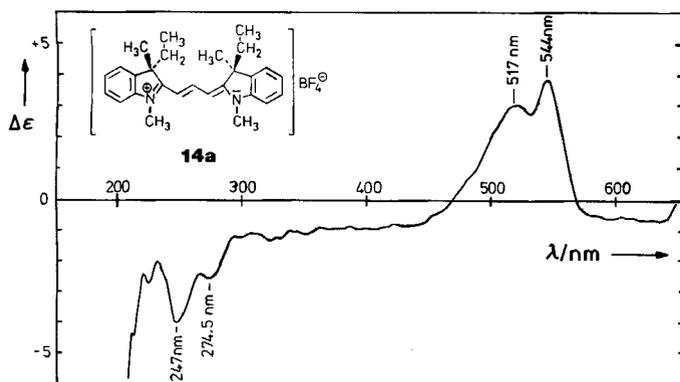


Abb. 4. CD-Spektrum von (S,S) - $(+)$ -1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indoliny)trimethinium-tetrafluoroborat (**14a**), aufgenommen in Acetonitril³¹⁾

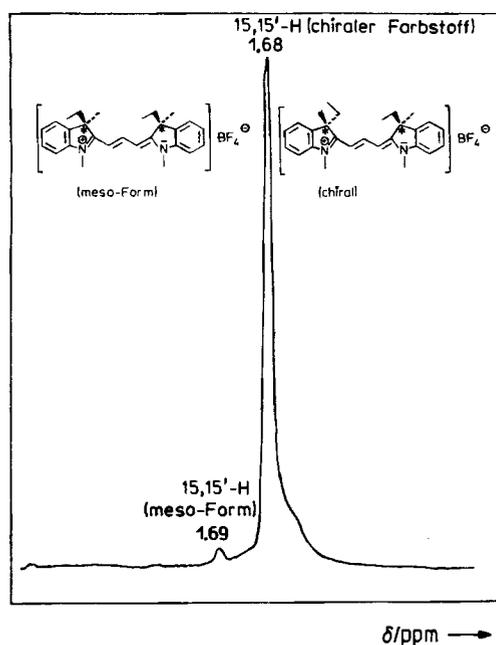


Abb. 5. Stark gespreizter Ausschnitt aus dem 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des optisch aktiven Trimethincyanins **14a**, aufgenommen in CDCl_3 mit dem Gerät Bruker WH-400 mit maximaler Auflösung, so daß beide $15/15'$ -H-Signale vollständig separiert sind und getrennt integriert werden können

ton-Effekt bei ca. 247 nm, der sich auch beim chiralen Quartärsalz (S) - $(-)$ -**12a** bei ca. 276 nm feststellen läßt (vgl. Abb. 3). Wegen der hohen Extinktionskoeffizienten sind die CD-Spektren ziemlich verrauscht und lassen sich nur schwer quantitativ auswerten²⁹⁾.

(b) Das 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von optisch aktivem **14a** (Abb. 5) unterscheidet sich von dem des Diastereomergemisches **13a** durch das fast vollständige Fehlen des Singulets bei $\delta = 1.69$, das somit den Methylprotonen $15/15'$ -H der *meso*-Form mit (R,S) -Konfiguration an C-1/1' zugeordnet werden muß. Diese geringe Menge an *meso*-Form ist aus Orthoester und den Quartärsalzen (S) - $(-)$ -**12a** und dem trotz Racemform-Trennung noch in geringer Menge vorhandenen (R) - $(+)$ -**12a** entstanden. Das intensi-

tätsstarke Singulett bei $\delta = 1.68$ ist demnach den Methylprotonen $15/15'$ -H des (S,S) - $(+)$ -Trimethincyanins **14a** zuzuordnen.

Aus dem relativen Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale im 400-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **14a** (Abb. 5) läßt sich ein Enantiomerenüberschuß an (S,S) - $(+)$ -**14a** von etwa 99% ermitteln. Das Intensitätsverhältnis der beiden $15/15'$ -H-Signale wurde auch benutzt, um den Fortgang der Racemform-Trennung des Quartärsalzes **11** zu kontrollieren. Nach fast jeder fraktionierenden Kristallisation wurden aliquote Mengen an Dibenzoylhydrogentartrat **11**, nach Umfällen in das entsprechende Tetrafluoroborat mit HBF_4 , mit Orthoameisensäure-triethylester in siedendem Pyridin in das Trimethincyanin **13a** übergeführt, aus dessen 400-MHz- ^1H -NMR-Integralspektrum der jeweilige e.e.-Wert ermittelt wurde (Einzelheiten in Lit.²⁹⁾).

Die Konstitution der chiralen Trimethincyanine **14a–c** wurde durch Elementaranalyse, UV/VIS-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum gesichert. Ihre absolute Konfiguration wurde am Beispiel des Iodids **14c**, von dem brauchbare Kristalle durch langsames Auskristallisieren an der Phasengrenzfläche Methanol/ CCl_4 erhalten werden konnten, durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse des Iodids **14c**

Wie Abb. 6 zeigt, liegt das Trimethincyaniniodid **14c** in der erwarteten nahezu planaren *all-trans*-Konfiguration vor. Der Interplanarwinkel zwischen den beiden Indolin-Endgruppen beträgt nur 8° . Die Trimethinkette selbst ist jedoch nicht ganz planar. Während die Atome der Kette N-3/C-2/C-10/C-11/C-10' nahezu in einer Ebene liegen (die zugehörigen Torsionswinkel betragen 178.1° und -178.2°), weichen die Atome C-2' und N-3' stärker von dieser Ebene ab. Besonders die Bindung C-11/C-10' ist relativ stark verdrillt; der entsprechende Torsionswinkel C-10/C-11/C-10'/C-2' beträgt 167.4° . Diese Ergebnisse sind jedoch mit relativ hohen Standardabweichungen behaftet. Die damit verbundene Ungenauigkeit der Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel hat drei Ursachen: (a) das Vorhandensein des schwe-

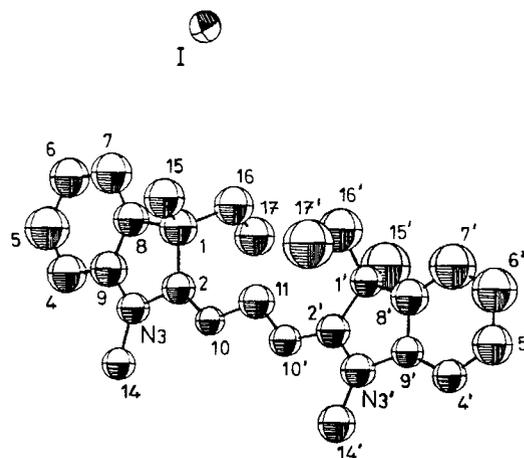


Abb. 6. ORTEP-Darstellung²⁵⁾ des chiralen (S,S) - $(+)$ -1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indoliny)trimethinium-iodids (**14c**) einschließlich Atomnummerierung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%

ren Iodid-Ionen; (b) die ungünstige azentrische Raumgruppe $P3_21$; und (c) das Vorhandensein von nicht identifiziertem Kristalllösungsmittel (Methanol oder Wasser), dessen Vernachlässigung zu der etwas zu niedrig berechneten Dichte führt.

Unabhängig von diesen Mängeln ergibt sich jedoch mit ca. 90% Sicherheit, daß (+)-**14c** an beiden Chiralitätszentren C-1 und C-1' die (*S*)-Konfiguration besitzt (vgl. Abb. 6). Dies folgt aus den zwölf Friedel-Reflexpaaren ($hkl, \bar{h}\bar{k}\bar{l}$) mit der größten berechneten Differenz, von denen elf in ihrem Vorzeichen mit den gemessenen Differenzen übereinstimmen.

Die UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine **3**, **8a** und **13a**

Das UV/VIS-Spektrum aller drei neuen Trimethincyanine **3**, **8a** und **13a** weist die für Polymethinfarbstoffe charakteristische langwellige $\pi-\pi^*$ -Absorptionsbande hoher Extinktion auf, wobei mit zunehmender Zahl an Methylsubstituenten in der Methinkette die Bande bathochrom verschoben wird, verbunden mit einer deutlichen Extinktionsabnahme (Abb. 7).

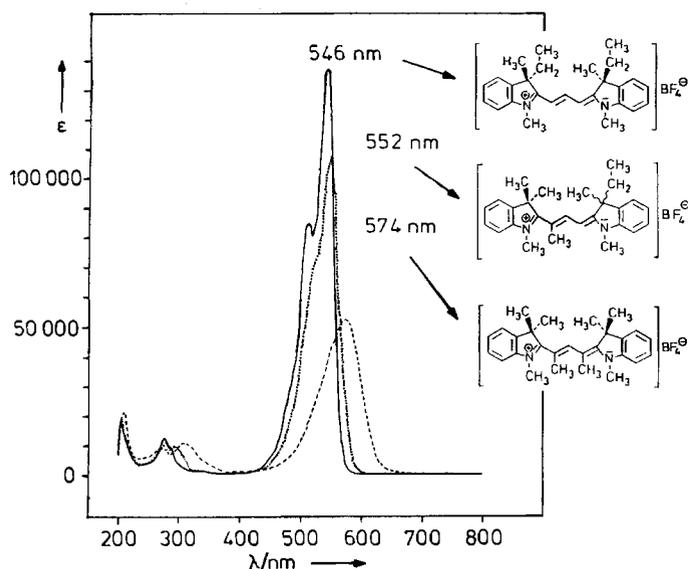


Abb. 7. UV/VIS-Absorptionsspektren der Trimethincyanin-Farbstoffe **13a** (—), **8a** (---) und **3** (----), aufgenommen in Methanol bei Raumtemperatur

Das UV/VIS-Spektrum des Diastereomerengemisches **13a** ist identisch mit dem des chiralen Farbstoffes **14a** ($\lambda_{\max} = 546$ nm, $\epsilon = 137000$, in Methanol) und stimmt nahezu mit den Spektren analoger, bekannter Trimethincyaninfarbstoffe überein, die an C-1/1' anstelle von Methyl- und Ethylgruppe entweder zwei Ethylgruppen ($\lambda_{\max} = 557$ nm, $\epsilon = 154000$, in Chloroform³¹) oder zwei Methylgruppen aufweisen ($\lambda_{\max} = 553$ nm, $\epsilon = 139000$, in Chloroform³²).

Alkylsubstituenten in der Methinkette von Polymethinfarbstoffen üben sowohl elektronische als auch sterische Effekte aus (vgl. z. B. Lit.^{12,33}). Bei Trimethincyaninen wie **3** und **8a**, deren Chromophor ein 8π -Elektronensystem darstellt, rufen Elektronendonoren wie Alkylgruppen in α - und

α' -Position der Trimethinkette, wegen der an diesen Methylgruppen anzutreffenden hohen π -Ladungsdichte im Elektronengrundzustand, eine bathochrome Verschiebung der langstwelligsten Absorptionsbande hervor^{8,34}. Die sterische Behinderung der planaren Konfiguration⁷ von Polymethincyaninen durch raumbeanspruchende Kettensubstituenten äußert sich ebenfalls in einer bathochromen Verschiebung der langstwelligsten Absorptionsbande, unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme (vgl. Abb. 7).

Die relativ geringe bathochrome Verschiebung der langstwelligsten Absorptionsbande des α' -monomethylsubstituierten, vergleichsweise weniger verdrillten Trimethincyanins **8a** ($\Delta\lambda$ ca. 6 nm; vgl. Abb. 2 und 7) dürfte vorwiegend vom elektronischen Effekt der α' -Methylgruppe herrühren. Dagegen ist die größere bathochrome Bandenverschiebung des α,α' -dimethylsubstituierten, stark verdrillten Trimethincyanins **3** ($\Delta\lambda$ ca. 28 nm; vgl. Abb. 1 und 7) vor allem auf den sterischen Effekt beider Methylgruppen zurückzuführen.

Eine durch sterische Hinderung der Koplanarität eines mesomeren π -Systems hervorgerufene bathochrome Bandenverschiebung (unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme) wurde erstmals von Brunings und Corwin³⁵ am Beispiel von *N,N'*-Dimethyl-dipyrrylomonomethincyaninen beobachtet und von Falk und Hofer³⁶ mittels quantenmechanischer Berechnungen gedeutet. Analoge bathochrome Verschiebungen durch sterische Mesomeriehemmung bei Azulenaldehyden und -ketonen wurden von Heilbronner und Gerdil³⁷ untersucht. Danach ist eine bathochrome Bandenverschiebung immer dann zu finden, wenn der Doppelbindungscharakter der zu verdrillenden Bindung im angeregten Zustand kleiner ist als im Elektronengrundzustand. Durch eine sterisch bedingte Verdrillung wird in einem solchen Falle der Elektronengrundzustand stärker destabilisiert als der Anregungszustand, was — im Vergleich zur entsprechenden, nicht sterisch gehinderten Verbindung — eine bathochrome Verschiebung zu Folge hat. Die gleichzeitig auftretende Intensitätsabnahme entspricht einer Verringerung des Übergangsmoments mit wachsendem Verdrillungswinkel — das bei orthogonaler Stellung der π -Elektronenteilsysteme schließlich auf Null abfällt.

