

übrigen Ring-CN-Bindungen (1.352 bis 1.404 Å) deutlichen Doppelbindungscharakter auf.

Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 19. August 1983 [Z 476]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1203-1208

CAS-Registry-Nummern:

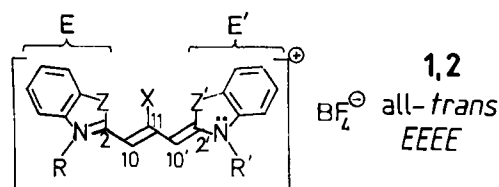
1: 87482-40-4 / 2: 87482-41-5 / 3: 87482-42-6 / MeNCO: 624-83-9 /
[N(PPh₃)₂][HRu₃(CO)₁₀(SiEt₃)₂]: 80376-22-3 / EtNCO: 109-90-0 / PrNCO:
110-78-1.

- [1] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 43; E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 225.
[2] B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980.
[3] E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
[4] G. Süß-Fink, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 71; G. Süß-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) C36.

Erstmaliger Nachweis von di-, tri- und all-cis-Konformationen bei sterisch gehinderten Trimethincyaninen (Carbocyaninen) der Indolin- und Benzothiazolreihe**

Von Rudolf Allmann, Hans-Joachim Anis, Reinhard Benn, Walter Grahn*, Stanislaw Olejnek und Alicja Waśkowska

An Cyaninen und anderen kationischen Polymethinen haben wir die Auswirkungen von Strukturvariationen auf



Ladungsverteilung und Stereochemie systematisch untersucht. Diese sind für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Farbstoffe und damit für ihre Anwendung in der Photographie^[3] und Lasertechnik von Bedeutung. Cyaninen kommt auch Modellcharakter für den Chromophor des (Bakterio)rhodopsins zu^[5].

Zum Studium sterischer Effekte haben wir die gut zugänglichen Trimethincyanine (Carbocyanine) 1 und 2 aus folgenden Gründen ausgewählt:

1. Nach Molekülmodellen treten bei 1 und 2, wenn ihre Methinketten (C2-C10-C11-C10'-C2') die übliche planare all-trans-Konformation einnehmen, zwischen den Endgruppen E, E' und voluminösen Substituenten X starke sterische Wechselwirkungen auf.

2. Diese Wechselwirkungen werden nach den bisherigen UV/VIS^[6] und ¹H-NMR-spektroskopischen^[7] sowie röntgenographischen^[8] Befunden durch Torsionen um die nicht-fixierten Methinketten und durch Wechsel von der all-trans- zur mono-cis(EZEE und EEZE)-Konformation entlastet. Gegenläufige substituentenbedingte Verschiebungen und Intensitätsänderungen der Farbbanden von 1a und 2a (siehe Tabelle 2 + 4) lassen vermuten, daß die sterischen Einflüsse von X insbesondere zu Umwandlungen der all-trans-Form in noch unbekannte Konformationen führen.

Um diese bestimmen und die Effekte der Substituenten X auf die Lichtabsorption von 1a und 2a deuten zu können, haben wir 1 und 2d ¹H-NMR-spektroskopisch von ca. -100 bis 35°C untersucht. Die temperaturabhängigen Spektren des Methyl-, Ethyl- und Phenylderivats 1b, 1c und 1e interpretieren wir mit einer Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren tri-cis (ZEZZ) 3 und tri-cis' (ZZEZ) 3', die im Falle von 1b bei -98°C eingefroren ist ($\Delta G_c^\ddagger = 38.5$ kJ/mol). Bei der tert-Butylverbindung 1d ist dagegen der als Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren all-cis 4 und all-cis' 4' erkannte Vorgang schon bei ca. 0°C eingefroren ($E_A = 48.43 \pm 1.09$

Tabelle 2 + 4 (Auszug). Längstwellige Absorptionsmaxima und Konformationen der Trimethine 1 und 2 in Methanol.

1, Z=Z'=CMe ₂ , R=R'=Me Indolinreihe				2, Z=Z'=S, R=R'=Et [a] Benzothiazolreihe			
X	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Konformation in Lösung	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Konformation in Lösung	
a H	544	(13.1)	all-trans(EEEE) planar	556.5	(14.2)	all-trans(EEEE) planar [7]	
b Me	551.5	(6.74)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	542	(13.3)	Gemisch aus mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht; überwiegend) und all-trans [7]	
c Et	553.5	(5.29)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	547.5	(13.1)	Gemisch aus mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht; überwiegend) und all-trans [7]	
d tBu	529	(2.16)	all-cis(ZZZZ) verdreht Kation siehe 4 und 4'	593	(2.10)	di-cis(EZEE) verdreht Kation siehe 5 und 5'	
e Ph	570.5	(5.78)	tri-cis(ZEZZ und ZZEZ) verdreht Kation siehe 3 und 3'	560	(19.7)	Gemisch aus all-trans (überwiegend) und mono-cis(EZEE und EEZE, verdreht) [7]	

