

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 4 · SEITE 1295 – 1732

Dieses Heft wurde am 4. April 1985 ausgegeben.



Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, XXXIX¹⁾

Über die Konformation trinuclearer [2.2.2]Heptamethindinium-Cyaninfarbstoffe mit Indolin-Endgruppen

Rudolf Allmann^{*b}, Walter Grahn^c, Josef Knecht^a, Damian Kucharczyk^b
und Christian Reichardt^{*a}

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

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^c,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 22. März 1984

Nach ESR- und ESCA-spektroskopischen sowie röntgenographischen Befunden liegen die [2.2.2]Heptamethindinium-Cyaninfarbstoffe **1** und **2** in kristalliner Form und wahrscheinlich auch in Lösung nicht – wie bislang angenommen – als methinyloge Guanidinium-Ionen **1a** und **2a** vor, sondern als vinyloge Amidinium-Ionen (γ -substituierte Pentamethinecyanin- oder Dicarbo-cyaninfarbstoffe) **1b** und **2b**.

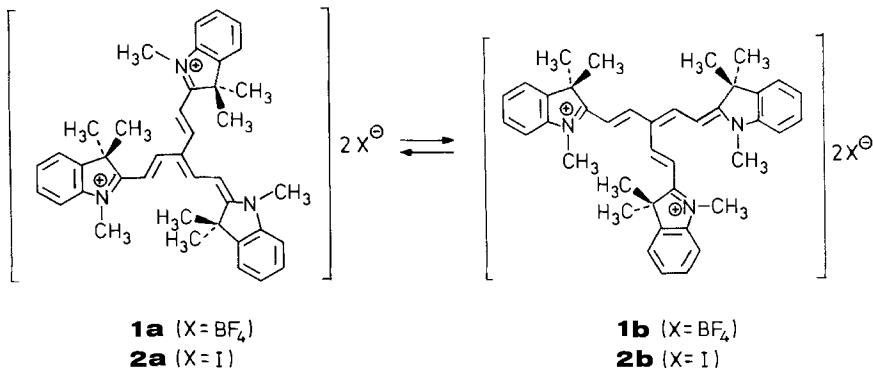
Syntheses with Aliphatic Dialdehydes, XXXIX¹⁾

The Conformation of Trinuclear [2.2.2]Heptamethinedium Cyanine Dyes with Indoline End Groups

According to ESR and ESCA spectroscopic measurements as well as X-ray analyses the [2.2.2]-heptamethinedium cyanine dyes **1** and **2** exist in the crystalline state and probably in solution as vinylogous amidinium ions (γ -substituted pentamethine cyanine or dicarbocyanine dyes) **1b** and **2b**, and not – as formerly supposed – as methinylogous guanidinium ions **1a** and **2a**.

Methinyloge²⁾ Guanidinium-Farbstoffe – die aliphatischen Analoga phenyloger Guanidiniumsalze (= Trisaminotriphenylmethan-Farbstoffe) – lassen sich durch Kondensation von Trisaldehyden mit den in der Cyaninchemie üblichen heterocycli-

ischen Quartärsalzen leicht darstellen^{3,4)}. Ausgehend von Triformylmethan (Formylmalonaldehyd) erhielten wir vor einiger Zeit u.a. den [2.2.2]Heptamethindium-Cyaninfarbstoff⁵⁾ **1a** mit Indolin-Endgruppen³⁾. Ein entsprechender, höher-methinyloger, trinuclear-verzweigter [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoff⁵⁾ wurde kürzlich ebenfalls von uns erstmals hergestellt⁴⁾.



Solche trinuclearen Cyaninfarbstoffe können entweder als methinyloge Guanidinium-Ionen mit C_3 -Symmetrie^{6,7)} oder als kettensubstituierte, lineare Amidinium-Ionen mit C_{2v} -Symmetrie vorliegen, wobei im letzteren Fall der dritte Molekülzweig lediglich als Substituent fungiert und aus sterischen Gründen aus der Amidinium-Ebene herausgedreht sein muß. Die Kenntnis, welches der beiden Konformationsisomeren⁸⁾ in Lösung und im Kristall realisiert wird, ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Festlegung, welcher Chromophor (verzweigt oder linear) für die langwellige π - π^* -Absorption dieser Polymethinfarbstoffe verantwortlich ist.