Wie Abb. 1 zeigt, weist das Trimethincyanin **3** eine sterisch bedingte schraubenförmige Verdrillung der Atomkerne C-14/N-3/C-2/C-10/C-11/C-10'/C-20' auf, was zu einer teilweisen Entkopplung des 8π -Elektronensystems und damit zu einer — für Polymethine untypischen — Alternation der C—C-Bindungslängen führt; das Polymethin bekommt mehr Polyen-Charakter. Die bei **3** beobachtete bathochrome Verschiebung weist daraufhin, daß die Bindungsordnung der C=C-Bindungen beim Übergang in den Elektronenanregungszustand abnehmen muß; vgl. auch Lit.⁹). Das UV/VIS-spektroskopische Verhalten von **3** ist also qualitativ im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse — was darauf schließen läßt, daß **3** in Lösung eine ähnliche Konfiguration⁷ wie im Kristall besitzt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Der *BASF AG*, Ludwigshafen, danken wir für Chemikalienspenden. D. K., jetzt Institute for Low Temperature and Structure Research, Plac Katedralny 1, PL-50950 Wrocław, VR Polen, dankt für die Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des SFB 127 „Kristallstruktur und chemische Bindung“.

Experimenteller Teil

Physikalische Konstanten, Spektren und Elementaranalysen wurden wie in Lit.¹⁹⁾ angegeben ermittelt. — Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter 141 (Fa. Perkin-Elmer) bei 20°C und einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie) bestimmt. — Die CD-Spektren wurden von Herrn Prof. Dr. G. Snatzke, Univ. Bochum, zur Verfügung gestellt²⁹⁾. — Der verwendete Reinst-Stickstoff wurde mit einer Gasreinigungsanlage (Fa. Normag), in Strömungsrichtung gefüllt mit BTS-Katalysator (BASF AG; Betriebstemp. 100°C), Kieselgel, Kaliumhydroxid und Molekularsieb 5 Å, von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. — Die Röntgenstrukturbestimmungen erfolgten mit einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 und einem Vierkreisdiffraktometer der Fa. Stoe (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Meßtechnik, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$, $\Theta_{\max} = 23^\circ$ für **3**, **8a** und **8b**, $\Theta_{\max} = 27^\circ$ für **14c**; Meßtemp. gleich Raumtemp.). Die Auswertung erfolgte auf den Anlagen TR 440 und SPERRY des Rechenzentrums der Univ. Marburg im System STRUX³⁸⁾ mit den Programmen MULTAN³⁹⁾ und SHELX 76⁴⁰⁾; die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP²⁵⁾ angefertigt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54333, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

α,α' -Dimethyl-1,3-bis(1,3,3-trimethyl-2-indoliny)trimethinium-tetrafluorborat (**3**). — (a) **3** aus **2** und Orthoester: Zu einer Lösung von 1.87 g (10.0 mmol) **2**¹⁹⁾ und 0.67 g (4.5 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 7 ml 1,2-Dichlorethan wurde unter N₂ bei 0°C innerhalb von 10 min eine Lösung von 0.88 g (6.2 mmol) Bortrifluorid-Diethylether in 3 ml 1,2-Dichlormethan unter Rühren getropft. Nach weiterem 10 min. Rühren bei 0°C wurde 5 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ml 1,2-Dichlormethan, 8 ml 32proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure und 10 ml Wasser versetzt und 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen, bis der Feststoff fast farblos war. Der Feststoff wurde in 20 ml Dichlormethan suspendiert, und 0.70 g (Diethylaminomethyl)polystyrol²²⁾ wurden hinzugefügt. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Polymerbase abfiltriert, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen und verworfen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden vereinigt, und das Lösungsmittel

Tab. 1. Atomkoordinaten [x, y und $z \cdot 10^4$; gemittelte absolute Standardabweichung $\bar{\sigma}$ der drei Koordinaten in 10^{-3} Å; $\bar{B} = 1/3 \cdot (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ in Å²] des α,α' -dimethylsubstituierten Trimethincyanins **3**, [C₂₇H₃₃N₂]BF₄

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}	Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}
C1	-560	1388	8218	3	3.3	C1'	1526	2240	2256	3	3.6
C2	178	1699	7164	3	3.2	C2'	1002	2769	3346	3	3.5
N3	463	2465	7469	2	3.9	N3'	1004	3602	2976	2	4.1
C4	15	3558	9165	3	4.7	C4'	1624	4461	1065	3	4.8
C5	-588	3704	10269	3	5.3	C5'	2146	4400	-120	3	5.4
C6	-1222	3102	10744	3	5.1	C6'	2488	3625	-586	3	5.2
C7	-1293	2324	10137	3	4.1	C7'	2323	2872	104	3	4.5
C8	-701	2175	9032	3	3.4	C8'	1804	2926	1293	3	3.7
C9	-69	2788	8584	3	3.5	C9'	1483	3706	1740	3	3.7
C10	533	1255	6048	3	3.6	C14'	753	4363	3758	3	5.4
C11	766	1656	4903	3	3.9	C15'	2366	1755	2535	3	4.7
C10'	536	2470	4480	3	3.7	C16'	867	1621	1767	3	5.1
C14	1312	2878	6901	3	4.7	B	2230	5267	6322	4	5.3
C15	-196	674	8988	3	4.4	F1	2703	4540	6277	3	10.6
C16	-1410	1078	7736	3	4.8	F2	2685	5880	6890	3	9.1
C20	678	292	6121	3	4.9	F3	1387	5106	7018	3	7.5
C20'	-284	2940	5178	3	4.6	F4	2164	5553	5187	4	12.3

wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt 0.52 g (24%) **3**, das noch geringfügig verunreinigt ist. 0.33 g **3** wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C in einem 100-ml-Vorlagekölbchen vorsichtig mit 7 ml Dichlormethan und dann 50 ml Diethylether überschichtet. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 0.017 g (5%, bezogen auf das eingesetzte Rohprodukt) **3** als metallischgrün glänzende Kristalle vom Schmp. 174°C. — UV/VIS (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 574 nm (4.716), 311 (4.000), 278 (3.954), 270 (3.954), 208 (4.322). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (s, 12H, 15-, 16- und 15'-, 16'-H), 2.07 (s, 6H, 20-, 20'-H), 3.66 (s, 6H, 14-, 14'-H), ca. 7.2–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 7.42 (s, 1H, 11-H). — ¹³C-NMR (CD₂SOCD₃): δ = 18.2 (qd, ¹J = 128.5 und ³J = 6.4 Hz, C-20, -20'), 25.7 (qq, ¹J = 130.0 und ³J = 4.3 Hz, C-15, -16 und C-15', -16'), 37.7 (q, ¹J = 141.6 Hz, C-14, -14'), 50.3 (m, C-1, -1'), 108.2 (m, C-10, -10'), 111.9 (dd, ¹J = 164.8 und ³J = 7.9 Hz, C-4, -4'), 122.0 (dd, ¹J = 154.4 und ³J = 6.7 Hz, C-7, -7'), 125.2 (ddd, ¹J = 164.2, ³J = 7.9 und ²J = 3.1 Hz, C-6, -6'), 128.3 (dd, ¹J = 155.6 und ³J = 7.3 Hz, C-5, -5'), 141.0 (m, C-8, -8'), 143.8 (m, C-9, -9'), 152.5 (dm, ¹J = 152.6 Hz, C-11), 178.0 (m, C-2, -2). — Röntgenstrukturanalyse: siehe Abb. 1 und Tab. 1–3.

[C₂₇H₃₃N₂]BF₄ (472.4) Ber. C 68.65 H 7.04 N 5.93
Gef. C 68.40 H 7.03 N 5.95

(b) **3** aus **4** und **2**: 0.99 g (3.0 mmol) **4** und 0.60 g (3.2 mmol) **2**¹⁹⁾ sowie 0.03 g (0.1 mmol) 2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluorborat¹⁹⁾ (**7a**) als Katalysator wurden unter N₂ 65 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde der feste Rückstand einmal mit 40 ml und dreimal

Tab. 2. Atomabstände (in pm), einige Torsionswinkel (in °) und einige Interplanarwinkel (in °) des α,α' -dimethylsubstituierten Trimethincyanins **3**, [C₂₇H₃₃N₂]BF₄. Die zweiten Werte sind die nach dem „riding model“ längenkoriigierten Mittelwerte

Atomabstände	für C1-C20		für C1'-C20'		Mittel	
C1-C15	154.5(4)	155.8	154.1(4)	155.6	153.9	155.3
C1-C16	153.2(4)	154.5	153.8(4)	155.4	153.8	154.1
C1-C2	153.0(3)	153.3	154.6(3)	154.9	153.8	154.1
C1-C8	150.6(4)	150.7	150.6(4)	150.6	150.6	150.7
C8-C9	137.7(4)	137.7	136.8(4)	136.9	137.3	137.3
C8-C7	138.7(3)	140.1	139.4(4)	140.4	139.1	140.2
C7-C6	139.4(4)	140.4	139.3(4)	140.0	139.4	140.2
C6-C5	137.5(4)	137.7	137.7(5)	137.9	137.6	137.8
C5-C4	139.4(4)	140.1	139.2(4)	139.9	139.3	140.0
C4-C9	137.3(4)	138.7	138.5(4)	139.8	137.9	139.2
C9-N3	142.5(3)	142.8	142.1(3)	142.5	142.3	142.6
N3-C2	133.1(3)	133.9	136.0(3)	136.8	135.9	136.8
C2-C10	142.0(3)	142.6	138.9(3)	139.5	142.3	142.6
C10-C11	138.3(4)	138.6	141.4(4)	141.5	138.9	139.5
N3-C14	146.7(4)	148.1	147.3(4)	149.0	147.0	148.5
C10-C20	152.2(4)	153.7	152.0(4)	153.2	152.1	153.4
B-F1	133.5(5)	142.0				
B-F2	137.9(5)	143.0	C(sp ²)-H	98-102(3)		
B-F3	138.2(5)	142.2	C(sp ³)-H	94-107(3-4)		
B-F4	132.8(5)	142.5				
Mittel	135.6(28)	142.4(4)				
Einige Torsionswinkel (in °)						
C9-N3-C2-C10	174.8		C14-N3-C2-C10	-16.2		
N3-C2-C10-C11	-39.6(Z)		C10-C11-C10'-C20'	-19.6		
C2-C10-C11-C10'	-16.9(Z)		N3-C2-C10-C20	139.5		
C10-C11-C10'-C2'	168.4(E)		N3'-C2'-C10'-C20'	24.2		
C11-C10'-C2'-N3'	-163.9(E)		C14'-N3'-C2'-C10'	17.9		
C10'-C2'-N3'-C9'	-175.8					
Einige Interplanarwinkel (in °)						
C1-C9/C1'-C9'	34.7		C1-C9/C1, C15, C16	88.2		
			C1'-C9'/C1', C15', C16'	87.3		

Tab. 3. Bindungswinkel (in °) im α,α' -dimethylsubstituierten Trimethincyanin **3**, $[C_{27}H_{33}N_2]BF_4$, $\sigma = 0.2-0.3^\circ$

	für C1-C20	für C1'-C20'	Mittel		für C1-C20	für C1'-C20'
C15-C1-C16	110.1	110.6	110.4	C9-C8-C14	121.7	119.5 ^{a)}
C2-C1-C15	110.9	116.1 ₃		C2-C8-C14	125.6	127.8 ^{b)}
C2-C1-C16	112.5	109.0 ¹⁾	112.1	C2-C10-C20	118.5	121.6
C8-C1-C15	107.4	110.2 ₃		C11-C10-C20	118.1	119.4
C8-C1-C16	114.4	109.1 ¹⁾	110.3	C2-C10-C11	123.2	118.5
C8-C1-C2	101.2	101.4	101.2	C10-C11-C10'		131.4
C1-C2-N3	108.7	108.0	108.4	F1-B-F2		107.9(4)
C2-N3-C9	111.8	111.4	111.6	F1-B-F3		107.3(3)
N3-C9-C8	108.0	109.0	108.5	F1-B-F4		111.9(4)
C9-C8-C1	109.8	110.3	110.1	F2-B-F3		110.9(3)
Σ	539.5	540.1	539.8	F2-B-F4		107.4(3)
				F3-B-F4		111.5(4)
C8-C9-C4	123.9	123.8	123.9			
C9-C4-C5	116.2	116.3	116.3			
C4-C5-C6	121.2	121.2	121.2			
C5-C6-C7	121.4	121.4	121.4			
C6-C7-C8	117.8	117.9	117.8			
C7-C8-C9	119.4	119.4	119.4			
Σ	719.9	720.0	720.0			

^{a)} Mittel: 120.6. — ^{b)} Mittel: 126.7.

mit je 20 ml Diethylether digeriert; die Etherlösungen wurden verworfen. Der Farbstoff wurde in 20 ml Dichlormethan gelöst, mit 5 ml (22.2 mmol) 32proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure und 10 ml Wasser versetzt, und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether und Dichlormethan gewaschen. Der Feststoff (ca. 0.30 g) wurde in 10 ml Dichlormethan suspendiert, und 0.23 g (Diethylaminomethyl)polystyrol²²⁾ wurden hinzugefügt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurde die Polymerbase abfiltriert, mehrmals mit Dichlormethan gewaschen, und verworfen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt 0.12 g (8%) **3**, das noch geringfügig verunreinigt war. Der gesamte Farbstoff wurde in 4 ml Dichlormethan gelöst und bei 0°C in einem 50-ml-Vorlagekölbchen vorsichtig mit 3 ml Dichlormethan und dann mit 12 ml Diethylether überschichtet. Nach 17stdg. Stehenlassen bei 0°C wurde erneut mit 12 ml Diethylether, und nach insgesamt 27 h mit weiteren 10 ml Diethylether überschichtet. Nach 4tägigem Stehenlassen bei 0°C wurden die Kristalle abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 52 mg (4%) **3** als metallischgrün glänzende Kristalle vom Schmp. 174°C, die in ihren Eigenschaften, besonders dem ¹H-NMR-Spektrum, mit dem nach Methode (a) erhaltenen **3** identisch sind.

