

Über die Konformation eines trinuclearen [1.1.1]Tetramethinium-Cyaninfarbstoffs mit Indolin-Endgruppen

Christian Reichardt^{a*}, Gerhard Schäfer^a, Rudolf Allmann^{a,b}, Magda Krestel^b, Josef Knecht^a und Ralf Gärtner^a

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

Eingegangen am 6. Juni 1991

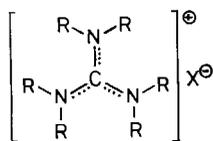
Key Words: Cyanine dyes / ESCA spectroscopy / Methinylogy principle / Polymethine dyes / [1.1.1]Tetramethinium cyanine dye

Conformation of a Trinuclear [1.1.1]Tetramethinium Cyanine Dye with Indoline End Groups

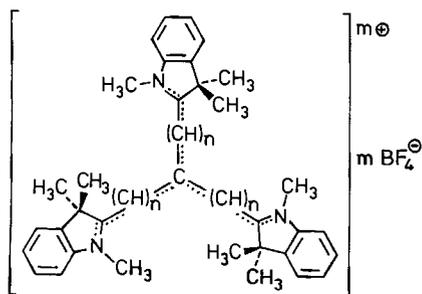
According to its ESCA spectrum (Figure 1) and an X-ray structural analysis (Figure 2), the [1.1.1]tetramethinium cyanine dye **2** exists in the crystalline state and probably also in solution as methinylogous propeller-like guanidinium ion **2a** with ap-

proximate C_3 symmetry, and not as vinylogous amidinium ion **2b** corresponding to a linear β -substituted trimethine cyanine dye.

Während *Phenylologe* des Guanidium-Ions **1**, nämlich Tris-(aminophenyl)methan-Farbstoffe, ausführlich untersucht worden sind¹⁾, ist den entsprechenden *Methinylogen*²⁾ mit Y-konjugiertem³⁾ π -Elektronensystem (wie z. B. **2–4**) bisher nur wenig Aufmerksamkeit zuteil geworden, obwohl sie als optische Sensibilisatoren für fotografische Silberhalogenid-Schichten in Frage kommen⁴⁾.



1



- 2** ($n=1; m=1$): [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoff ($\lambda = 552 \text{ nm}$)
3 ($n=2; m=2$): [2.2.2]Heptamethindium-Farbstoff ($\lambda = 635 \text{ nm}$)
4 ($n=3; m=1$): [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff ($\lambda = 755 \text{ nm}$)

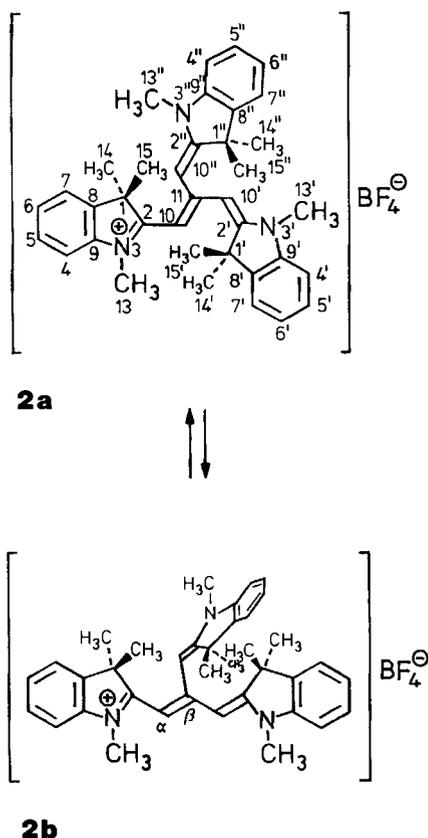
Ausgehend von geeigneten Trisaldehyden haben wir symmetrische trinucleare [2.2.2]Heptamethindium-Cyaninfarbstoffe wie **3**⁵⁾ und [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoffe wie **4**⁶⁾ erstmals hergestellt und eingehend spektroskopisch untersucht⁷⁾.

Weitere Arbeiten über trinucleare methinyloge Polymethinfarbstoffe wurden in jüngster Zeit auch von Steiger⁴⁾, Fleury⁸⁾, Tolmachev⁹⁾ und vor allem von Dale¹⁰⁾ und Mitarbeitern durchgeführt.