Auch bei symmetrischen Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. Kristallviolett) wurde das Vorliegen ähnlicher Konformationsisomerer postuliert⁹⁾. Die beobachtete Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der UV/Vis-Spektren solcher Triphenylmethanfarbstoffe ist jedoch eher auf das Vorliegen eines Assoziationsgleichgewichtes zwischen freien solvatisierten Ionen und Kontaktionenpaaren zurückzuführen^{10,11)}.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** (aufgenommen in CD_3COCD_3 bei Raumtemperatur) hatten wir seinerzeit geschlossen³⁾, daß **1** in Lösung als methinyloges Guanidinium-Ion **1a** mit C_3 -Symmetrie vorliegt: es enthielt nur fünf Signale im Intensitätsverhältnis 6:3:1:4:1. Außer den beiden Singulets der sechs C-Methylgruppen (18H) und der drei N-Methylgruppen (9H) sowie dem Aromatenmultiplett (12H) wies das Spektrum nur noch zwei Doublets bei $\delta = 7.1$ (3H) und 8.5 (3H) mit einer Kopplungskonstanten von $^3J = 15$ Hz für die sechs paarweise *trans*-ständigen H-Atome 10-H/11-H, 10'-H/11'-H und 10''-H/11''-H auf (Atomnummerierung siehe Abb. 2)³⁾. Temperaturerniedrigung führte lediglich zu einer Verbreiterung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Getrennte, einzelnen Konformationsisomeren zuzuordnende Signale wurden auch bei -90°C nicht gefunden¹²⁾.

Neuere Ergebnisse von ESR-¹³⁾ und ESCA-Messungen¹⁴⁾ waren jedoch mit der Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Messungen nicht zu vereinbaren und haben uns veranlaßt, eine Röntgenstrukturanalyse von **1** und **2** durchzuführen.

Durch elektrolytische Reduktion von Lösungen trinukleärer Polymethinfarbstoffe in Acetonitril an einer Platin-Kathode lassen sich die entsprechenden Radikale erzeugen und ESR-spektroskopisch untersuchen¹³⁾. Um das ESR-Spektrum des aus dem Dikation **1** entstehenden Kationenradikals besser interpretieren zu können, wurden die drei *N*-Methylgruppen durch drei *N*-Isopropylgruppen und die drei H-Atome 10-, 10'- und 10"-H durch Deuterium ersetzt. Das ESR-Spektrum des derart substituierten Kationenradikals von **1** besteht aus einem Triplet¹³⁾ und nicht – wie für ein C_3 -symmetrisches Radikal zu erwarten – aus einem Quartett. Nur zwei der drei H-Atome an C-11, -11' und -11" sind also äquivalent, in Übereinstimmung mit einem zu **1b** analogen Konformeren.

ESCA-Spektrum von **1**

Die Bindungsenergie der Core-Elektronen eines Atoms ist von seiner chemischen Umgebung abhängig, was zu einer „chemischen Verschiebung“ der Photoelektronenbande der Core-Elektronen führt¹⁵⁾. Wenn – wie bei **1** – 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^{14,16)}.

Ist das Kation von **1** ein methinyloges Guanidinium-Ion, sollte das N_{1s} -Photoelektronenspektrum nur aus einer Bande bestehen. Dies wurde bei einem höher-methinylogen [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoff beobachtet⁴⁾.