[a] Um besser vergleichen zu können, geben wir dem Stickstoff hier eine höhere Priorität als dem Schwefel.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, H.-J. Anis
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleierstraße, D-3300 Braunschweig

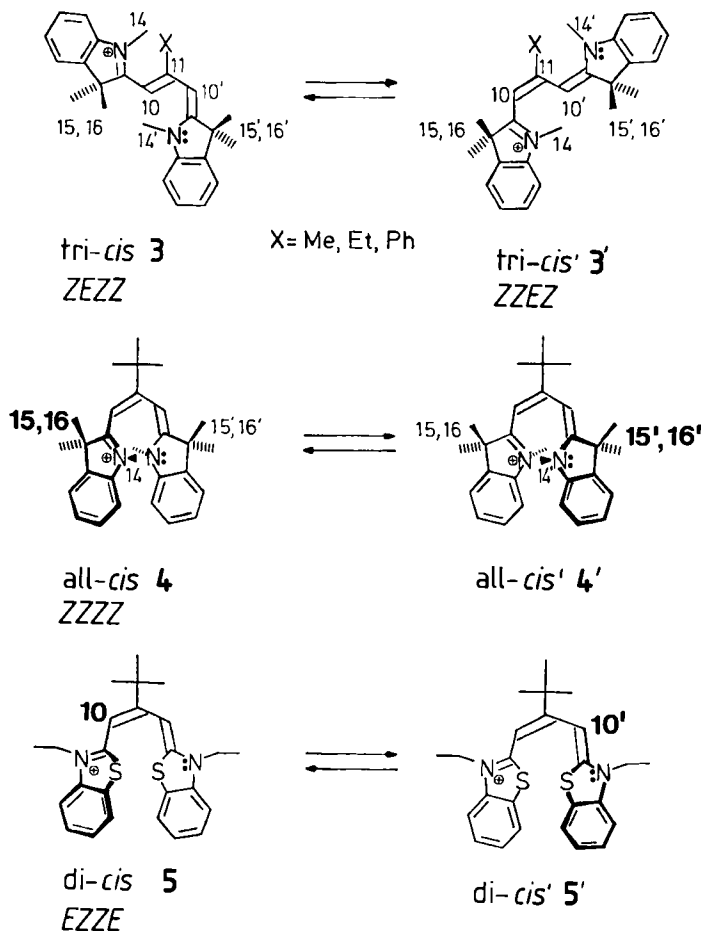
Prof. Dr. R. Allmann, Dr. S. Olejnek, A. Waśkowska
Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg

Dr. R. Benn
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

[**] Konformationsanalyse von Polymethinen, 1. Mitteilung. - Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. T. Debaerdemaeker, Universität Ulm, danken wir für die MULTAN-Berechnungen an den Strukturen von 1b und 1d.

kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -11.5 \pm 1$ J K⁻¹ mol⁻¹). Die früher nicht beobachtete^[7] Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums der tert-Butylverbindung 2d mit Benzothiazol-Endgruppen kann durch Isomerisierung zwischen den entarteten Konformeren di-cis (EZEE) 5 und di-cis' (EEZE) 5' gedeutet werden, die bei -96°C eingefroren ist.

Die ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde werden durch die Röntgen-Strukturanalysen von 1b, 1d und 2d gestützt. Die Kationen der Cyanine nehmen im Kristall die gleichen Konformationen wie in Lösung ein. Die starke Verdrehung der Methinketten führt beispielsweise bei 1d dazu, daß die



N-Atome im Abstand von 298 pm fast genau übereinanderliegen (vgl. 4 und 4').

Die Kationen von 1 und 2 können grundsätzlich zehn Konformationen einnehmen, die fünf Klassen bilden: all-trans sowie mono-, di-, tri- und all-cis (vgl. 3–5). Von diesen ist jetzt je ein Beispiel bekannt. Beim kristallinen 10,10'-Dimethyltrimethincyanin der Indolinreihe wurde als sechste Konformation die unsymmetrische di-cis(ZZEE und EEZE)-Form beobachtet^[17].

