

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(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: 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. SÜB-Fink, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 71; G. SÜB-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) C36.

### Erstmaliger Nachweis von di-, tri- und all-cis-Konformationen bei sterisch gebinderten 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

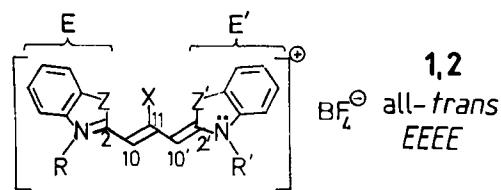


Tabelle 2+4 (Auszug). Längstwellige Absorptionsmaxima und Konformationen der Trimethine 1 und 2 in Methanol.

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

[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  
Schleinitzstraße, 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.

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

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

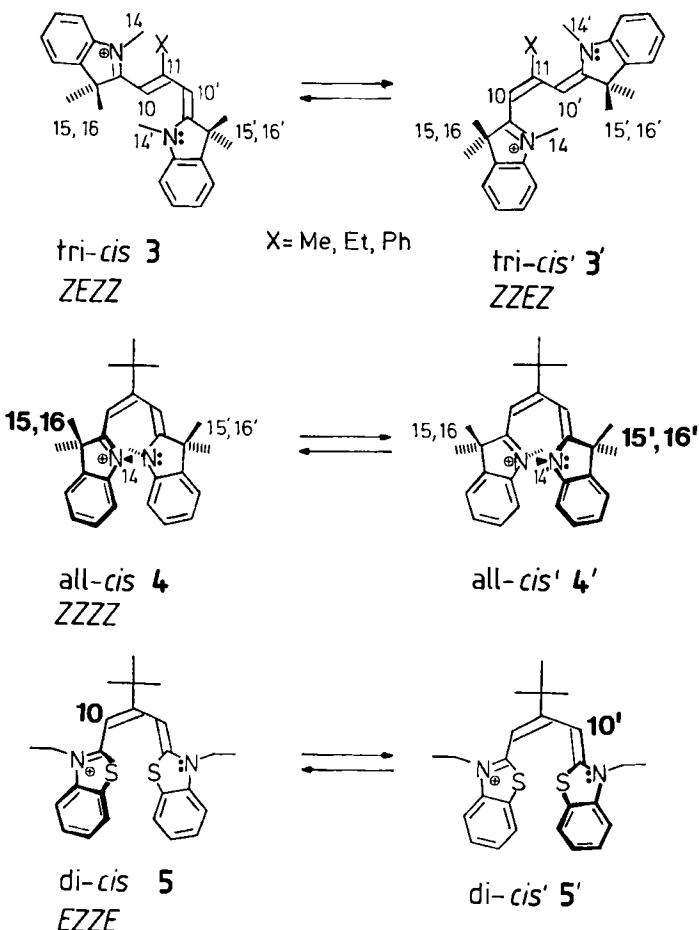
1. Nach Molekülmodellen treten bei 1 und 2, wenn ihre Methinketten (C2-C10-C11-C10'-C2') die übliche planare all-trans-Konformation einnehmen, zwischen den Endgruppen E, E' und voluminösen Substituenten X starke sterische Wechselwirkungen auf.

2. Diese Wechselwirkungen werden nach den bisherigen UV/VIS<sup>[6]</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen<sup>[7]</sup> sowie röntgenographischen<sup>[8]</sup> 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 <sup>1</sup>H-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 ( $\Delta G_c^+ = 38.5$  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 ( $E_A = 48.43 \pm 1.09$

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

Die <sup>1</sup>H-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 Verdrillung 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 EEZZ-Form beobachtet<sup>[17]</sup>.

Der Raumanspruch der Substituenten X und der Endgruppen E und E' bestimmt die jeweilige Konformation und die Lage des Konformeren-Gleichgewichts (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 Farbstoffen 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<sup>[7]</sup> – in die mono-*cis*-Form.

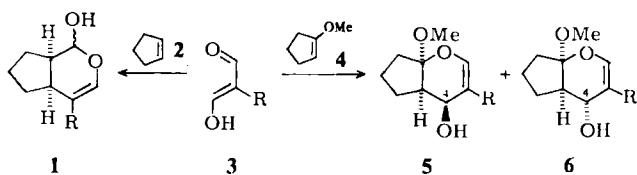
Eingegangen am 22. Februar 1982,  
in veränderter Fassung am 6. September 1983 [Z 990]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1147–1175

- [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. 194ff; 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) 3823d.
- [5] a) F. Derguini, C. G. Caldwell, M. G. Motto, V. Balogh-Nair, K. Nakaniishi, *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. 183f.
- [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) 189321m; 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<sup>[1]</sup>. So ergibt die photochemische Umsetzung von Diformylessigsäure-methylester 3a mit Cyclopenten 2 in einer Stufe das Grundgerüst der Iridoide 1a, einer weit verbreiteten Naturstoffklasse<sup>[1a]</sup>. Wir konnten zeigen, daß Triacyl-Verbindungen wie 3b mit Enolethern wie 4 und mit Thioenolethern auch thermische Cycloadditionen eingehen<sup>[2]</sup>: 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 = CO<sub>2</sub>Me; b: R = CHO

Weniger reaktive Triacyl-Verbindungen wie 3a ergeben dagegen nur mit sehr reaktionsfreudigen Enolethern thermisch Cycloaddukte. Umsetzung von 3a mit 1-Methoxy-cyclopenten 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<sup>[4a]</sup>. 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].