Symmetrische trinucleare Cyaninfarbstoffe können jedoch nicht nur als methinyloge²⁾ Guanidinium-Ionen **1** mit C_{3h} - oder C_3 -Symmetrie im Kristall und in Lösung vorliegen, sondern auch als kettensubstituierte, lineare, vinyloge Amidinium-Ionen mit C_{2v} -Symmetrie, wobei im letzteren Fall der dritte Molekülzweig lediglich als Kettensubstituent fungiert und aus sterischen Gründen aus der Ebene des konjugierten Polymethin- π -Systems herausgedreht sein muß (vgl. **2a** \rightleftharpoons **2b**). Die Kenntnis, welches Konformationsisomere¹¹⁾ in Lösung und im Kristall realisiert wird, ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Festlegung, welcher Chromophor (verzweigt oder linear) für die längstwellige π - π^* -Lichtabsorption dieser Polymethinfarbstoffe verantwortlich ist.

Mittels ESCA- und NMR-Spektren sowie Röntgenstrukturbestimmungen konnten wir zeigen, daß der [3.3.3]Decamethinium-Farbstoff **4** tatsächlich ein methinyloges Guanidinium-Ion mit C_3 -Symmetrie ist^{6,7)}, während der [2.2.2]-Heptamethindium-Farbstoff **3** lediglich als γ -substituierter Pentamethincyanin-Farbstoff mit C_{2v} -Symmetrie vorliegt^{7,12)}. Obwohl [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoffe zu den ältesten bekannten trinuclearen Polymethinfarbstoffen gehören^{13,14)}, fehlte bisher ausgerechnet für den Indolin-Farbstoff **2**, dem ersten Glied der methinylogen Reihe **2–4**, eine eindeutige experimentelle Festlegung, ob dieser Farbstoff als methinyloges Guanidinium-Ion **2a** oder als β -substituiertes Trimethincyanin **2b** vorliegt. Dies lag vor allem daran, daß es nicht gelang, von **2**, dessen Kristalle zur Zwillingbildung neigen, brauchbare Einkristalle zu erhalten.

Erste Hinweise für das Vorliegen eines C_3 -symmetrischen, propellerartig verdrillten Farbstoff-Kations **2a** in Lösung ergaben sich aus dem ESR-Spektrum des Neutralradikals, das durch katho-



dische Reduktion von partiell deuteriertem **2** erzeugt wurde^{4,15}), sowie aus dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **2**^{4,5b}). Die zu **2** analogen, methinologen Guanidinium-Ionen mit Dimethylamino-gruppen anstelle der drei heterocyclischen Indolin-Endgruppen liegen in Lösung und im Kristall als propellerartige Kationen mit C₃-Symmetrie vor¹⁰.

Wir beschreiben hier ESCA-Spektrum und Röntgenstrukturbestimmung des Cyaninfarbstoffs **2**, von dem es nach einer im experimentellen Teil beschriebenen Methode erstmals gelang, geeignete Einkristalle zu erhalten.

ESCA-Spektrum von **2**

Die Bindungsenergie der Core-Elektronen eines Atoms ist von seiner chemischen Umgebung abhängig, was eine „chemische Verschiebung“ der Photoelektronenbande der Core-Elektronen bewirkt¹⁶). Wenn – wie bei Farbstoff **2** – die drei Core-ionisierten N-Atome jeweils die gleichen Nachbaratome besitzen, hängt die chemische Verschiebung der N_{1s}-Photoelektronenbande nur von der Partialladung an den N-Atomen ab^{17,18}).

Ist das Kation von **2** ein C₃-symmetrisches methinologes Guanidinium-Ion **2a**, sollte das N_{1s}-Photoelektronenspektrum aus nur *einer* Bande bestehen. Dies wurde tatsächlich bei dem höhermethinologen [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoff **4** beobachtet⁶).

Ist das Kation von **2** ein β-substituiertes Amidinium-Ion **2b** mit zwei N-Atomen der Formalladung 0.5 und einem dritten N-Atom der Formalladung 0.0, sollte das N_{1s}-Pho-

toelektronenspektrum aus *zwei* Banden im Intensitätsverhältnis 2:1 bestehen.