Der Raumanpruch der Substituenten X und der Endgruppen E und E' bestimmt die jeweilige Konformation und die Lage des Konformerengleichgewichts (Tabelle 2+4). In Einklang mit Modellbetrachtungen sind somit die sterischen Wechselwirkungen zwischen X und E sowie E' in der all-trans-Form, in der 1a und 2a vorliegen, die Ursache der Konformationsumwandlungen. Die unterschiedlichen Effekte der Alkyl- und Phenylgruppen X auf die Lichtabsorption von 1a und 2a (Tabelle 2+4) beruhen auf diesen Konformationsänderungen, die sich in den beiden Farbstoffreihen wegen des unterschiedlichen Raumbedarfs der Endgruppen E und E' unterschiedlich auswirken. Besonders deutlich wird das am Beispiel der tert-Butylgruppe: Diese ruft in der Indolinreihe 1 Hypsochromie der Farbbande und einen Konformationswechsel von all-trans nach all-cis hervor, in der Benzothiazolreihe 2 hingegen Bathochromie der Farbbande und Umwandlung der all-trans- in die di-cis-Form und nicht – wie bisher angenommen^[7] – in die mono-cis-Form.

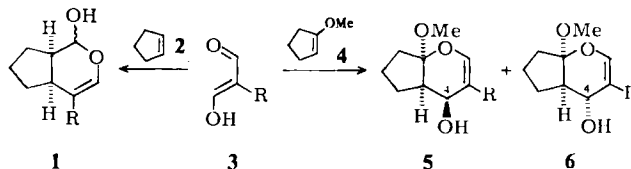
- [3] a) D. M. Sturmer, D. W. Heseltine: „Sensitizing and Desensitizing Dyes“ in T. H. James: *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl., Macmillan, New York 1977, S. 194 ff; b) L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent Jr., E. J. van Lare, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173; *Chem. Abstr.* 48 (1954) 3823 d.
- [5] a) F. Derguini, C. G. Caldwell, M. G. Motto, V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 646; b) T. Kakitani, H. Kakitani, B. Honig, K. Nakanishi, *ibid.* 105 (1983) 648.
- [6] J. Fabian, H. Hartmann: *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin 1980, S. 183 f.
- [7] P. M. Henrichs, S. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7169.
- [8] a) S. Dähne, S. Kulpe: „Structural principles of unsaturated organic compounds. With special reference to X-ray analyses of coloured substances“, *Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math., Naturwiss., Tech.* 8 N (1977) 1; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 189321 m; b) K. Nakatsu, H. Yoshioka, S. Nishigaki: „X-Ray Crystallographic Studies on Photographic Dyes“, *Kwansei Gakuin University Annual Studies* 29 (1980) 213.
- [17] R. Allmann, D. Kucharczyk, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 162 (1983) 6.

Reaktionsbeschleunigung und asymmetrische Induktion bei intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen von Triacyl-Verbindungen**

Von Lutz-F. Tietze* und Karl-Heinz Glüsenkamp

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Triacyl-Verbindungen sind einfach zugängliche Edukte, die mit großem Erfolg zum Aufbau komplizierter Naturstoffe durch photochemische Cycloaddition verwendet werden^[1]. So ergibt die photochemische Umsetzung von Diformylsäure-methylester 3a mit Cyclopenten 2 in einer Stufe das Grundgerüst der Iridoide 1a, einer weit verbreiteten Naturstoffklasse^[1a]. Wir konnten zeigen, daß Triacyl-Verbindungen wie 3b mit Enolethern wie 4 und mit Thioenolethern auch thermische Cycloadditionen eingehen^[2]: Aus 3b und 4 entstehen bei 20°C in wenigen Stunden die diastereomeren Dihydropyran-Derivate rac-5b und rac-6b im Verhältnis 3:1.



a: R = CO₂Me; b: R = CHO

Weniger reaktive Triacyl-Verbindungen wie 3a ergeben dagegen nur mit sehr reaktionsfreudigen Enolethern thermisch Cycloaddukte. Umsetzung von 3a mit 1-Methoxycyclopenten 4 (Molverhältnis 1:3) führt in 200 h bei 20°C mit 82% Ausbeute zu den Diastereomeren rac-5a und rac-6a im Verhältnis 3:1. Mit Dihydrofuran 7 erhält man in 200 h bei unvollständiger Reaktion mit 60% Ausbeute die Cycloaddukte 8a/9a und 8b/9b ebenfalls im Verhältnis 3:1; mit Dihydropyran findet nahezu keine Reaktion statt^[4a]. Acyliert man das Natriumsalz von 3a jedoch vor der Diels-Alder-Reaktion mit Acetylchlorid zu 10a, so läuft die Cycloaddition mit 7 bereits in 8 h quantitativ ab. Es entstehen die diastereomeren Enantiomerenpaare 8c/9c und 8d/9d mit 85% Ausbeute. Bemerkenswert ist hierbei,

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dr. K.-H. Glüsenkamp
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Intermolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [3b].