Ist das Kation von **1** ein γ -substituiertes Amidinium-Ion mit zwei N-Atomen der Formalladung 0.5 und einem dritten N-Atom der Formalladung 1.0, sollte das

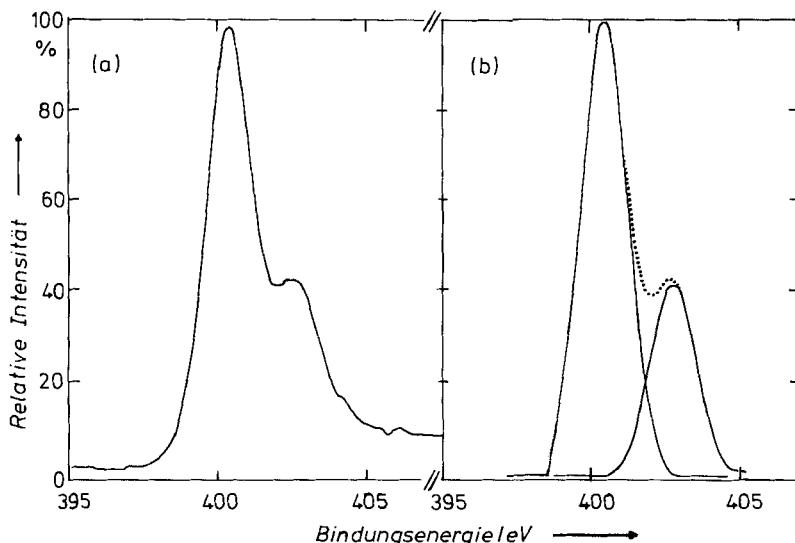


Abb. 1 (a) N_{1s} -Photoelektronenspektrum von **1b**. Die Bindungsenergie wurde mit der Kohlenstoff-Photoelektronenbande ($C_{1s} = 285.0$ eV) kalibriert, die relative Intensität auf 100 % normiert; (b) Fourier-Zerlegung der PE-Bande von Abb. 1 (a) (—) und Fourier-Synthese der beiden Teilbänder (····): zwei Banden bei 400.4 und 402.7 eV im Intensitätsverhältnis von ca. 2:1

N_{1s} -Photoelektronenspektrum aus zwei Banden mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 bestehen.

Wie Abb. 1 lehrt, ist letzteres der Fall. Eine Fourier-Zerlegung der Photoelektronenbande von **1** ergibt zwei Banden bei 400.4 und 402.7 eV, wobei die Bande mit der höheren Bindungsenergie dem N-Atom mit der höheren Ladung zugeordnet werden muß. Demnach ist das Kation von **1** im kristallinen Zustand auch innerhalb der Zeitskala der ESCA-Spektroskopie (ca. 10^{-18} s) ein vinyloges Amidinium-Ion **1b**.

Röntgenstrukturanalyse von **1** · CH_2Cl_2 und **2** · CH_2Cl_2

Durch Überschichten einer Lösung von **1** und **2** in Dichlormethan mit Diethylether gelang es, nach längerem Stehenlassen geeignete Kristalle beider Farbstoffe zu züchten. Da die Struktur des Bis(tetrafluoroborats) **1** nicht direkt gelöst werden konnte, wurde **1** in das Diiodid **2** übergeführt und die Schweratom-Methode angewandt. Mit den so ermittelten Strukturdaten von **2** konnte dann auch die Struktur von **1** gelöst werden (Einzelheiten im Exp. Teil).

Die Farbstoffe **1** und **2** kristallisieren unter Einschluß von Dichlormethan in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.