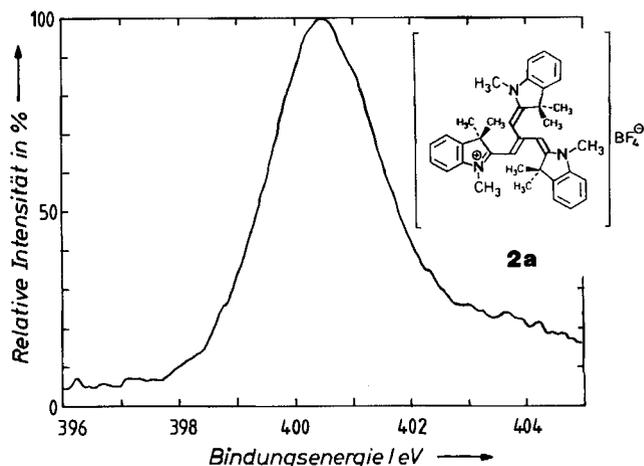


Abb. 1. N_{1s}-Photoelektronenspektrum des [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoffs **2**. Die Bindungsenergie wurde mit der Kohlenstoff-Photoelektronenbande (C_{1s} = 285.0 eV) kalibriert und die relative Intensität auf 100% normiert.

Wie Abb. 1 lehrt, ist ersteres der Fall, da das N_{1s}-Photoelektronenspektrum von **2** nur eine einzige Bande bei 404.5 eV enthält. Demnach ist das Kation von **2** im kristallinen Zustand innerhalb der Zeitskala der ESCA-Spektroskopie (ca. 10⁻¹⁸ s) ein methinologes Guanidinium-Ion, das sich von **1** ableiten läßt.

Röntgenstrukturbestimmung von **2**, [C₃₇H₄₂N₃]⁺BF₄⁻

Einkristalle des Farbstoffs **2** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Wie Abb. 2 zeigt, besitzt das [1.1.1]Tetramethinium-Kation von **2** praktisch eine dreizählige chirale Symmetrie, von der es im Kristall nur geringfügig abweicht.

Die Bindungslängen und -winkel in **2** stimmen im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen gut mit denen in anderen Polymethincyanin-Farbstoffen überein¹⁹). Die drei *cis*-konfigurierten Atomketten entsprechend H10'/C10'/C11/C10/C2/N3/C13 sind infolge der räumlichen Enge im Molekül (vgl. Abb. 2b) helikal deformiert mit jeweils gleichsinnigem Vorzeichen aller zugehörigen Torsionswinkel. Dadurch bilden die drei Indolenin-Ebenen mit der Ebene durch die Atome C10/C10'/C10'' im Mittel einen Interplanarwinkel von jeweils 38.4°, und die drei Abstände entsprechend C13–C10' werden auf ca. 304 pm gestreckt (die drei Abstände entsprechend H10'–C13 betragen im Mittel 289 pm). Auch die Bindungswinkel in diesen *cis*-konfigurierten Atomketten sind folglich stark aufgeweitet mit Mittelwerten von 131.0° für C11/C10/C2, 129.5° für C10/C2/N3 und 126.9° für C2/N3/C13. Die unter Berücksichtigung der Temperaturschwingungen längenkorierten Bindungsabstände von 143.1 pm für C11–C10 und 138.0 für C10–C2 entsprechen den für eine Bindungsstärke von 1.33 und 1.67 zu