Röntgenstrukturbestimmung von $[C_{27}H_{33}N_2]BF_4$ (3): Die röntgenographische Vermessung eines nach Methode (a) hergestellten ca. 0.5 mm großen Kristalls ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1498.0(7)$ pm, $b = 1561.0(7)$ pm, $c = 1084.9(5)$ pm, $\beta = 80.43(4)^\circ$, $V = 2501.8 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.254$ g · cm⁻³. Von 3461 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 847 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{min} = 1\sigma(F)$. Die Lagen der 34 Nicht-H-Atome wurden mit dem MULTAN-Programm bestimmt und bis zu einem R -Wert von 13.1% verfeinert. Nach Hinzufügen berechneter und in einer Δ -Fourier-Synthese überprüfter H-Lagen sank der R -Wert ohne Verfeinerung sofort auf 10.9%. Mit anisotropen Temperaturfaktoren (außer für H) konnte der R -Wert bis auf 5.7% gesenkt werden ($R_w = 6.3\%$ für individuelle Gewichte). Von den 847 unbeobachteten Reflexen wurden in der letzten Verfeinerung (unter Einschluß der H-Atome) 193 größer als F_{min} berechnet. In Tab. 1 sind die endgültigen Atomparameter für **3** aufgeführt (ohne H-Atome). Die verwendete Atomnumerierung folgt aus Abb. 1 und

Ch. Reichardt, H.-D. Engel, R. Allmann, D. Kucharczyk, M. Krestel

der Formel von **3**. Atomabstände, Bindungswinkel sowie einige Torsions- und Interplanarwinkel sind in den Tab. 2 und 3 enthalten.

2-(1,3,3-Trimethyl-2-indolinylden)propanal²¹⁾ (5): Zu 11.4 g (12 ml; 156 mmol) wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 10°C zunächst 6.3 g (41.0 mmol) POCl₃ und danach 7.0 g (37.5 mmol) **2**¹⁹⁾ in 3 ml *N,N*-Dimethylformamid getropft. Nach 2stdg. Erwärmen auf 35°C wurde auf 0°C abgekühlt, das Reaktionsgemisch auf 40 g zerstoßenes Eis gegeben, und die saure Lösung durch Zugabe von 7.1 g Natriumhydroxid in 37.5 g Wasser alkalisch gemacht (pH \approx 7.5), wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen war der pH auf 9.5–10.0 angestiegen. Die wäßrige Phase wurde einmal mit 50 ml und zwölfmal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbe Feststoff wurde nach Trocknen bei Raumtemp./0.05 Torr zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Nach Trocknen bei 70°C/10⁻³ Torr erhielt man 6.3 g (77%) **5** als gelbe Nadeln vom Schmp. 126–129°C (keine Schmp.-Angabe in Lit.²¹⁾). — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 357 nm (4.431), 301 (3.602), 240 (4.031), 207 (3.954). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.62 (s, 6H, 15-, 16-H), 2.09 (s, 3H, 20-H), 3.56 (s, 3H, 14-H), ca. 6.7–7.3 (m, 4H, Aromaten-H), 9.99 (s, 1H, 11-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.4 (qd, ¹J = 128.2 und ³J = 3.1 Hz, C-20), 29.6 (qm, ¹J = 132.4 Hz, C-15, -16), 36.3 (qm, ¹J = 138.5 Hz, C-14), 48.0 (m, C-1), 107.1 (dq, ²J = 22.6 und ²J = 6.1 Hz, C-10), 108.1 (dd, ¹J = 160.5 und ³J = 7.3 Hz, C-4), 121.4 (ddm, ¹J = 158.1 und ³J = 8.5 Hz, C-6), 122.2 (dd, ¹J = 162.1 und ³J = 6.4 Hz, C-7), 127.9 (ddd, ¹J = 161.1, ³J = 7.3 und ²J = 1.2 Hz, C-5), 139.8 (m, C-8), 145.1 (m, C-9), 173.4 (m, C-2), 188.0 (dq, ¹J = 167.8 und ³J = 3.7 Hz, C-11).

$C_{14}H_{17}NO$ (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51
Gef. C 78.32 H 8.04 N 6.46

2-(1-Ethoxy-1-propen-2-yl)-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat (4): Zu einer Lösung von 2.55 g (13.4 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat²⁰⁾ in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden 2.89 g (13.4 mmol) **5** in 50 ml Dichlormethan bei Raumtemp. innerhalb 20 min getropft. Nach 15 min. Weiterführen wurde 1 h auf ca. 35–40°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der gelbe Feststoff in 6 ml Dichlormethan unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen wurde mit 17 ml Diethylether versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Wiederholung dieses Umfällens und Trocknen bei 40°C/10⁻³ Torr erhielt man 3.94 g (89%) **4** als gelbe, hydrolyseempfindliche Kristalle vom Schmp. 114–115°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.63 (s, 6H, 15-, 16-H), 2.09 (d, ⁴J = 0.9 Hz, 3H, 20-H), 4.05 (s, 3H, 14-H), 4.39 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 7.46 (m, 4H, Aromaten-H), 7.66 (m, 1H, 11-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.9 (qd, ¹J = 130.2 und ³J = 5.1 Hz, C-20), 15.2 (qt, ¹J = 127.2 und ²J = 2.6 Hz, CH₂CH₃), 24.3 (qq, ¹J = 131.3 und ³J = 4.8 Hz, C-15, -16), 37.3 (q, ¹J = 144.1 Hz, C-14), 53.9 (m; C-1), 72.2 (tq, ¹J = 147.8 und ²J = 4.4 Hz, CH₂CH₃), 103.3 (m, C-10), 114.6 (ddd, ¹J = 165.5, ³J = 4.4 und ²J = 2.2 Hz, C-4), 122.0 (dm, ¹J = 162.5 Hz, C-7), 128.8 (dm, ¹J = 164.7 Hz, C-5 oder C-6), 129.0 (dm, ¹J = 164.0 Hz, C-6 oder C-5), 141.5 (m, C-8), 142.0 (m, C-9), 164.0 (dq, ¹J = 181.6 und ³J = 4.4 Hz, C-11), 189.0 (m, C-2).

$[C_{16}H_{22}NO]BF_4$ (331.2) Ber. C 58.03 H 6.70 N 4.23
Gef. C 57.79 H 6.67 N 4.16

α -Methyl-1-(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indolinylnyl)-3-(1,3,3-trimethyl-2-indolinylnyl)trimethinium-tetrafluoroborat (8a). — (a) **8a** aus **7a** und *Orthoester*: Eine Lösung von 2.89 g (10.5 mmol) 2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat¹⁹⁾ (**7a**) und 0.74 g (5.0 mmol)

Orthoameisensäure-triethylester in 8 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter N_2 50 h auf $115^\circ C$ erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung goß man in einen 100-ml-Scheidetrichter, der 50 ml Wasser enthielt. Der im Reaktionskolben gebliebene Rückstand wurde mit 40 ml Dichlormethan aufgenommen und ebenfalls in den Scheidetrichter übergeführt. Nach gutem Durchschütteln wurde die organische Phase abgetrennt, viermal mit je 20 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurde der zähflüssige Rückstand dreimal mit je 20 ml Diethylether und einmal mit 10 ml *n*-Pentan digeriert, das Lösungsmittel dekantiert und verworfen. Aus dem zähen Rückstand wurden Lösungsmittelreste im Wasserstrahlvakuum entfernt. Die Festsubstanz wurde nun mit 20 ml Diethylether 12 h heißextrahiert; der Etherextrakt wurde verworfen. Der erhaltene Feststoff wurde mit 20 ml Dichlormethan heißextrahiert und die Extraktionslösung zur Trockne eingengt. Das Farbstoffrohprodukt (0.85 g) wurde in 20 ml eisgekühltem Dichlormethan gelöst. 15 ml dieser Lösung wurden in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben übergeführt (Lösung 1), die restlichen ca. 5 ml wurden mit 15 ml eiskaltem Dichlormethan verdünnt (Lösung 2). Mit 15 ml dieser Lösung 2 wurde Lösung 1 vorsichtig überschichtet. Der Rest von Lösung 2 (ca. 5 ml) wurde wiederum mit 15 ml eiskaltem Dichlormethan verdünnt (Lösung 3). Mit dieser Lösung 3 wurde die bereits im Erlenmeyerkolben befindliche Lösung erneut vorsichtig überschichtet. Nach weiterem Überschichten mit 10 ml eiskaltem Dichlormethan und mit 180 ml eiskaltem Petrolether (Siedebereich $40-60^\circ C$) ließ man die Lösung bis zur völligen Durchmischung ca. 6 d stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei $80^\circ C/0.05$ Torr getrocknet. Man erhielt 0.63 g (27%) **8a** als metallischgrün glänzende Kristalle vom Schmp. $216-218^\circ C$. — UV/VIS (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 552 nm (5.033), 295 (4.000), 278 (4.041), 207 (4.301). — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.49 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, 17-H), 1.68 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 1.71 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 1.73 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 2.21 (m, 2H, 16-H), 2.33 (s, 3H, 20'-H), 3.66 (s, 3H, 14-H), 3.91 (s, 3H, 14'-H), 6.09 (d, 3J = 13.7 Hz, 1H, 10-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 8.14 (d, 3J = 13.8 Hz, 1H, 11-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 8.7 (qm, 1J = 125.7 Hz, C-17), 15.3 (qd, 1J = 128.2 und 3J = 6.1 Hz, C-20'), 27.3 (qm, 1J = 129.7 Hz, C-15, C-15' oder C-16'), 27.4 (qm, 1J = 129.7 Hz, C-15, C-15' oder C-16'), 31.3 (q, 1J = 141.0 Hz, C-14), 35.0 (tm, 1J nicht ermittelbar, C-16), 37.8 (q, 1J = 142.2 Hz, C-14'), 51.3 (m, C-1'), 54.0 (m, C-1), 98.1 (d, 1J = 154.4 Hz, C-10), 110.1 (m, C-10'), 110.3 (ddm, 1J = 163.0 und 3J = 6.7 Hz, C-4), 111.9 (ddm, 1J = 163.6 und 3J = 6.1 Hz, C-4'), 121.8 (dd, 1J = 161.1 und 3J = 6.7 Hz, C-7 oder C-7'), 122.0 (dd, 1J = 159.9 und 3J = 6.7 Hz, C-7' oder C-7), 125.0 (dd, 1J = 163.3 und 3J = 7.0 Hz, C-6), 126.2 (dd, 1J = 163.0 und 3J = 6.7 Hz, C-6'), 128.7 (dm, 1J nicht ermittelbar, C-5 oder C-5'), 128.9 (dm, 1J nicht ermittelbar, C-5' oder C-5), 138.2 (m, C-8), 140.7 (m, C-8'), 143.3 (m, C-9 oder C-9'), 143.5 (m, C-9' oder C-9), 149.0 (dm, 1J = 148.9 Hz, C-11), 172.3 (m, C-2), 180.4 (m, C-2'). — Röntgenstrukturanalyse: siehe Abb. 2 und Tab. 4–6.