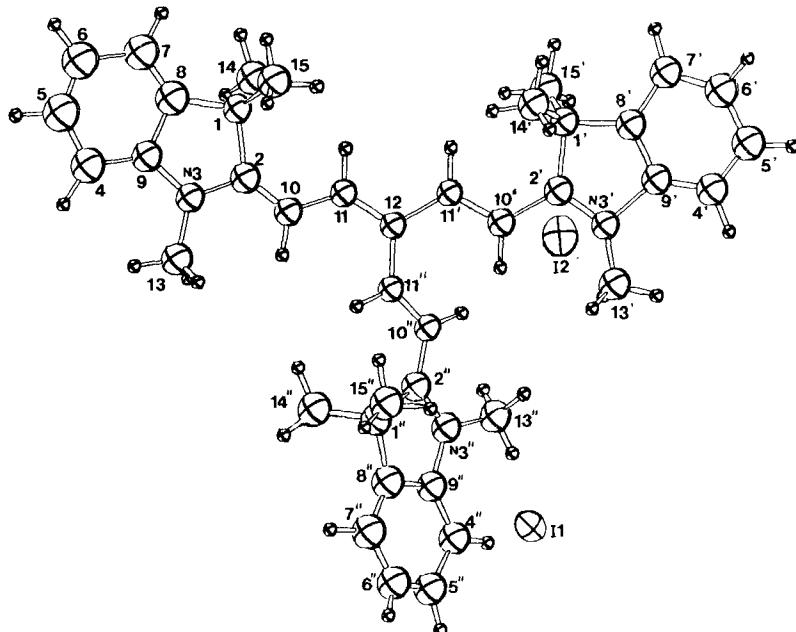


Abb. 2. ORTEP-Darstellung¹⁷⁾ des Diiodids **2b** einschließlich Atomnumerierung (ohne CH_2Cl_2), die auch für **1b** gilt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % (ausgenommen die H-Atome, die durch Kugeln mit willkürlichem Radius wiedergegeben sind).

Wie Abb. 2 lehrt, besteht das Kation von **2** aus einer annähernd planaren, *all-trans*-konfigurierten, linearen Pentamethinkette mit einem verdrillt am γ -C-Atom (C-12) an gehängten, ebenfalls *trans*-konfigurierten Rest.

Diese Verdrillung von ca. 38° (Interplanarwinkel $C-1'' \cdots C-9''/C-1 \cdots C-9 = 30.4^\circ$ für **1** und 31.0° für **2**; $C-1'' \cdots C-9''/C-1' \cdots C-9' = 45.8^\circ$ für **1** und 46.9° für **2**) wird vor allem durch die gegenseitige sterische Hinderung der H-Atome an $C-10'$ und $-10''$ erzwungen (Abstand $10'-H \cdots 10''-H = 200$ pm für **1** und 194 pm für **2**). Dadurch werden auch die $C-C-C$ -Winkel an $C-1''$, an $C-12$ und an $C-11''$ bis auf 128° aufgeweitet, und die Pentamethinkette wird etwas geknickt (Interplanarwinkel $C-1 \cdots C-9/C-1' \cdots C-9' = 15.5^\circ$ für **1** und 15.9° für **2**). Die sterische Wechselwirkung zwischen $10'-H$ und $11'-H$ (Abstand 214 pm für **1** und 220 pm für **2**) ist nicht ganz so ungünstig, führt aber auch zu einer Aufweitung des $C-C-C$ -Winkels an $C-11$. Insgesamt sind alle $C-C-C$ -Bindungswinkel im zentralen Molekülteil etwas aufgeweitet.

Entlang der Polymethinkette von $N-3$ bis $N-3'$ alternieren die $C-C$ -Bindungsabstände etwas, so daß im Kristall die positive Partialladung geringfügig zu $N-3'$ verschoben ist. Diese Ladungsverschiebung kann nicht groß sein, da das ESCA-Spektrum sonst drei verschiedene Banden aufweisen müßte.

Infolge der geringen Zahl meßbarer Reflexe ist die Genauigkeit beider Strukturbestimmungen nicht sehr groß, vor allem bei **2** (Abstandsfehler ca. 4 pm). Jedoch stimmen die über alle drei Endgruppen gemittelten und korrigierten Bindungslängen gut mit den Erwartungswerten überein.

Der elektrostatische Ladungsausgleich erfolgt teilweise über schwache $C-H \cdots F$ - (bei **1**) und $C-H \cdots I$ - (bei **2**) sowie über $C-H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrücken, die von den *N*-Methylgruppen ausgehen. Man findet fünf solcher H-Brücken pro Kation, dazu noch zwei $C-H \cdots F$ - bzw. $C-H \cdots I$ -Kontakte, die vom CH_2Cl_2 ausgehen.