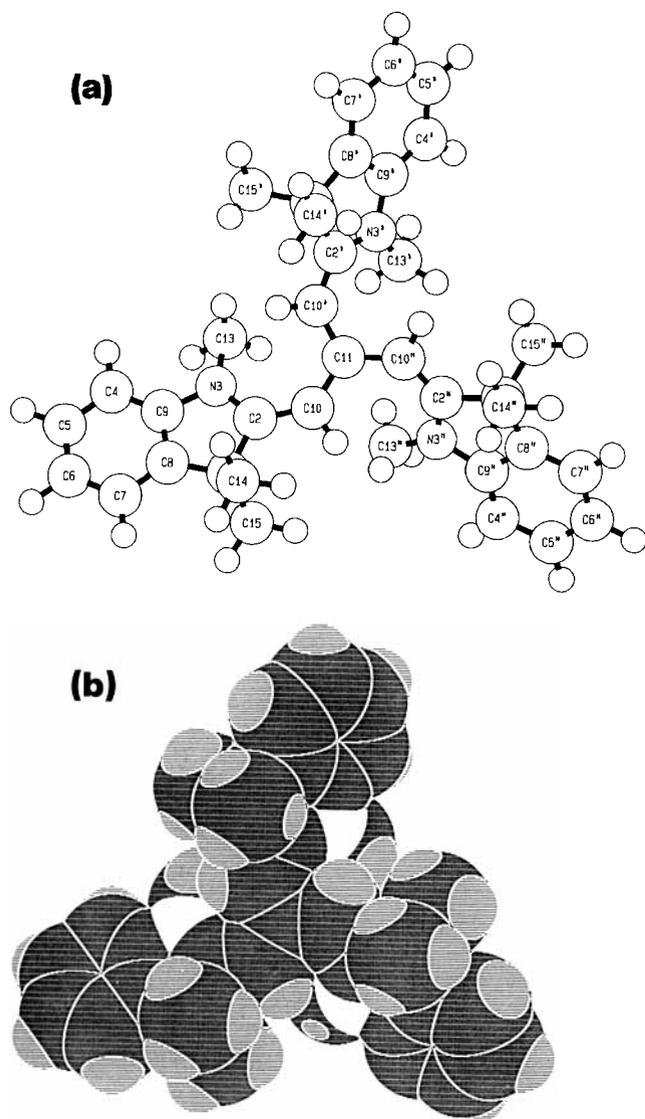


Abb. 2. (a) DTMM-Kugeldarstellung²²⁾ des Kations von **2** einschließlich Atomnumerierung; (b) DTMM-Kalottardarstellung²²⁾ des Kations von **2** (schwarz-schraffiert = C, weiß-schraffiert = H, weiß = N). Vgl. auch Tab. 1–3 im experimentellen Teil

erwartenden Werten (142.0 und 137.5 pm nach Allmann et al.¹⁹⁾. Auch die C2–N3-Bindungslänge entspricht mit 135.8 pm dem Erwartungswert von 136.0 pm für eine Bindungsstärke von 1.33¹⁹⁾. Der B–F-Abstand im Tetrafluorborat-Ion beträgt im Mittel 132.4(8) pm. Weitere Strukturdaten von **2** enthalten die Tabellen 1–3 im experimentellen Teil.

Fazit: Insgesamt erweist sich das Kation des [1.1.1]-Tetramethinium-Farbstoffs **2** im Kristall (und wahrscheinlich auch in Lösung) als ein chirales, propellerartig gleichsinnig verdrilltes, trotzdem noch Y-konjugiertes, nahezu C₃-symmetrisches, methinyliges Guanidinium-Ion mit typischem Polymethincharakter.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt (Main), dem *Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft*, Essen, und Herrn Dr. h. c. H. *Vießmann*, Allendorf/Eder, für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert). –¹³C-NMR: Bruker WH-400, Tetramethylsilan interner Standard. – ESCA: ESCA-3 der Fa. Vacuum Generators (Al-K_α-Strahlung, Vakuum ca. 10⁻⁷ Pa, Spektrenakkumulation über 100 Durchläufe).

1,3,4-Tris(1,3,3-trimethyl-2-indolyl)-[1.1.1]tetramethinium-tetrafluorborat (2): Die Herstellung dieses Farbstoffs erfolgte nach Lit.^{5b)} aus 1,2,3,3-Tetramethylindolenium-tetrafluorborat und Tetrabrommethan mit Natriumethylat in Ethanol. Die Reinigung erfolgte durch mehrfache Heißextraktion mit Ethanol und Ethanol/Aceton (5:1) und Trocknen mit P₄O₁₀ i. Vak.; rote Kristalle mit metallisch-grünem Oberflächenglanz, Schmp. 282–285°C (Lit.^{5b)} 287–288°C). –¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 28.7 (q, C-14/15), 38.3 (q, C-13), 49.1 (s, C-1), 99.8 (d, C-10), 110.3 (d, C-4), 122.1 (d, C-7), 124.1 (d, C-6), 128.6 (d, C-5), 138.7 (s, C-8), 145.5 (s, C-9), 159.3

Tab. 1. Atomparameter [relative Koordinaten *x*, *y* und *z* · 10⁴, *u* = 1/3 (*u*₁₁ + *u*₂₂ + *u*₃₃) in Å² · 10³] des [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoffs **2**, [C₃₇H₄₂N₃]⁺BF₄⁻. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle

Atom	x	y	z	u
C1	8677 (3)	1497 (3)	6617 (2)	43 (3)
C2	8302 (2)	2639 (3)	6311 (2)	39 (2)
N3	8185 (2)	3315 (3)	6867 (2)	42 (2)
C4	8507 (3)	3195 (4)	8248 (2)	61 (3)
C5	8851 (3)	2486 (5)	8838 (2)	69 (3)
C6	9164 (3)	1430 (5)	8730 (3)	65 (3)
C7	9153 (3)	1018 (4)	8023 (2)	58 (3)
C8	8804 (3)	1709 (4)	7430 (2)	47 (3)
C9	8493 (3)	2781 (4)	7548 (2)	47 (3)
C10	8113 (2)	2853 (3)	5555 (2)	41 (1)
C11	8015 (2)	3896 (3)	5155 (2)	39 (1)
C13	7639 (3)	4353 (4)	6823 (2)	58 (3)
C14	9533 (3)	1231 (4)	6373 (2)	53 (3)
C15	7995 (3)	0566 (4)	6376 (2)	54 (3)
C1'	8997 (3)	6943 (3)	5494 (2)	41 (2)
C2'	8305 (2)	6019 (3)	5255 (2)	37 (2)
N3'	7611 (2)	6504 (3)	4791 (2)	40 (2)
C4'	7264 (3)	8407 (5)	4180 (2)	59 (3)
C5'	7627 (4)	9479 (5)	4111 (3)	67 (4)
C6'	8447 (4)	9770 (4)	4471 (3)	64 (3)
C7'	8953 (3)	9000 (4)	4950 (2)	54 (3)
C8'	8606 (3)	7930 (3)	5029 (2)	44 (3)
C9'	7782 (3)	7641 (4)	4639 (2)	41 (3)
C10'	8418 (2)	4913 (3)	5491 (2)	40 (1)
C13'	6730 (3)	6022 (4)	4570 (2)	57 (3)
C14'	9877 (3)	6590 (5)	5328 (3)	61 (3)
C15'	9085 (3)	7217 (4)	6314 (2)	63 (3)
C1''	7198 (3)	3110 (4)	3083 (2)	46 (3)
C2''	7203 (3)	3136 (3)	3910 (2)	41 (2)
N3''	6613 (2)	2366 (3)	4049 (2)	47 (2)
C4''	5631 (3)	0889 (4)	3334 (3)	64 (3)
C5''	5365 (3)	0413 (5)	2628 (4)	75 (4)
C6''	5693 (4)	0818 (5)	2044 (3)	78 (4)
C7''	6296 (3)	1708 (4)	2131 (2)	62 (3)
C8''	6569 (3)	2171 (4)	2825 (2)	44 (3)
C9''	6225 (3)	1774 (4)	3402 (2)	46 (3)
C10''	7720 (3)	3877 (3)	4374 (2)	42 (1)
C13''	6259 (3)	2280 (5)	4725 (3)	71 (4)
C14''	8103 (3)	2834 (4)	2938 (2)	66 (3)
C15''	6858 (3)	4245 (4)	2716 (2)	67 (3)
B	4627 (4)	7492 (6)	3588 (3)	157 (6)
F1	5155 (3)	7333 (6)	3120 (2)	209 (5)
F2	4500 (3)	6561 (4)	3963 (2)	167 (4)
F3	3860 (3)	7879 (7)	3217 (3)	254 (7)
F4	5013 (4)	8219 (5)	4074 (3)	207 (5)

(s, C-11), 172.3 (s, C-2). Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **4**⁶⁾.

Kristallzüchtung: Ein Präparateglas (Höhe ca. 5 cm, Durchmesser ca. 2 cm) wurde bis an den Rand mit einer gesättigten Lösung von **2** in Dichlormethan gefüllt und mit einem in der Mitte durchbohrten Polyethylen-Schnappdeckel verschlossen. Dieses Präparateglas wurde in ein größeres Becherglas gestellt, das so hoch mit CCl_4 gefüllt war, daß das CCl_4 das Präparateglas bedeckte und durch das Deckelloch in das Präparateglas hineindiffundieren konnte. Das Präparateglas muß durch ein kleines Gewicht beschwert werden, damit es einen festen Stand hat. Das Becherglas wurde mit Folie abgedeckt. Nach längerem Stehenlassen im Dunkeln bei Raumtemp. bildete sich am Deckelloch ein kleiner Kristall, der für die Röntgenstrukturbestimmung geeignet war.