$[C_{27}H_{33}N_2]BF_4$ (472.4) Ber. C 68.65 H 7.04
Gef. C 68.48 H 6.99

(b) **8a** aus **5** und **9a**: Eine Lösung von 269 mg (1.25 mmol) des Aldehyds **5**²¹ und 344 mg (1.25 mmol) 3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-tetrafluorborat (**9a**) in 2 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter N_2 2 h auf $115^\circ C$ erhitzt. Nach Zusatz von 0.25 ml (1.1 mmol) 32proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure wurde weitere 43 h auf $115^\circ C$ erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung in 75 ml Wasser gegossen und 17 h im Kühlschrank stehengelassen. Der schmierige Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit Diethylether gewaschen und mit 20 ml Diethylether unter Rückfluß

ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abfiltriert und in wenig Dichlormethan aufgenommen; dann wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Beim Trocknen des Rückstandes ($45^\circ C/0.05$ Torr) blähte sich dieser stark auf und wurde fest. Nach weiterem 30min. Trocknen bei $80^\circ C/0.01$ Torr erhielt man 82.5 mg Rohprodukt. Das Rohprodukt wurde in 2 ml Dichlormethan gelöst und in einem Schliffreagenzglas bei $0^\circ C$ mit 1.5 ml Dichlormethan und 16 ml Petrolether (Siedebereich $40-60^\circ C$) überschichtet. Nach längerem Stehenlassen des verschlossenen Reagenzglases wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 68 mg (11%) **8a** vom Schmp. $216-218^\circ C$, das mit dem nach Methode (a) erhaltenen Farbstoff **8a** identisch ist.

α' -Methyl-1-(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indoliny)-3-(1,3,3-trimethyl-2-indoliny)trimethinium-iodid (**8b**): Eine Lösung von 1.73 g (5.5 mmol) 2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-iodid¹⁹⁾ (**7b**) und 0.37 g (2.5 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 4 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter N_2 60 h auf $115^\circ C$ erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung goß man in einen 100-ml-Scheidetrichter, der 25 ml Wasser enthielt. Der im Reaktionskolben gebliebene Rückstand wurde mit 25 ml Dichlormethan aufgenommen und ebenfalls in den Scheidetrichter übergeführt. Nach gutem Durchschütteln wurde die organische Phase abgetrennt, siebenmal mit je 10 ml Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum und Entfernen von Lösungsmittelresten bei $50^\circ C/10^{-3}$ Torr wurde der zähe Rückstand viermal mit je 5 ml Diethylether digeriert, das Lösungsmittel dekantiert und verworfen. Die Festsubstanz wurde nun 2 h mit 7 ml Diethylether, dann nochmals 14 h mit 7 ml frischem Diethylether heißextrahiert; die Etherextrakte wurden verworfen. Der erhaltene Feststoff wurde mit 10 ml Dichlormethan heißextrahiert und die Extraktionslösung zur Trockne eingengt. Nach Trocknen des Rückstandes bei Raumtemp./0.05 Torr erhielt man 0.20 g metallischgrün glänzendes Rohprodukt, das portionsweise wie folgt weiter gereinigt wurde: Jeweils 0.04 g Rohprodukt wurden in einem Schliffreagenzglas in 2 ml eiskaltem Dichlormethan gelöst. Zurückgebliebene Farbstoffreste wurden in weiteren 2 ml Dichlormethan aufgenommen. Mit dieser verdünnten Farbstofflösung wurde die erste, konzentriertere Lösung bei $0^\circ C$ überschichtet. Das Ganze wurde mit 10 ml *n*-Pentan überschichtet und ca. 10 Tage stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und bei $150^\circ C/10^{-4}$ Torr getrocknet. Aus mehreren Kristallisationsansätzen erhielt man insgesamt 0.14 g (11%) **8b** als metallischgrün glänzende Kristalle vom Schmp. $216-221^\circ C$. — UV/VIS (Methanol): ist identisch mit dem Spektrum von **8a**²⁾. — 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.51 (t, 3J = 7.3 Hz, 3H, 17-H), 1.71 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 1.73 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 1.75 (s, 3H, 15-H, 15'-H oder 16'-H), 2.1–2.3 (m, 2H, 16-H), 2.42 (s, 3H, 20'-H), 3.76 (s, 3H, 14-H), 3.99 (s, 3H, 14'-H), 6.14 (d, 3J = 13.6 Hz, 1H, 10-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 8.15 (d, 3J = 13.6 Hz, 1H, 11-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): ist nahezu identisch mit dem Spektrum von **8a**²⁾. — Röntgenstrukturanalyse: siehe Abb. 2 und Tab. 4–6.

$[C_{27}H_{33}N_2]I$ (512.5) Ber. C 63.28 H 6.49 N 5.47
Gef. C 63.17 H 6.60 N 5.45

Röntgenstrukturbestimmung von $[C_{27}H_{33}N_2]BF_4$ (**8a**) und $[C_{27}H_{33}N_2]I$ (**8b**): Lösungen der Farbstoffe **8a** und **8b** in Dichlormethan wurden jeweils in einem Schliffreagenzglas bei $0^\circ C$ mit *n*-Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen fielen metallischgrün glänzende Kristalle aus, die zur Aufnahme von Einkristall-Röntgendiffraktogrammen geeignet waren.

Die röntgenographische Vermessung eines ca. 0.5 mm großen, plättchenförmigen Kristalls von **8b** ergab folgende Kristalldaten:

Tab. 4. Atomkoordinaten [x , y und $z \cdot 10^4$; gemittelte absolute Standardabweichung $\bar{\sigma}$ in 10^{-3} Å; $\bar{B} = 1/3 \cdot (B_{11} + B_{22} + B_{33})$ in Å²] der α' -methylsubstituierten Trimethincyanine [$C_{27}H_{33}N_2$]X mit X = BF₄[⊖] (**8a**) und X = I[⊖] (**8b**)

Atom	X = BF ₄ [⊖]					X = I [⊖]				
	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}	x	y	z	$\bar{\sigma}$	\bar{B}
C1	3153	6856	2934	5	4.4	3207	6810	2901	8	3.2
C2	2999	6120	2027	5	4.0	3025	6083	1978	8	3.0
N3	3820	5654	1818	4	4.0	3824	5613	1748	6	3.2
C4	5429	5690	2588	6	4.8	5439	5611	2477	9	3.9
C5	5965	6164	3370	6	5.1	6010	6040	3259	9	4.7
C6	5627	6886	4028	6	5.7	5687	6772	3938	9	4.3
C7	4702	7164	3952	6	5.5	4781	7076	3877	9	3.8
C8	4172	6705	3178	5	4.0	4219	6656	3117	9	3.4
C9	4517	5999	2515	5	3.5	4544	5941	2434	8	3.0
C10	2199	5860	1470	5	4.2	2229	5856	1431	8	3.4
C11	1350	6323	1618	5	3.6	1384	6296	1641	8	3.1
C10'	536	6044	1132	5	3.9	567	6038	1154	8	3.1
C14	3947	4895	1004	6	5.5	3943	4877	904	10	4.6
C15	2547	6610	3968	6	5.6	2654	6584	3950	9	4.2
C16	2978	7880	2558	6	5.8	3036	7866	2514	10	4.4
C17	3519	8150	1582	7	7.7	3563	8143	1507	11	6.2
C14'	-1447	5280	1116	5	4.8	-1400	5244	1191	9	3.7
C15'	224	8277	866	6	5.3	253	8240	965	9	4.8
C16'	12	7863	2872	6	5.4	45	7776	2981	10	4.9
C20'	525	5240	300	6	4.3	541	5247	302	9	3.9
C1'	-300	7664	1698	5	3.9	-271	7606	1790	8	3.4
C2'	-260	6584	1366	5	3.8	-234	6560	1417	8	2.5
N3'	-1126	6274	1223	4	4.0	-1081	6243	1282	6	2.7
C4'	-2725	6969	1199	5	5.3	-2667	6940	1240	9	3.9
C5'	-3198	7822	1377	6	5.1	-3143	7791	1425	10	4.3
C6'	-2740	8664	1660	5	4.6	-2717	8611	1733	10	4.7
C7'	-1815	8691	1797	6	4.8	-1766	8646	1880	8	3.8
C8'	-1328	7858	1589	5	4.0	-1294	7811	1704	8	3.5
C9'	-1770	7032	1338	5	3.6	-1734	6997	1412	8	2.7
B(1)	1418	623	644	7	5.5	1460.8	677.3	517.6	6	4.3
F1	1306	346	-396	5	6.2					
F2	1830	1508	723	4	6.4					
F3	527	673	1144	4	6.6					
F4	1915	-50	1210	4	6.3					

Tab. 5. Atomabstände (in pm) in den α' -methylsubstituierten Trimethincyaninen [$C_{27}H_{33}N_2$]X mit X = BF₄[⊖] (**8a**) und X = I[⊖] (**8b**). Die zweiten Werte sind die nach dem „riding model“ längenkorrigierten Mittelwerte

Abstände	X = BF ₄ [⊖]		X = I [⊖]		Mittel	
C16-C17	148.3(10)	149.9	148.9(14)	151.0	148.6	150.5
C1-C15	158.3(8)	159.8	153.4(12)	154.6	155.1	156.3
C1-C16	152.1(8)	153.6	156.5(12)	157.3		
C1-C2	153.1(8)	153.2	152.9(12)	153.2	153.0	153.2
C1-C8	153.1(7)	153.7	152.3(11)	152.9	152.7	153.3
C8-C9	137.3(7)	137.4	137.8(12)	138.1	137.6	137.8
C8-C7	138.2(8)	139.8	136.5(12)	136.9	137.4	138.3
C7-C6	140.7(8)	140.9	139.6(12)	139.8	140.1	140.4
C6-C5	138.1(8)	138.6	139.1(14)	139.4	138.6	139.0
C5-C4	140.4(8)	141.3	139.6(13)	140.9	140.0	141.1
C4-C9	140.0(7)	141.5	139.1(11)	140.1	139.6	140.8
N3-C14	146.7(7)	148.4	145.6(12)	147.3	146.2	147.8
N3-C9	141.7(6)	141.7	141.8(10)	142.2	141.6	142.0
N3-C2	138.6(6)	138.8	137.0(10)	137.3	137.8	138.1
C2-C10	139.9(7)	140.1	137.7(11)	138.4	138.8	139.2
C10-C11	140.7(7)	141.4	140.5(11)	141.4	140.6	141.4
C11-C10'	138.6(7)	138.7	138.1(12)	138.2	138.4	138.5
C10'-C2'	141.3(7)	141.9	141.9(11)	142.5	141.6	142.2
C2'-N3'	134.7(6)	135.3	132.9(10)	133.6	133.8	134.5
N3'-C9'	142.2(6)	142.7	143.1(9)	143.6	141.7	143.2
N3'-C14'	146.8(7)	148.0	147.3(10)	148.2	147.1	148.1
C10'-C20'	151.6(7)	152.2	150.8(12)	151.9	151.2	152.1
C1'-C15'	153.6(8)	155.4	153.7(13)	155.8	153.4	155.3
C1'-C16'	153.5(8)	155.3	152.7(13)	154.6		
C1'-C2'	156.0(7)	157.0	152.7(11)	153.3	154.4	155.1
C1'-C8'	152.9(7)	153.0	153.0(11)	153.1	153.0	153.1
C8'-C9'	135.5(7)	136.2	135.3(11)	136.3	135.4	136.3
C8'-C7'	138.4(7)	139.5	137.1(12)	137.9	137.8	138.7
C7'-C6'	135.9(8)	136.1	140.7(13)	140.8	138.3	138.5
C6'-C5'	139.7(8)	140.5	135.5(13)	136.5	137.6	138.5
C5'-C4'	139.2(8)	139.4	139.5(13)	140.3	139.4	139.8
C4'-C9'	140.6(7)	141.5	138.6(11)	140.4	139.6	140.9
B-F1	134.3(9)	136.5				
B-F2	137.6(8)	139.3				
B-F3	143.8(9)	145.7				
B-F4	137.4(9)	139.2				
Mittel	138.3	140.2				

Tab. 6. Bindungswinkel, einige Torsionswinkel und einige Interplanarwinkel (alle in °) in den α' -methylsubstituierten Trimethincyaninen [$C_{27}H_{33}N_2$]X mit X = BF₄[⊖] (**8a**) und X = I[⊖] (**8b**); $\sigma = 0.4-0.5^\circ$ für **8a**, $\sigma = 0.6-0.8^\circ$ für **8b**