Schlußfolgerung

Trinucleare [2.2.2]Heptamethindium-Cyaninfarbstoffe mit Indolin-Endgruppen wie **1** und **2** liegen im Kristall als vinyloge Amidinium-Ionen **1b** und **2b** vor und sind hinsichtlich ihres Chromophors als γ -substituierte Pentamethincyanine aufzufassen.

ESR-Messungen an den aus ihnen erzeugten Kationradikalnen machen das Vorliegen gleicher Konformationsisomerer auch in Lösung sehr wahrscheinlich.

Das Fehlen einer dreizähligen Symmetriearchse (beim gelösten Molekül) geht eindeutig aus dem Polarisationsgrad-Spektrum von **1** (aufgenommen in Ethanol bei 77 K) hervor¹⁹⁾. Das PG-Spektrum von **1** zeigt (im Bereich des zweiten und höherer Elektronenübergänge) negativere Polarisationsgrade als sie bei dreizähliger Symmetrie auftreten dürfen¹⁹⁾ – ein Ergebnis, das ebenfalls nur mit Struktur **1b** vereinbar ist.

Die aus dem 1H -NMR-Spektrum von **1** abgeleitete C_3 -Symmetrie wird offensichtlich durch ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen drei äquivalenten Konformeren **1b** vorgetäuscht. Bei diesen drei Konformeren **1b** wird im schnellen Wechsel jede der drei Indolin-Endgruppen einmal zum γ -Substituenten, wobei das C_3 -symmetrische Konformere **1a** möglicherweise als aktiverter Komplex durchlaufen wird.

Echte methinyloge Guanidinium-Ionen mit C_3 -Symmetrie⁷⁾ findet man somit nur bei [3.3.3]Decamethinium-Cyaninfarbstoffen mit Indolin-Endgruppen⁴⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 127) für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. *E. Daltrozzo*, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, danken wir für die Aufnahme von Polarisationsgrad-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert). – ESCA-Spektrum: ESCA-3 der Fa. Vacuum Generators (Mg- K_{α} -Strahlung, Vakuum ca. 10^{-7} Pa, Spektrenakkumulation über 50 Durchläufe). – Röntgenstrukturbestimmung: Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\Theta$ -Meßtechnik, $\Theta_{\max} = 19.0^\circ$ für 1 und 19.6° für 2, Meßbreite in $\Theta = 1.0^\circ$).

Tab. 1. Atomkoordinaten (x, y und z · 10^4 , B bzw. B_{ik} in \AA^2 und gemittelter absoluter Koordinatenfehler $\bar{\sigma}$ in 10^{-3} \AA) von $[\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_3][\text{BF}_4]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1; linke Spalten) [$\sigma(B) = 0.3 \text{\AA}^2$] und von $[\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_3]\text{I}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2; rechte Spalten) [$\sigma(B) = 0.6 - 0.8 \text{\AA}^2$] ohne H-Atome