Röntgenstrukturbestimmung von $[\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_3]\text{BF}_4$ (2**):** Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Meßtechnik, Meßbreite in $\Theta = 1.2^\circ$, $\Theta_{\text{max}} = 22^\circ$; Meßtemp. gleich Raumtemp.). Die Auswertung erfolgte auf der Anlage SPERRY des Rechenzentrums der Univ. Marburg mit den Pro-

grammen MULTAN²⁰⁾ und SHELX 76²¹⁾; die Zeichnungen wurden mit dem Programm DTMM²²⁾ angefertigt. Die röntgenographische Vermessung (entlang a , b , c) eines $0.24 \times 0.48 \times 0.18$ mm großen, roten Kristalls mit metallisch-grünem Oberflächenglanz ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1561.2(2)$, $b = 1176.3(3)$, $c = 1855.8(2)$ pm, $\beta = 101.75(5)^\circ$, $V = 3336.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.225$ g·cm⁻³. Aus 7822 gemessenen Reflexen wurden 4094 unabhängige Reflexe gemittelt, von denen 1214 unter der Beobachtungsgrenze von $2\sigma(F)$ lagen. Das Programm MULTAN²⁰⁾ ergab die Atomlagen der Nichtwasserstoffatome, deren isotrope Verfeinerung zu einem R -Wert von 12.1% führt. Mit berechneten H-Atom-Lagen und mit anisotropen Temperaturfaktoren (außer für H-Atome und die Atome C10, C10', C10'' und C11) endete die Verfeinerung bei $R = 8.5\%$ (und $R = 9.0\%$ für alle 4094 Reflexe).

In Tab. 1 sind die Atomparameter für **2** aufgeführt (ohne H-Atome). Die Atomnumerierung folgt aus Abb. 2. Ausgewählte Atomabstände, Bindungswinkel und einige Torsionswinkel enthalten die Tab. 2 und 3.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55420, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [pm] im [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoff **2**, $[\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_3]\text{BF}_4$. Chemisch äquivalente Bindungen der drei Indolin-Endgruppen stehen nebeneinander (Spalte I für C1–C15, Spalte II für C1'–C15', Spalte III für C1''–C15''). Die letzte Spalte enthält die nach dem Riding-Modell längenkorrigierten Atomabstände

	I	II	III	Mittel	korr.
C1–C2	152.8(6)	153.3(5)	153.3(6)	153.1	153.5
C2–N3	134.4(5)	136.4(4)	135.4(5)	135.4	135.8
N3–C13	148.2(6)	146.7(6)	147.4(6)	147.4	148.6
C2–C10	139.6(5)	137.3(5)	136.7(5)	137.9	138.0
C10–C11	142.6(5)	143.4(5)	142.9(5)	143.0	143.1
C10...C13''	306.4	304.1	301.9	304.1	

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$; mittlere Standardabweichung 0.5°] und einige Torsionswinkel [$^\circ$; mittlere Standardabweichung 0.6°] im [1.1.1]Tetramethinium-Farbstoff **2**, $[\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_3]\text{BF}_4$. Chemisch äquivalente Winkel der drei Indolin-Endgruppen stehen nebeneinander (Spalte I für C1–C15, Spalte II für C1'–C15', Spalte III für C1''–C15'')

Bindungswinkel	Bindungswinkel			
	I	II	III	Mittel
C2–C1–CB	100.9	101.7	101.8	101.5
C1–C2–N3	109.7	108.0	108.2	108.6
C2–N3–C9	110.5	111.5	111.0	111.0
N3–C9–C8	109.4	108.9	109.1	109.1
C9–CB–C1	109.3	109.7	109.8	109.6
Summe	539.8	539.8	539.9	539.8
C1–C2–C10	121.2	122.8	121.7	121.9
N3–C2–C10	129.1	129.2	130.1	129.5
C2–N3–C13	127.7	126.4	126.6	126.9
C9–N3–C13	120.4	121.2	121.3	121.0
C2–C10–C11	131.0	129.5	132.5	131.0
C10–C11–C10'	120.0	118.5	119.5	119.3
Torsionswinkel	Torsionswinkel			
	I	II	III	Mittel
H10'–10'–11–10	-18.4	-18.7	-16.9	-18.0
10'–11–10–2	-23.5	-26.9	-27.9	-26.1
11–10–2–N3	-22.7	-23.5	-20.9	-22.4
10–2–N3–13	-15.7	-15.8	-12.3	-14.6

¹⁾ Neuere Übersichten über Triphenylmethanfarbstoffe: ^{1a)} J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, S. 137ff., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1980. — ^{1b)} H. Zollinger, *Color Chemistry*, Kapitel 4, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.