Bindungswinkel	für C1-C16		für C1'-C16'		Mittel
	X=BF ₄ [⊖]	X=I [⊖]	X=BF ₄ [⊖]	X=I [⊖]	
C15-C1-C16	110.7	110.8	112.1	111.6	111.3
C15-C1-C2	110.8	111.8	110.2	110.0	110.7
C15-C1-C8	110.8	110.2	109.3	109.8	110.0
C16-C1-C2	112.6	112.3	114.1	114.4	113.4
C16-C1-C8	110.6	109.9	109.9	109.4	110.0
C1-C16-C17	113.2	113.8	-	-	-
C2-C1-C8	101.1	101.6	100.7	101.2	101.1
C1-C2-N3	108.8	108.4	108.0	108.7	108.5
C2-N3-C9	110.6	111.4	111.5	111.6	111.4
N3-C9-C8	109.7	108.9	109.9	109.0	109.4
C9-C8-C1	109.8	109.7	109.6	109.2	109.6
	540.0	540.0	539.7	539.7	540.0
C8-C9-C4	121.1	122.9	123.5	123.9	123.1
C9-C4-C5	115.3	116.7	114.8	114.9	115.4
C4-C5-C6	123.0	120.4	121.3	122.2	121.7
C5-C6-C7	120.3	121.1	121.9	121.3	121.2
C6-C7-C8	117.1	118.6	117.7	116.9	117.6
C7-C8-C9	122.3	120.2	120.7	120.8	121.0
	720.1	719.9	719.9	720.0	720.0
C9-N3-C14	124.5	123.0	120.1	119.3	121.8
C2-N3-C14	125.0	125.5	127.9	128.4	126.7
N3-C2-C10	120.6	121.2	124.9	125.2	123.0
C1-C2-C10	130.6	130.4	126.8	125.9	128.4
C2-C10-C11	123.5	124.1	117.8	119.3	
			X=BF ₄ [⊖]	X=I [⊖]	
C10-C11-C10'	124.8	125.1	C11-C10'-C20'	120.4	120.1
F-B-F	107.1	112.2	C2'-C10'-C20'	121.6	120.4

Einige

Torsionswinkel

	X = BF ₄ [⊖]	X = I [⊖]	Mittel
C9-N3-C2-C10	-176.7	-178.0	-177.3
N3-C2-C10-C11	-178.0	-178.7	-179.7
C2-C10-C11-C10'	-175.7	-175.6	-175.7
C10'-C2'-N3'-C9'	-169.2	-168.4	-168.8
C11-C10'-C2'-N3'	-160.5	-159.5	-160.0
C10-C11-C10'-C2'	179.9	-178.2	-179.1

Einige

Interplanarwinkel

Interplanarwinkel			Mittel
C1-C9/C1'-C9'		32.0	30.7
C1, C15, C16, C17/C1', C15', C16'		76.7	76.0
C1-C9/C1, C15, C16, C17		88.9	89.4
C1'-C9'/C1', C15', C16'		88.5	89.5

Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1466.6(7)$ pm, $b = 1394.7(7)$ pm, $c = 1205.1(6)$ pm, $V = 2465.0 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.381$ g · cm⁻³. Von 1943 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 213 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 1\sigma(F)$. Die Lage des Iodid-Ions wurde einer Patterson-Synthese entnommen; die Lagen der C- und N-Atome ergaben sich aus einer Δ -Fourier-Synthese. Mit isotropen Temperaturfaktoren (I[⊖] anisotrop) konnte der erste Strukturvorschlag bis zu einem R -Wert von 6.6% verfeinert werden. Nach Hinzufügen berechneter H-Lagen sank der R -Wert ohne Verfeinerung auf 5.9%. Mit anisotropen Temperaturfaktoren (außer für H) konnte der R -Wert bis auf 4.35% abgesenkt werden ($R_w = 4.04\%$ für individuelle Gewichte). Von den 213 unbeobachteten Reflexen wurden in der letzten Verfeinerung (unter Einschluß der H-Atome) 49 größer als F_{\min} berechnet.

Die röntgenographische Vermessung eines ca. 0.5 mm großen Kristalls von **8a** ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1458.5(7)$ pm, $b = 1394.4(7)$ pm, $c = 1227.1(6)$ pm, $V = 2495.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.257$ g · cm⁻³. Von 1986 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 829 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 1\sigma(F)$. Wegen gleicher Raumgruppe und ähnlicher Gitter

terkonstanten wurde der Strukturvorschlag für das Tetrafluoroborat **8a** mit den Atomlagen des Iodids **8b** als Startsatz verfeinert ($R = 27.8\%$). Nach Hinzufügen der vier, aus einer Δ -Fourier-Synthese gewonnenen F-Lagen fiel der R -Wert auf 13.2% (isotrop) bzw. 10.8% (anisotrop, ohne H). Nach Hinzufügen berechneter H-Lagen sank der R -Wert weiter auf 9.2% . Die weitere Verfeinerung (ohne H-Atome) endete mit einem R -Wert von 5.6% ($R_w = 5.6\%$ für individuelle Gewichte). Bei den Berechnungen wurde ein F-Atom im Abstand von 143 pm kugelsymmetrisch um das B-Atom verschmiert und die angegebenen F-Lagen wurden nur mit je 0.75 F-Atomen besetzt. Dabei wurden von den 829 unbeobachteten Reflexen 64 größer als F_{\min} berechnet.

In Tab. 4 sind die endgültigen Atomparameter für **8a** und **8b** aufgeführt (ohne H-Atome). Die verwendete Atomnumerierung folgt aus Abb. 2 und den Formeln von **8a, b**. Atomabstände, Bindungswinkel sowie einige Torsions- und Interplanarwinkel von **8a** und **8b** sind in Tab. 5 und 6 enthalten.

3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat (9a). – (a) *Durch Umlagerung von 7a in Pyridin*: Eine Lösung von 13.8 g (50.0 mmol) 2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat¹⁹⁾ (**7a**) in 30 ml wasserfreiem Pyridin wurde unter N_2 60 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel zunächst im Wasserstrahlvakuum, dann im Feinvakuum unter Erwärmen auf ca. $70^\circ C$ weitgehend abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus wasserfreiem Ethanol unter N_2 umkristallisiert und bei $80^\circ C/10^{-3}$ Torr getrocknet. Man erhielt 9.9 g (72%) **9a** als schwach rosafarbene, glänzende Nadeln vom Schmp. $205^\circ C$, die in der Nähe des Schmelzpunktes sublimieren.

(b) *Durch Umlagerung von 7a in Essigsäure*: Eine Lösung von 0.69 g (2.5 mmol) **7a**¹⁹⁾ in 4 ml Eisessig wurde 60 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum unter Erwärmen auf ca. $80^\circ C$ abdestilliert. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert und bei $80^\circ C/0.05$ Torr getrocknet. Man erhielt 0.49 g (71%) **9a** als nahezu farblose Nadeln vom Schmp. $205^\circ C$.

(c) *Durch Umlagerung von 7a in 1-Butanol*: Eine Lösung von 24.8 g (90.0 mmol) **7a**¹⁹⁾ in 30 ml 1-Butanol wurde 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei fiel aus der anfangs klaren Lösung allmählich ein Feststoff aus. Nach Abkühlen auf $0^\circ C$ wurde der Niederschlag abfiltriert und aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknen bei $90^\circ C/0.05$ Torr erhielt man 21.8 g (88%) **9a** als farblose Nadeln vom Schmp. $205^\circ C$. – 1H -NMR (CD_3SOCD_3): $\delta = 0.40$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, 17-H), 1.51 (s, 3H, 15-H), 2.14 (m, 2H, 16-H), 2.77 (m, 3H, 10-H), 4.00 (m, 3H, 14-H), 7.6 – 8.0 (m, 4H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CD_3SOCD_3): $\delta = 8.2$ (qt, $^1J = 126.5$ und $^2J = 3.7$ Hz, C-17), 13.9 (q, $^1J = 131.6$ Hz, C-10), 20.5 (qm, $^1J = 131.6$ Hz, C-15), 29.6 (tm, $^1J = 131.6$ Hz, C-16), 34.6 (q, $^1J = 144.9$ Hz, C-14), 58.8 (m, C-1), 115.0 (dm, $^1J = 167.7$ Hz, C-4), 123.5 (dm, $^1J = 162.5$ Hz, C-7), 128.9 (dd, $^1J = 164.7$ und $^3J = 7.4$ Hz, C-5), 129.3 (dd, $^1J = 163.6$ und $^3J = 6.3$ Hz, C-6), 139.5 (m, C-8), 142.7 (m, C-9), 196.1 (m, C-2).

$[C_{13}H_{18}N]BF_4$ (275.1) Ber. C 56.76 H 6.60 N 5.09
Gef. C 56.75 H 6.51 N 5.23

Die nach den Methoden (a), (b) und (c) erhaltenen Umlagerungsprodukte besitzen identische 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

2-Ethyl-1,3,3-trimethylindoleninium-iodid (7b): Eine Lösung von 0.38 g (0.38 ml; 2.00 mmol) 2-Ethyliden-1,3,3-trimethylindolin¹⁹⁾ in 2 ml wasserfreiem Ethanol wurde bei $0^\circ C$ unter Rühren mit 0.27 ml 57% wäßriger Iodwasserstoffsäure (2.05 mmol) versetzt. Nach weiteren 15 min bei $0^\circ C$ wurde der Niederschlag abfiltriert, aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert und bei $60^\circ C/0.05$ Torr getrocknet. Man erhielt 0.44 g (70%) **7b** als schwach gelbliche Kri-

stalle vom Schmp. 178 – $179^\circ C$ (Lit.^{26b)} 185 – $186^\circ C$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.47$ (t, $^3J = 7.8$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.71 [s, 6H, $C(CH_3)_2$], 3.49 (q, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.32 (s, 3H, NCH₃), 7.6 – 8.0 (m, 4H, Aromaten-H). – 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **7b** in CD_3SOCD_3 sind mit denen des entsprechenden Tetrafluoroborates **7a**¹⁹⁾ identisch.

$[C_{13}H_{18}N]I$ (315.2) Ber. C 49.54 H 5.76 N 4.44
Gef. C 49.43 H 5.71 N 4.40

Die Schmp.-Bestimmung von **7b** verlief wie folgt: Die Substanz wurde auf eine auf $177^\circ C$ vorgewärmte Kofler-Heizplatte gebracht. Nach dem thermischen Ausgleich wurde die Temperatur langsam auf $178^\circ C$ erhöht, wobei die Substanz zu schmelzen begann. Bei $179^\circ C$ war alles geschmolzen. Bei $180^\circ C$ begannen sich nadelförmige Kristalle des umgelagerten Quartärsalzes **9b** zu bilden, die erneut bei 243 – $244^\circ C$ (Zers.) schmelzen (Lit.^{26b)} $244^\circ C$). Das auf diese Weise entstandene **9b** war identisch mit dem auf nachfolgende Weise hergestellten **9b**.

3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-iodid (9b). – (a) *3-Ethyl-1,3-dimethyl-2-methylenindolin (10)*: 33.0 g (120.0 mmol) 3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-tetrafluoroborat (**9a**) wurden in einem 1-l-Scheidetrichter mit 200 ml Diethylether und 220 ml 3 N Natronlauge versetzt und geschüttelt, bis sich aller Feststoff in das etherlösliche Produkt umgewandelt hat. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und dann verworfen. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der flüssige Rückstand über eine 75 -cm-Mikro-Drehbandkolonne mit Vakuum-Konstanthalter bei 2 Torr fraktionierend destilliert. Man erhielt 19.8 g (88%) **10** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $83^\circ C/2$ Torr, die sich an der Luft bald rot färbte. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.55$ (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3H, 17-H), 1.31 (s, 3H, 15-H), 1.59 (dq, $^2J = 13.4$ und $^3J = 7.3$ Hz, 1H, 16-H^a), 1.76 (dq, $^2J = 13.3$ und $^3J = 7.3$ Hz, 1H, 16-H^b), 3.02 (s, 3H, 14-H), 3.76 (d, $^2J = 1.7$ Hz, 1H, 10-H^a), 3.88 (d, $^2J = 1.7$ Hz, 1H, 10-H^b), 6.51 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1H, 4-H), 6.74 (td, $^3J = 7.4$ und $^4J = 0.9$ Hz, 1H, 6-H), 7.02 (ddd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.2$ und $^5J = 0.4$ Hz, 1H, 7-H), 7.11 (td, $^3J = 7.7$ und $^4J = 1.3$ Hz, 1H, 5-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.9$ (qt, $^1J = 125.1$ und $^2J = 7.4$ Hz, C-17), 28.5 (q, $^1J = 136.7$ Hz, C-14), 28.9 (qm, $^1J = 127.6$ Hz, C-15), 35.8 (tm, $^1J = 126.6$ Hz, C-16), 48.5 (m, C-1), 73.4 (t, $^1J = 158.4$ Hz, C-10), 104.5 (dd, $^1J = 159.6$ und $^3J = 8.2$ Hz, C-4), 118.2 (dd, $^1J = 160.8$ und $^3J = 7.0$ Hz, C-6), 121.9 (dd, $^1J = 156.6$ und $^2J = 8.9$ Hz, C-7), 127.4 (dd, $^1J = 159.3$ und $^3J = 7.3$ Hz, C-5), 135.3 (m, C-8), 147.1 (m, C-9), 160.4 (m, C-2).