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	B	x	y	z	$\bar{\sigma}$	B	(a) für $[\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_3][\text{BF}_4]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$								
C1	3492	9051	3124	11	3.2	3507	9093	3128	27	3.6	Atom	x
C2	3035	8927	2481	11	3.3	3042	8962	2482	26	3.2	C11	1570
N3	3085	9533	1556	9	4.1	3097	9616	1576	22	4.0	C12	1811
C4	3687	10989	724	13	4.6	3713	10931	722	32	5.4	F1	209
C5	4146	111346	954	13	5.3	4150	11368	925	31	5.6	F2	344
C6	4396	11130	1820	14	5.6	4406	11229	1796	34	6.7	F3	-371
C7	4224	10350	2606	15	6.0	4228	10394	2611	32	5.4	F4	340
C8	3763	9873	2456	12	4.4	3814	9910	2446	30	4.5	2392	-177
C9	3532	10116	1544	12	4.1	3535	10197	1528	28	3.8	1518	4
C10	2638	8279	2673	11	3.2	2639	8334	2636	25	2.7	C12	2732
C11	2533	7743	3624	11	2.8	2543	7760	3555	25	2.5	F5	2166
C12	2099	7182	3870	11	3.3	2122	7181	3835	24	2.3	F6	1520
C13	2732	9678	677	14	5.4	2748	9674	683	28	4.0	F7	1548
C14	3750	7946	3280	13	4.9	3807	7936	3218	32	5.7	F8	1497
C15	3367	9590	4240	13	5.0	3403	9610	4268	29	4.8	3856	4295
C1'	1988	6076	7414	11	3.2	2005	6046	7450	25	2.8	$\sigma(B_{ik})$ a)	
C2'	1615	6032	6517	12	3.3	1619	6028	6573	25	2.8	7.8	6.5
N3'	1204	5631	6922	9	4.1	1194	5596	6888	20	3.1	7.8	7.8
C4'	906	4830	8691	12	4.0	940	4791	8702	28	3.7	0.4	-1.2
C5'	1063	4573	9732	13	4.5	1075	4522	9764	27	4.0	0.1	0.2
C6'	1533	4790	10051	13	4.8	1522	4884	10084	28	4.1	3.4	16.5
C7'	1853	5359	9378	13	4.6	1882	5324	9442	26	3.6	5.8	5.9
C8'	1716	5576	8357	11	3.2	1714	5523	8352	26	3.4	-1.1	-1.1
C9'	1251	5305	8028	11	3.1	1253	5305	8048	26	3.0	0.5	6.1
C10'	1653	6373	5420	11	3.1	1665	6339	5376	24	2.7	19.5	2.3
C11'	2057	6756	4962	11	3.0	2084	6784	4967	23	2.3	4.2	5.8
C13'	734	5475	6355	13	4.6	754	5360	6308	27	3.4	0.6	0.8
C14'	2119	7293	7629	13	4.9	2126	7308	7619	32	5.1	2.0	0.6
C15'	2439	5371	7169	12	4.6	2461	5374	7216	28	3.9	0.6	0.8
C1''	859	7562	1571	11	3.0	852	7606	1596	27	3.3	11.6	12.5
C2''	987	6555	2217	11	3.1	1008	6504	2212	25	2.9	7.1	7.2
N3''	648	5765	2010	9	3.5	659	5755	2009	19	2.8	5.0	5.8
C4''	-111	5582	897	12	4.0	-109	5560	881	27	3.9	14.5	19.5
C5''	-404	6165	221	13	4.7	-410	6204	177	29	5.0	5.0	5.8
C6''	-317	7262	-65	14	6.8	-329	7254	5	30	4.8	4.0	4.8
C7''	112	7765	307	13	5.6	92	7739	312	27	4.1	-2.8	-2.8
C8''	416	7219	1008	12	3.9	416	7217	967	26	3.4	2.2	2.2
C9''	298	6163	1291	11	3.1	294	6128	1262	25	3.0	0.2	-5.8
C10''	1368	6381	2963	11	2.8	1373	6357	2971	24	2.6	1.8	-1.2
C11''	1725	7156	3088	12	3.7	1712	7166	3083	24	2.3	-1.8	-1.1
C13''	642	4654	2541	13	5.0	640	4688	2527	29	3.9	0.6	0.8
C14''	1246	7867	728	13	4.5	1237	7845	714	27	3.8	0.5	0.5
C15''	739	8510	2315	13	4.9	725	8565	2387	28	4.3	1.2	2
C11	1570	2428	1518	4	(7.3)	1581	2414	1519	10	(6.8)	I1	174
C16	1381	1514	2509	14	5.7	1344	1478	2546	27	4.0	I2	1716
C12	1811	454	2732	4	(6.7)	1802	446	2760	9	(5.0)	1592	670
B1/I	130	1683	644	14	4.0	174	1592	670	2	(5.5)	3280	4996
B2/I	1695	3168	5031	17	5.4	1716	3280	4996	2	(6.0)	0.8	-1.2

a) Die B_{ik} der anisotrop gerechneten Atome beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-1/4(B_{11} \cdot a^2 \cdot h^2 + \dots + 2B_{23} \cdot b^* \cdot c^* \cdot k \cdot l)]$

1,5,7-Tris(1,3,3-trimethyl-2-indoliny)-[2.2.2]heptamethindium-bis(tetrafluoroborat) (1): Darstellung nach Lit.³⁾; grün-metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 252.5 – 253.0 °C (aus Dichlormethan durch Überschichten mit Diethylether und nach mehrtägigem Stehenlassen).