²⁾ Vinylologie- und Phenylogie-Prinzip sind Spezialfälle eines allgemeineren *Methinylogie-Prinzips*. Methinyloge Verbindungen $\text{D}-(\text{CH})_n-\text{A}$ sind nur mit geradzahligem n auch vinyloge oder phenyloge Verbindungen. Zum Vinylologie-Prinzip vgl. S. Krishnamurthy, *J. Chem. Educ.* **59** (1982) 543. Das Methinylogie-Prinzip wurde erstmals von uns in Lit.^{5b)} formuliert.

³⁾ Zur Y-Konjugation des Guanidinium-Ions und analoger Verbindungen vgl. P. Gund, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 100.

⁴⁾ R. Steiger, J. F. Reber, *Photogr. Sci. Eng.* **25** (1981) 127.

^{5a)} C. Reichardt, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4327. — ^{5b)} C. Reichardt, W. Mormann, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1815.

⁶⁾ C. Reichardt, J. Knecht, W. Mrozek, D. Plaas, R. Allmann, D. Kucharczyk, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1982.

⁷⁾ Zusammenfassung der Ergebnisse: C. Reichardt, *Methinylogous Guanidinium Ions — Aliphatic Analogues of Aromatic Triphenylmethane Dyes in Physical Organic Chemistry 1986 — A Collection of Invited Lectures at the 8th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Tokyo, Japan, August 24–29, 1986* (M. Kobayashi, Hrsg.); *Studies in Organic Chemistry*, Bd. 31, S. 3–10, Elsevier, Amsterdam 1987.

⁸⁾ M. Niaz Khan, J.-P. Fleury, P. Baumlin, C. Hubschwerlen, *Tetrahedron* **41** (1985) 5341.

^{9a)} Yu. L. Bricks, A. D. Kachkowskii, A. I. Tolmachev, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **51** (1985) 1198; *Ukr. Khim. Zh. (Engl. Ed.)* **51** (1985) 80. — ^{9b)} Yu. L. Bricks, A. A. Ishchenko, A. D. Kachkowskii, A. I. Tolmachev, *Dyes Pigm.* **8** (1987) 353.

^{10a)} J. Dale, O. I. Eriksen, P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **41** (1987) 653. — ^{10b)} J. Dale, O. I. Eriksen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **42** (1988) 242. — ^{10c)} J. Dale, O. I. Eriksen, P. Groth, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **42** (1988) 573.

¹¹⁾ Die Stereoisomeren **2a** und **2b** können sowohl als Konformations- als auch als Konfigurationsisomere bezeichnet werden. Für Isomerisierung an Bindungen der formalen Bindungsstärke 1.5 hat sich bisher keine einheitliche Bezeichnungsweise durchgesetzt. Vgl. hierzu J. Rigaudy, S. P. Klesney (Hrsg.), *Nomenclature of Organic Chemistry*, Section E: Stereochemistry, Appendix 1, Pergamon Press, Oxford 1979.

¹²⁾ R. Allmann, W. Grahn, J. Knecht, D. Kucharczyk, C. Reichardt, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1295.

¹³⁾ IG Farbenindustrie AG, Frankfurt (Main), Brit. Pat. 373 160 (17. Mai 1932) [*Chem. Zentralbl.* **103** II (1932) 1527].

¹⁴⁾ T. Ogata, K. Tamura, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* **13** (1934) 475, 491.

- ¹⁵⁾ F. Bär, H. Oehling, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 421.
- ¹⁶⁾ K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York 1971.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} W. Grahn, *Habilitationsschrift*, Univ. Marburg, 1979, S. 55ff. — ^{17b)} Vgl. auch J. Knecht, H. Klaus, W. Grahn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 684.
- ¹⁸⁾ Ausführliche Diskussion siehe Lit.⁶⁾
- ¹⁹⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.* **5** (1976) 211.
- ²⁰⁾ 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.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76 – Program of Crystal Structure Determinations*. Univ. of Cambridge/England, 1976.
- ²²⁾ Oxford Electronic Publishing, Program DTMM (Desktop Molecular Modeller), Oxford University Press, Oxford/England.

[226/91]