$C_{13}H_{17}N$ (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 N 8.48
Gef. C 83.34 H 9.02 N 7.74

(b) *3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-iodid (9b)*: Eine Lösung von 0.38 g (2.0 mmol) 3-Ethyl-1,3-dimethyl-2-methylenindolin (**10**) in 2 ml wasserfreiem Ethanol wurde bei $0^\circ C$ unter Rühren mit 0.27 ml 57% wäßriger Iodwasserstoffsäure (2.05 mmol) versetzt. Nach weiteren 15 min bei $0^\circ C$ wurde der Niederschlag abfiltriert, aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert und bei $60^\circ C/0.05$ Torr getrocknet. Man erhielt 0.36 g (57%) **9b** als gelbliche, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 243 – $244^\circ C$ (Zers.; im abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt) (Lit.^{26b)} $244^\circ C$, die sich an der Luft allmählich lila färben. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.58$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3H, 17-H), 1.71 (s, 3H, 15-H), 2.0 – 2.3 (m, 2H, 16-H), 3.15 (m, 3H, 10-H), 4.35 (m, 3H, 14-H), 7.5 – 7.8 (m, 4H, Aromaten-H). – 1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum des Iodids **9b** in CD_3SOCD_3 sind identisch mit denen des analogen Tetrafluoroborats **9a**.

$[C_{13}H_{18}N]I$ (315.2) Ber. C 49.54 H 5.76 N 4.44
Gef. C 49.51 H 5.74 N 4.40

Racemisches 3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-O,O'-dibenzoyl-L-hydrogentartrat (11): Eine Lösung von 37.8 g (100.5 mmol) (–)-O,O'-Dibenzoyl-L-weinsäure-monohydrat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter N₂ bei Raumtemp. und unter Rühren mit einer Lösung von 18.7 g (100.0 mmol) 3-Ethyl-1,3-dimethyl-2-methylenindolin (**10**) in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach ca. 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der farblose Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde auf ca. 20 ml eingeeengt. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde mit dem ersten Niederschlag vereinigt. Nach Trocknen bei 80°C/0.05 Torr erhielt man 49.2 g (90%) **11** als farblose Kristalle vom Schmp. 134 ± 5°C. – ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 0.43 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, 17-H), 1.26 (s, 3H, 15-H), ca. 1.4–1.9 (m, 2H, 16-H), 2.07 (s, 3H, 10-H), 3.04 (s, 3H, 14-H), 5.85 (s, 2H, 2-, 3-H des Tartrat-Anions), 6.7–7.2 (m, 4H, Aromaten-H des Kations), 7.5–7.7 (m, 6H, *m*- und *p*-Phenyl-H des Anions), 8.0 (dd, ³J = 7.9 und ⁴J = 1.7 Hz, 4H, *o*-Phenyl-H des Anions).

C₃₁H₃₁NO₈ (545.6) Ber. C 68.25 H 5.73 N 2.57
Gef. C 68.13 H 5.68 N 2.62

Racemform-Trennung von 11 durch Umkristallisieren aus Ethanol und Aceton: 49.0 g (89.8 mmol) racemisches **11** wurden unter N₂ in 50 ml wasserfreiem Ethanol unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß gelöst. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 3tägigem Stehenlassen bei 0°C kristallisierte nur wenig Feststoff als kleine scheinbar amorphe Klümpchen aus. Die Klümpchen wurden zwecks Erzeugung weiterer Kristallisationskeime mit dem Spatel zerdrückt, und die Suspension wurde weitere 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Der durch Zersetzungsprodukte leicht verunreinigte Niederschlag (44.5 g) wurde abfiltriert, im Mörser zerrieben, und mit 50 ml Chloroform 10 min ausgekocht. Nach Entfernen des Chloroforms wurde der erhaltene rosafarbene Feststoff bei Raumtemp. mit 70 ml wasserfreiem Ethanol versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. und 6tägigem Stehenlassen bei 0°C wurde der Niederschlag abfiltriert, im Mörser zerrieben, und bei 60°C/0.05 Torr getrocknet. Nach 15min. Auskochen mit 30 ml Chloroform und 6tägigem Stehenlassen der Suspension wurde der Niederschlag abfiltriert, zerrieben und bei 60°C/0.05 Torr getrocknet.

Die so erhaltenen 28.8 g (52.9 mmol) **11** wurden erneut in 20 ml wasserfreiem Ethanol unter Sieden gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und 8tägigem Stehenlassen bei 0°C wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 14.5 g (26.5 mmol) **11**, die nun mit 50 ml wasserfreiem Aceton unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wurden. Innerhalb von 45 min wurden weitere 80 ml Aceton zugegeben, bis sich alles gelöst hatte. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und 8tägigem Stehenlassen bei 0°C wurde der Niederschlag durch Dekantieren abgetrennt, im Mörser zerrieben und bei 60°C/0.05 Torr getrocknet. Man erhielt 8.1 g **11**.

Zur Feststellung des Enantiomerenüberschusses wurden davon 0.15 g, wie nachfolgend beschrieben, in den Trimethinfarbstoff **14a** übergeführt. Anhand der relativen Intensität der 15-/15'-H-Signale im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **14a** ergab sich ein e.e.-Wert von ca. 75%.

7.9 g (14.5 mmol) **11** wurden erneut mit 30 ml wasserfreiem Aceton unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 1 h wurden weitere 40 ml Aceton langsam zugegeben, bis sich aller Feststoff auflöste. Nach Abkühlen auf Raumtemp., 3tägigem Stehenlassen bei Raumtemp., und 21tägigem Stehenlassen bei 5°C wurde der Niederschlag durch Dekantieren abgetrennt, zerrieben und bei 80°C/0.05 Torr getrocknet. Man erhielt 4.7 g **11**, von denen wieder 0.15 g zur Feststellung des Enantiomerenüberschusses abgetrennt wurden. Es ergab sich ein e.e.-Wert von ca. 94% (bestimmt durch Ausschei-

den und Wägen der Papierflächen unter den 15-/15'-H-Signalen im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **14a**).

4.5 g (8.3 mmol) **11** wurden erneut mit 10 ml wasserfreiem Aceton unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurden weitere 32 ml Aceton zugegeben, bis sich aller Feststoff löste. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und 7tägigem Stehenlassen bei 5°C (Kühlschrank) wurde der Niederschlag durch Dekantieren abgetrennt, zerrieben und bei 80°C/0.05 Torr getrocknet. Man erhielt 3.4 g **11**, von denen 0.15 g zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses nach der oben beschriebenen Wägemethode verwendet wurden. Es ergab sich ein e.e.-Wert von ca. 97% an (*S*)-**11**.

(*S*)-(–)-3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-tetrafluorborat (**12a**): 0.55 g (1.00 mmol) des Dibenzoylhydrogentartrates (*S*)-**11** (e.e.-Wert ca. 97%) aus dem oben beschriebenen Versuch wurden unter Rühren bei 65°C in 8.5 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Die Lösung wurde auf 40°C abgekühlt, mit 0.25 ml 32proz. wäßrigem HBF₄ versetzt, und unter Rühren langsam auf 0°C gebracht. Der farblose Niederschlag (ca. 0.25 g) wurde abfiltriert und aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0.23 g (42%) **12a** als farblose Nadeln vom Schmp. 205°C. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **12a** sind mit denen von racemischem **9a** identisch. – [α]_D²⁰ = –44.6 (c = 1.00 in Methanol). – CD-Spektrum (Acetonitril)²⁹: Δε_{extrem}(λ) = –1.009 l/(mol · cm) (276 nm), –0.958 (269), –2.551 (217); vgl. Abb. 3.

[C₁₃H₁₈N]BF₄ (275.1) Ber. C 56.76 H 6.60 N 5.09
Gef. C 56.58 H 6.54 N 5.07

(*S*)-(–)-3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-bromid (**12b**): 0.15 g (0.275 mmol) des Dibenzoylhydrogentartrates (*S*)-**11** (e.e.-Wert ca. 97%) wurden bei 65°C in 2.7 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit 0.04 ml 48proz. wäßrigem HBr versetzt. Da kein Niederschlag ausfiel, wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand bei 60°C/0.05 Torr getrocknet. Nach Zugabe von 3 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde 10 min unter Rühren zum Sieden erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt, und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff (ca. 62 mg) wurde in einem Reagenzglas in 0.5 ml Chloroform gelöst und mit 0.5 ml eines Chloroform/Diethylether-Gemisches (2:1, cl/l) sowie mit 0.5 ml Diethylether überschichtet. Das verschlossene Reagenzglas wurde bis zur völligen Durchmischung bei Raumtemp. stehengelassen; der Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80°C/0.05 Torr getrocknet. Man erhielt 51 mg (69%) **12b** als feine farblose Nadeln vom Schmp. 206–209°C. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **12b** sind identisch mit denen des racemischen Tetrafluorborates **9a**. – [α]_D²⁰ = –45.7 (c = 1.00 in Methanol).

[C₁₃H₁₈N]Br (268.2) Ber. C 58.22 H 6.76 N 5.22
Gef. C 58.12 H 6.72 N 5.17

(*S*)-(–)-3-Ethyl-1,2,3-trimethylindoleninium-iodid (**12c**): 0.15 g (0.275 mmol) des Dibenzoylhydrogentartrates (*S*)-**11** (e.e.-Wert ca. 97%) wurden bei 65°C in 2.7 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit 0.05 ml 57proz. wäßrigem HI versetzt. Nach kurzer Zeit bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Abkühlen auf 0°C wurde der Niederschlag abfiltriert, aus wasserfreiem Ethanol umkristallisiert und bei 80°C/0.05 Torr getrocknet. Man erhielt 63 mg (73%) **12c** als leicht bräunliche Kristalle vom Schmp. 231–232°C (Zers.). – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **12c** sind identisch mit denen des racemischen Tetrafluorborates **9a**. – [α]_D²⁰ = –38.9 (c = 1.00 in Methanol).

[C₁₃H₁₈N]I (315.2) Ber. C 49.54 H 5.76 N 4.44
Gef. C 49.46 H 5.65 N 4.45

1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indolinyl)trimethinium-tetrafluoroborat (meso- und Racemform 13a): 0.69 g (2.50 mmol) racemisches Tetrafluoroborat **9a** und 0.19 g (1.25 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 2 ml wasserfreiem Pyridin wurden 2 h auf 115°C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde in 80 ml Wasser gegossen und ca. 12 h bei ca. 5°C stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und das Rohprodukt (0.51 g) bei 80°C/0.05 Torr getrocknet. Zum Reinigen wurden jeweils 30 mg des Rohproduktes in Präparatgläschen (Durchmesser 2 cm, Höhe 4.5 cm) eingewogen, in 2 ml Methanol gelöst und mit je 1.5 ml Wasser versetzt. Nachdem man die Gläschen ca. 30 min verschlossen stehen ließ, wurden sie nach Entfernen des Deckels ca. 3 d bei Raumtemp. stehengelassen, bis durch Verdunsten des Methanols der Farbstoff auskristallisierte. Nach Abfiltrieren erhielt man aus insgesamt 17 parallelen Ansätzen 0.35 g (59%) **13a** als metallischblau glänzende Nadeln vom Schmp. 242–245°C. – UV/VIS (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 546 (5.137), 514 (4.929), 279 (4.079), 207 (4.255). – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.51 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, 17-, 17'-H), 1.68 (s, 3H, 15-, 15'-H der Racemform), 1.69 (s, 3H, 15-, 15'-H der meso-Form), 2.14–2.27 (m, 4H, 16-, 16'-H), 3.70 (s, 6H, 14-, 14'-H), 6.80 (d, ³J = 13.5 Hz, 2H, 10-, 10'-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 8.34 (t, ³J = 13.5 Hz, 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 8.7 (qm, ¹J = 126.3 Hz, C-17, -17'), 27.6 (qm, 130.0 Hz, C-15, -15'), 31.4 (q, ¹J = 141.6 Hz, C-14, -14'), 35.3 (tm, ¹J = 128.8 Hz, C-16, -16'), 54.3 (m, C-1, -1'), 104.3 (dd, ¹J = 157.5 und ³J = 6.1 Hz, C-10, -10'), 110.6 (ddm, ¹J = 162.4 und ³J = 7.0 Hz, C-4, -4'), 122.1 (dd, ¹J = 159.9 und ³J = 7.3 Hz, C-7, -7'), 125.4 (dd, ¹J = 163.0 und ³J = 6.7 Hz, C-6, -6'), 128.9 (dm, ¹J = 163.6 Hz, C-5, -5'), 138.4 (m, C-8, -8'), 143.5 (m, C-9, -9'), 149.6 (d, ¹J = 147.7 Hz, C-11), 173.3 (m, C-2, -2').

[C₂₇H₃₃N₂]BF₄ (472.4) Ber. C 68.65 H 7.04 N 5.93
Gef. C 68.64 H 7.06 N 6.08

1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indolinyl)trimethinium-iodid (meso- und Racemform 13b): 0.315 g (1.00 mmol) racemisches Iodid **9b** und 0.074 g (0.50 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 1 ml wasserfreiem Pyridin wurden 2 h auf 115°C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde in 40 ml Wasser gegossen und ca. 12 h bei ca. 5°C stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen, und das Rohprodukt (0.22 g) getrocknet. Die Reinigung erfolgte analog zu der von **13a** durch Auflösen von Portionen zu je 30 mg in 2 ml wasserfreiem Methanol, Unterschichten mit je 1 ml Tetrachlormethan und Verdunstenlassen des Lösungsmittels bei Raumtemp. (ca. 3 d). Insgesamt erhielt man nach dem Trocknen bei 140°C/0.05 Torr 0.18 g (70%) **13b** als metallischblau glänzende Rhomben vom Schmp. 289–290°C, die noch Kristalllösungsmittel enthalten, das sich auch durch fünftägiges Trocknen bei 140°C/10⁻⁴ Torr nicht ganz entfernen läßt (Elementaranalyse!). – UV/VIS (Methanol): Identisch mit dem Spektrum von **13a**. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.51 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, 17-, 17'-H), 1.67 (s, 3H, 15-, 15'-H der Racemform), 1.68 (s, 3H, 15-, 15'-H der meso-Form), 2.12–2.26 (m, 4H, 16-, 16'-H), 3.82 (s, 6H, 14-, 14'-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 7.46 (d, ³J = 13.4 Hz, 2H, 10-, 10'-H), 8.39 (t, ³J = 13.4 Hz, 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 8.6 (qm, ¹J = 126.3 Hz, C-17, -17'), 27.5 (qm, ¹J = 130.0 Hz, C-15, -15'), 32.5 (q, ¹J = 141.6 Hz, C-14, -14'), 35.1 (tm, ¹J = 128.8 Hz, C-16, -16'), 54.0 (m, C-1, -1'), 104.8 (dd, ¹J = 157.5 und ³J = 6.1 Hz, C-10, -10'), 110.4 (ddm, ¹J = 162.4 und ³J = 7.0 Hz, C-4, -4'), 122.0 (dd, ¹J = 159.9 und ³J = 7.3 Hz, C-7, -7'), 125.2 (dd, ¹J = 163.0 und ³J = 6.7 Hz, C-6, -6'), 128.7 (dm, ¹J = 163.6 Hz, C-5, -5'), 138.2 (m, C-8, -8'), 143.3 (m, C-9, -9'), 149.4 (d, ¹J = 147.7 Hz, C-11), 172.8 (m, C-2, -2').

(S,S)-(+)-1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indolinyl)trimethinium-tetrafluoroborat (14a). – (a) Aus dem Dibenzoylhydrogentartrat **11** zur Ermittlung des Enantiomerenüberschusses bei der fraktionierenden Kristallisation von racemischem **11**: Jeweils 0.15 g (0.275 mmol) Dibenzoylhydrogentartrat **11** aus den Versuchen zur Racemform-Trennung von **11** wurden in 2.7 ml wasserfreiem Ethanol unter Erwärmen auf ca. 70°C gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 40°C wurden 0.079 ml (0.350 mmol) 32proz. wäßriges HBF₄ zugegeben. Nach weiterem Abkühlen auf 0°C wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und aus 1.6 ml wasserfreiem Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 30 mg (0.109 mmol) Tetrafluoroborat als farblose Nadeln, die in ein ca. 7 cm langes Schmelzglas eingewogen und mit 10.4 mg (0.070 mmol) Orthoameisensäure-triethylester sowie 0.15 ml wasserfreiem Pyridin versetzt wurden. Das Reagenzglas wurde mit einem Kühlfinger verschlossen und der Inhalt 2 h auf ca. 115°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 5 ml Wasser hinzugefügt und ca. 12 h bei ca. 5°C stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt jeweils ca. 22 mg (34%) des Farbstoffes **14a**, von dem der jeweilige e.e.-Wert durch Vergleich der relativen Signalintensitäten des 15-/15'-H-Signals im 400-MHz-¹H-NMR-Integralspektrum ermittelt wurde. Einzelheiten siehe Lit.²⁾

(b) Aus dem nahezu enantiomerenreinen Tetrafluoroborat (*S*)-**12a**, gewonnen aus der Racemform-Trennung von **11**: 58.1 mg (0.211 mmol) des Tetrafluoroborates (*S*)-(-)-**12a** (e.e.-Wert ca. 97%) und 20.4 mg (0.138 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 0.17 ml wasserfreiem Pyridin wurden in einem ca. 7 cm langen Schmelzglas mit eingehängtem Kühlfinger 2 h auf ca. 115°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 5 ml Wasser versetzt und ca. 12 h bei ca. 5°C stehengelassen. Nach Abfiltrieren des Niederschlages und Waschen mit Wasser erhielt man 44.6 mg Rohprodukt, das in einem 10-ml-Rundkolben in 3 ml Methanol gelöst, mit 2 ml Wasser versetzt, und ca. 7 d bei Raumtemp. unter Lichtausschluß offen stehengelassen wurde, wobei das Methanol allmählich verdunstet. Aus der Lösung kristallisierte der Farbstoff allmählich in Form metallischblau glänzender Prismen aus. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100°C/0.05 Torr erhielt man 40.4 mg (81%) **14a** vom Schmp. 243–247°C. – [α]_D²⁰ = +680 (c = 0.486 in Methanol). – UV/VIS (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 546 nm (5.137), 514 (4.929), 276 (4.079), 207 (4.255). – CD-Spektrum (Acetonitril)²⁹⁾: $\Delta\epsilon_{\text{extrem}}(\lambda)$ = +3.871 l/(mol · cm) (544 nm), +3.075 (517), –2.563 (274.5), –4.037 (247); vgl. Abb. 4. – ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.50 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, 17-, 17'-H), 1.68 (s, 6H, 15-, 15'-H), 2.14–2.27 (m, 4H, 16-, 16'-H), 3.70 (s, 6H, 14-, 14'-H), 6.80 (d, ³J = 13.4 Hz, 2H, 10-, 10'-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 8.34 (t, ³J = 13.5 Hz, 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): identisch mit dem Spektrum der meso- und Racemform **13a**.

[C₂₇H₃₃N₂]BF₄ (472.4) Ber. C 68.65 H 7.04 N 5.93
Gef. C 68.82 H 7.20 N 6.04

(S,S)-(+)-1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indolinyl)trimethinium-bromid (14b): 38.6 mg (0.144 mmol) des Bromids (*S*)-(-)-**12b** (e.e.-Wert ca. 97%) und 13.0 mg (0.088 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 0.15 ml wasserfreiem Pyridin wurden wie für **13a** beschrieben 2 h auf 115°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 5 ml Wasser hinzugefügt und die Lösung 2 d bei ca. 5°C stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (10.9 mg) wurde in einem Präparatgläschen in 1 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 1 ml Wasser versetzt. Nach 8tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. unter Lichtausschluß wurden die metallischblau glänzenden, jedoch schlecht ausgebildeten kleinen Kristalle abfiltriert und getrocknet.

Man erhielt 8.8 mg (25%) **14b** vom Schmp. 297–298°C, das auch nach Trocknen bei 150°C/10⁻⁴ Torr über P₄O₁₀ noch ca. 1.5 mol Kristallwasser enthält. — UV/VIS (Methanol): identisch mit dem Spektrum des Tetrafluoroborates **13a**. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.51 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, 17-, 17'-H), 1.67 (s, 6H, 15-, 15'-H), 1.71 (s, ca. 3H, vom Kristallwasser), 2.14–2.26 (m, 4H, 16-, 16'-H), 3.82 (s, 6H, 14-, 14'-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 7.51 (d, ³J = 13.5 Hz, 2H, 10-, 10'-H), 8.37 (t, ³J = 13.4 Hz, 1H, 11-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): identisch mit dem Spektrum des Iodids **13b**.

[C₂₇H₃₃N₂]Br · 1.5 H₂O (474.5) Ber. C 65.85 H 7.37 N 5.69
Gef. C 65.72 H 7.29 N 5.63

(*S,S*)-(+) - 1,3-Bis(3-ethyl-1,3-dimethyl-2-indoliny) trimethinium-iodid (**14c**): 63.0 mg (0.200 mmol) des Iodids (*S,S*)-(–)-**12c** (e.e.-Wert ca. 97%) und 18.9 mg (0.128 mmol) Orthoameisensäure-triethylester in 0.15 ml wasserfreiem Pyridin wurden wie für **13a** beschrieben 2 h auf 115°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 5 ml Wasser versetzt und die Lösung 2 d bei ca. 5°C stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (49.6 mg) wurde in einem Präparatgläschen in 3.3 ml Methanol gelöst, die Lösung mit 2.5 ml Wasser versetzt und mit 1 ml Tetrachlormethan unterschichtet. Der Zusatz von CCl₄ verhindert, daß die schweren Kristalle des Iodids **14c** zu Boden sinken. Die Kristalle wuchsen an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten. Nach 7tägigem Stehenlassen bei Raumtemp. unter Lichtausschluß wurden die Kristalle abfiltriert und bei 140–150°C/10⁻⁴ Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Man erhielt 40.0 mg (39%) **14c** vom Schmp. 289–290°C als metallischblau glänzende Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. — UV/VIS (Methanol): identisch mit dem Spektrum des Tetrafluoroborates **13a**. — ¹H-NMR (CDCl₃; 400 MHz): δ = 0.51 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, 17-, 17'-H), 1.68 (s, 6H, 15-, 15'-H), 2.14–2.27 (m, 4H, 16-, 16'-H), 3.82 (s, 6H, 14-, 14'-H), 7.1–7.4 (m, 8H, Aromaten-H), 7.44 (d, ³J = 13.4 Hz, 2H, 10-, 10'-H), 8.39 (t, ³J = 13.4 Hz, 1H, 11-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃; 100 MHz): identisch mit dem Spektrum der *meso*- und *Racem*form **13a**. — Röntgenstrukturanalyse siehe Abb. 6 und Tab. 7–9.

[C₂₇H₃₃N₂]I (512.5) Ber. C 63.28 H 6.49 N 5.47
Gef. C 63.17 H 6.56 N 5.38

Röntgenstrukturbestimmung von [C₂₇H₃₃N₂]I [(*S,S*)-(+) - **14c**]: Die röntgenographische Vermessung eines ca. 0.5 mm großen Kristalls ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe P₃2₁, a = 1130.2(4) pm, b = 1130.2(4) pm, c = 3738.6(5) pm, V = 4135.7 · 10⁶ pm³, Z = 6, D_x = 1.235 g · cm⁻³. Von 2250 gemessenen un-

Tab. 7. Atomkoordinaten [x, y und z · 10⁴, gemittelte absolute Standardabweichung σ der drei Koordinaten in 10⁻³ Å] des chiralen Trimethincyanins **14c**, [C₂₇H₃₃N₂]I

Atom	x	y	z	σ	Atom	x	y	z	σ
C1	4583	1130	1234	27	C1'	5382	-20	-225	22
C2	5888	1086	1214	22	C2'	6552	124	-23	17
N3	6434	1383	1571	24	N3'	7534	192	-293	22
C4	5626	1549	2179	33	C4'	7286	-536	-953	26
C5	4802	1547	2432	38	C5'	6459	-904	-1227	30
C6	3508	1307	2200	31	C6'	5205	-1176	-1198	34
C7	3373	1119	1844	25	C7'	4767	-738	-860	47
C8	4399	1227	1646	23	C8'	5616	-363	-585	26
C9	5562	1416	1825	29	C9'	6910	-204	-630	20
C10	6652	1034	928	25	C10'	6921	645	319	26
C11	6174	716	578	23					
C14	7764	1561	1659	20	I	454	1576	854	2
C15	4543	2267	1044	32	C14'	8939	769	-215	27
C16	3336	-267	1126	28	C15'	4173	-1728	-42	41
C17	3188	-1496	1218	35	C16'	4644	516	-216	48
					C17'	5596	2128	-340	38

abhängigen Reflexen wurden 2050 mit F⁰ > 2σ zur Verfeinerung verwandt. Es ergab sich ein R-Wert von 10.75%.

In Tab. 7 sind die endgültigen Atomparameter für **14c** aufgeführt (ohne H-Atome). Die verwendete Atomnummerierung folgt aus

Tab. 8. Atomabstände (in pm) des chiralen Trimethincyanins **14c**, [C₂₇H₃₃N₂]I. Die zweiten Werte sind die nach dem „riding model“ längenkorrigierten Mittelwerte

Abstände	für C1 - C17		für C1' - C17'	
C16-C17	135.8(5.1)	140.2	166.2(5.9)	167.7
C 1-C16	155.5(3.0)	155.5	125.4(7.4)	133.8
C 1-C15	148.9(4.6)	151.2	185.1(3.8)	191.7
C 1-C 2	150.3(4.1)	152.2	145.9(2.9)	147.7
C 1-C 8	156.5(3.5)	158.2	146.1(2.9)	147.8
C 8-C 9	139.3(4.2)	139.7	139.2(3.7)	142.3
C 8-C 7	132.9(3.8)	134.7	132.1(4.2)	138.9
C 7-C 6	134.3(4.3)	135.7	153.0(5.8)	155.2
C 6-C 5	160.1(5.6)	161.5	129.6(4.9)	134.6
C 5-C 4	132.5(5.5)	136.5	130.7(3.1)	132.5
C 4-C 9	133.1(3.3)	134.6	138.9(3.2)	141.0
C 9-N 3	138.2(4.1)	140.6	140.7(2.3)	145.0
N 3-C 2	143.6(2.7)	144.5	147.4(2.7)	150.3
N 3-C14	145.1(3.7)	146.7	141.2(2.9)	141.8
C 2-C10	139.6(3.3)	139.9	138.1(2.5)	141.1
C10-C11	139.1(2.5)	139.5	131.4(3.4)	131.9

Tab. 9. Bindungswinkel, einige Torsions- und Interplanarwinkel (in Grad) des chiralen Trimethincyanins **14c**, [C₂₇H₃₃N₂]I, σ = 2–3°. Die Lage der Ebenen wurde nach der Methode der gewichteten kleinsten Fehlerquadrate berechnet

Bindungswinkel	für C1 - C17	für C1' - C17'
C17-C16-C 1	123.9(2.8)	107.4(4.2)
C16-C 1-C15	110.4(2.2)	99.9(3.0)
C 2-C 1-C15	117.3(2.3)	94.6(1.8)
C 2-C 1-C16	111.1(2.2)	135.8(2.3)
C 8-C 1-C15	110.3(2.2)	101.7(1.8)
C 8-C 1-C16	104.1(2.1)	
C 8-C 1-C 2	102.6(2.1)	103.5(2.0)
C 1-C 2-N 3	105.1(2.1)	105.5(1.3)
C 2-N 3-C 9	114.5(2.4)	110.7(1.9)
N 3-C 9-C 8	107.3(2.0)	105.0(1.7)
C 9-C 8-C 1	109.5(2.1)	113.3(2.2)
N 3-C 9-C 4	133.4(2.8)	133.8(2.3)
C 8-C 9-C 4	119.2(3.3)	121.0(1.9)
C 9-C 4-C 5	135.2(4.0)	119.9(2.6)
C 4-C 5-C 6	101.4(2.9)	122.4(2.1)
C 5-C 6-C 7	125.8(3.2)	118.9(3.1)
C 6-C 7-C 8	120.8(2.8)	116.4(3.6)
C 7-C 8-C 9	117.4(2.1)	119.7(2.6)
C 7-C 8-C 1	133.0(2.3)	127.0(3.1)
C 9-N 3-C14	122.9(1.9)	126.9(1.8)
C 2-N 3-C14	122.5(1.9)	121.8(1.7)
N 3-C 2-C10	121.3(2.2)	123.5(1.9)
C 1-C 2-C10	132.6(2.0)	126.3(1.9)
C 2-C10-C11	124.4(2.4)	129.9(2.6)
C10-C11-C10'	122.1(2.3)	

Einige Torsionswinkel

C 9-N 3-C 2 -C10	+179.1(2.4)
N 3-C 2-C10 -C11	+178.1(2.4)
C 2-C10-C11 -C10'	-178.2(2.5)
C10-C11-C10' -C 2'	+167.4(2.5)
C11-C10' -C2' -N 3'	+176.3(2.5)
C10' -C2' -N3' -C 9'	-169.9(2.0)
C14-N 3-C 2-C10	- 4.0(3.6)
C14' -N3' -C2' -C10'	+ 1.9(3.4)

Einige Interplanarwinkel

Ebene 1 / Ebene 2	4.6(1.0)
Ebene 1 / Ebene 3	3.9(0.6)
Ebene 2 / Ebene 3	8.1(0.4)
Ebene 1 = N-3/C-2/C-10/C-11/C-10'	
Ebene 2 = C-1/C-8/C-7/C-6/C-5/C-4/C-9/N-3/C-2	
Ebene 3 = C-1'/C-8'/C-7'/C-6'/C-5'/C-4'/C-9'/N-3'/C-2'	

Abb. 6 und der Formel von **14c**. Atomabstände, Bindungswinkel sowie einige Torsions- und Interplanarwinkel sind in den Tab. 8 und 9 enthalten.

Das entsprechende chirale Tetrafluoroborat **14a**, [C₂₇H₃₃N₂]BF₄, kristallisiert in der Raumgruppe *Fdd2* mit *a* = 4990(3) pm, *b* = 1964.3(8) pm und *c* = 1082.1(6) pm; seine Struktur konnte jedoch bisher nicht bestimmt werden.

CAS-Registry-Nummern

2: 39478-24-5 / 3: 124244-67-3 / 4: 124244-69-5 / 5: 124244-70-8 / 7a: 112549-45-8 / 7b: 124244-75-3 / (±)-**8a**: 124244-72-0 / (±)-**8b**: 124266-49-5 / (±)-**9a**: 124244-74-2 / (±)-**9b**: 124244-76-4 / (±)-**10**: 124244-77-5 / (S)-**11**: 124338-31-4 / (±)-**11**·DBHT[⊖]: 124338-30-3 / **12a**: 124338-32-5 / **12b**: 124338-33-6 / **12c**: 124338-34-7 / meso-**13a**: 124244-79-7 / (±)-**13a**: 124266-12-2 / meso-**13b**: 124244-80-0 / (±)-**13b**: 124244-81-1 / **14a**: 124338-36-9 / **14b**: 124338-37-0 / **14c**: 124338-80-3 / Triethylxonium-tetrafluoroborat: 368-39-8 / 2-Ethyliden-1,3,3-trimethylindolin: 39478-24-5 / Iodwasserstoffsäure: 10034-85-2 / (–)-*O,O'*-Dibenzoyl-L-weinsäure-monohydrat: 2743-38-6 / Orthoameisensäure-triethylester: 122-51-0 / HBF₄: 16872-11-0 / HBr: 10035-10-6

- ¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf dem 10. Internationalen Farbensymposium in Trier am 4. Oktober 1988.
- ²⁾ H.-D. Engel, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1987.
- ³⁾ Neuere Übersichten über Polymethinfarbstoffe: ^{3a)} R. Raue, O. Rieger in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 635ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978. — ^{3b)} J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, S. 162ff., Springer, Berlin 1980. — ^{3c)} D. M. Sturmer, D. R. Diehl in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 3. Aufl., **18** (1982) 848. — ^{3d)} P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, S. 226ff., Springer, Berlin 1983. — ^{3e)} H. Zollinger, *Color Chemistry*, S. 43ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ⁴⁾ T. H. James, *Adv. Photochem.*, **13** (1986) 329.
- ⁵⁾ M. Maeda, *Laser Dyes*, Academic Press, Tokyo 1984.
- ⁶⁾ S. Dähne, *Z. Chem.* **10** (1970) 133, 168.
- ⁷⁾ Diastereomere Polymethine können sowohl als Konfigurationsisomere (*cis/trans*-Isomere) als auch als Konformationsisomere (*cisoid/transoid*- oder *s-cis/s-trans*-Isomere) bezeichnet werden. Für Isomere, die durch Rotation um Bindungen der formalen Bindungsordnung von ca. 1.5 entstehen, hat sich noch keine einheitliche Bezeichnungsweise durchgesetzt; vgl. hierzu J. Rigaudy, S. P. Klesney (Hrsg.), *Nomenclature of Organic Chemistry*, Section E, Appendix 1, Pergamon Press, Oxford 1979. Wegen der vergleichsweise hohen konfigurativen Stabilität diastereomerer Polymethine im Elektronengrundzustand geben wir in dieser Arbeit der Bezeichnung *cis/trans*- oder *E/Z*-Isomere den Vorzug.
- ⁸⁾ A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, F. A. Mikhailenko, *Usp. Khim.* **35** (1966) 823; *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **35** (1966) 361.
- ⁹⁾ ^{9a)} S. Dähne, S. Kulpe, *Structural Principles of Unsaturated Compounds — With Special Reference to X-ray Analyses of Coloured Substances*, in *Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Techn.*, Bd. 8 N, S. 1–128, Akademie-Verlag, Berlin 1977 [*Chem. Abstr.* **88** (1978) 189321 m]. — ^{9b)} S. Dähne, F. Moldenhauer, *Progr. Phys. Org. Chem.* **15** (1985) 1.
- ¹⁰⁾ K. Nakatsu, H. Yoshioka, S. Nishigaki, *Nippon Shashin Gakkaishi* **46** (1983) 89 [*Chem. Abstr.* **100** (1984) 42885f].
- ¹¹⁾ R. Allmann, H.-J. Anis, R. Benn, W. Grahn, S. Olejnek, A. Waśkowska, *Angew. Chem.* **95** (1983) 900; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 876; *Angew. Chem., Suppl.* **1983**, 1147.
- ¹²⁾ R. Allmann, W. Grahn, J. Knecht, D. Kucharczyk, C. Reichardt, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1295.
- ¹³⁾ J. Dale, O. I. Eriksen, P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41** (1987) 653; *ibid.* **42** (1988), 242, 573.
- ¹⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: R. Allmann, D. Kucharczyk, *Z. Kristallogr.* **162** (1983) 6.
- ¹⁵⁾ W. König, G. Langbein, *Z. Angew. Chem.* **41** (1928) 615; G. Langbein, *Dissertation*, Technische Hochschule Dresden, 1927.
- ¹⁶⁾ Übersicht: H. Wyler, *Chem. Unserer Zeit* **3** (1969) 146.
- ¹⁷⁾ H. Musso, *Tetrahedron* **35** (1979) 2843; *Naturwissenschaften* **69** (1982) 325.
- ¹⁸⁾ F. M. Hamer, *The Cyanine Dyes and Related Compounds*, in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, Hrsg.), Bd. 18, S. 92ff., Wiley-Interscience, New York, London 1964.
- ¹⁹⁾ C. Reichardt, H.-D. Engel, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1009.
- ²⁰⁾ H. Meerwein, *Org. Synth.* **46** (1966) 113.
- ²¹⁾ Hodogaya Chemical Co. (K. Arakawa, M. Ohzutsumi, M. Yamamoto, O. Narukawa, J. Ichikawa, Erf.), *Jpn. Pat.* 7300,923 (9. Januar 1973) [*Chem. Abstr.* **80** (1974) 109842 d].
- ²²⁾ Handelsprodukt der Fluka GmbH, D-7910 Neu-Ulm; 1 g Polymerbase entsprechen 3.0–3.2 mÄquivalent Base.
- ²³⁾ ^{23a)} W. Grahn, C. Reichardt, *Tetrahedron* **32** (1976) 125. — ^{23b)} W. Grahn, *Tetrahedron* **32** (1976) 1931.
- ²⁴⁾ Zählt man alle Methingruppen zwischen den terminalen Stickstoffatomen (also auch diejenigen, die Bestandteil der heterocyclischen Endgruppen sind), so handelt es sich bei **3** und den anderen in dieser Arbeit beschriebenen Trimethincyanin-Farbstoffen eigentlich um Pentamethincyanin-Farbstoffe. Leider hat sich in der Literatur bisher keine einheitliche Bezeichnungsweise durchgesetzt.
- ²⁵⁾ C. K. Johnson, *ORTEP, A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Programm for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge/TN, USA, 1971.
- ²⁶⁾ ^{26a)} G. Plancher, *Gazz. Chim. Ital.* **28** II (1898) 374 [*Chem. Zentralbl.* **1899** I, 282]. — ^{26b)} 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) 398, 414 [*Chem. Zentralbl.* **1903** I, 838].
- ²⁷⁾ J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, besonders S. 259 und 388, Wiley, New York 1981.
- ²⁸⁾ ^{28a)} T. Leigh, *Chem. Ind. (London)* **1977**, 36. — ^{28b)} H. J. Bestmann, J. Lienert, E. Heid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3875. — ^{28c)} M. Acs, E. Fogassy, F. Faigl, *Tetrahedron* **41** (1985) 2465.
- ²⁹⁾ Für die Aufnahme, Interpretation und hilfreiche Diskussion der CD-Spektren danken wir Herrn Prof. G. Snatzke von der Ruhr-Universität Bochum sehr herzlich.
- ³⁰⁾ Für die Chromatographieversuche mit Cellulosetriacetat danken wir Herrn Dr. G. Hagenhoff vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster sehr herzlich.
- ³¹⁾ N. Gamon, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2072.
- ³²⁾ N. Gamon, C. Reichardt, *Angew. Chem.* **89** (1977) 418; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 404.
- ³³⁾ W. Grahn, W. Mrosek, C. Reichardt, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1674.
- ³⁴⁾ H. Kuhn, *Angew. Chem.* **71** (1959); *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **16** (1958) 169; *ibid.* **17** (1959) 404.
- ³⁵⁾ ^{35a)} K. J. Brunings, H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 593. — ^{35b)} Übersicht bei L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, G. Van Zandt, *Chem. Rev.* **47** (1947) 325. — ^{35c)} Vgl. auch Lit.⁸⁾
- ³⁶⁾ H. Falk, O. Hofer, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 115.
- ³⁷⁾ E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* **39** (1956) 1996.
- ³⁸⁾ M. Birkhahn, W. Maäsa, R. E. Schmidt, *STRUX-Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Univ. Marburg, 1980.
- ³⁹⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *MULTAN 80 — A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, Univ. of York/England, 1980.
- ⁴⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76 — Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge/England, 1976.

[263/89]