1,5,7-Tris(1,3,3-trimethyl-2-indoliny)-[2.2.2]heptamethindium-diiodid (2)¹⁸⁾: Zu einer gesättigten Lösung von ca. 100 mg (ca. 0.13 mmol) **1** in ca. 2 ml Dimethylsulfoxid gibt man die zehnfache Menge kalt-gesättigte, wässrige Kaliumiodid-Lösung. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und getrocknet. Man erhält **2** als dunkelrot-metallisch schillernde dünne Plättchen vom Schmp. 238 – 241 °C (aus Dichlormethan durch Überschichten mit Diethylether und nach mehrtagigem Stehenlassen).

Tab. 2. Atomabstände (in pm) von **1** und **2**. Die Werte der drei Molekülverzweigungen sind jeweils nebeneinander aufgeführt und in der vierten Spalte gemittelt. Die Werte in der fünften Spalte sind die nach dem riding model korrigierten Mittelwerte, die Werte im unteren Tabellenteil korrigierte Einzelwerte. Standardabweichungen bei **1** 1.4 – 2.1 pm, bei **2** 3.2 – 4.8 pm

$[C_{40}H_{45}N_3][BF_4]_2 \cdot CH_2Cl_2$							$[C_{40}H_{45}N_3]I_2 \cdot CH_2Cl_2$											
Abstand	1-15	1'-15'	1"-15"	Mittel	Korr.	1-15	1'-15'	1"-15"	Mittel	Korr.	1-15	1'-15'	1"-15"	Mittel	Korr.			
C1-C14	152	153	154	153	155	159	156	154	155	156	148	146	144	145	145			
C1-C15	157	154	150	153	155	156	152	154	155	156	148	146	143	143	143			
C1-C8	149	152	147	149	150	154	151	150	152	152	149	147	145	152	152			
C1-C2	150	152	150	151	151	152	152	158	154	154	149	147	145	154	154			
C2-N3	137	134	136	136	136	137	134	134	135	135	139	137	137	138	138			
N3-C13														142				
N3-C9	142	144	140	142	142	139	148	143	143	143	143	143	143	143	143			
C9-C8	133	139	136	136	137	141	135	139	138	138	139	138	139	139	139			
C9-C4	146	138	142	142	142	141	133	138	137	137	138	137	138	137	138			
C4-C5	139	140	136	138	139	133	140	142	138	139	140	142	138	139	139			
C5-C6	131	139	139	136	137	130	136	129	132	133	130	132	132	133	133			
C6-C7	143	140	141	141	142	150	137	135	141	141	141	141	141	141	141			
C7-C8	141	135	138	138	140	130	144	136	137	137	136	137	138	138	138			
C2-C10	137	143	142	141	141	135	153	138	142	142	135	136	136	136	136			
C10-C11	138	134	137	136	137	135	137	135	136	136	139	148	146	144	144			
C11-C12	141	146	142	143	144													
korrig.														korrig.				
C16-C11	173	175		175	177	181	182	182	179	180								
C16-C12	177	178		178														
korrig.														korrig.				
B1-F1	135	144	B2-F5	131	137													
B1-F2	124	132		82-F6	135	136												
B1-F3	141	141		82-F7	140	144												
B1-F4	124	136		82-F8	135	140												

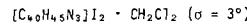
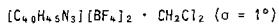
Röntgenstrukturbestimmung von $[C_{40}H_{45}N_3]I_2 \cdot CH_2Cl_2$ (2)*: Zuerst wurde die Struktur von **2** nach der Schweratom-Methode durch Patterson- und Fourier-Synthesen bestimmt. Die röntgenographische Vermessung eines Kristalls der Größe ca. 0.45 mm parallel zu $[011] \cdot 0.25$ mm parallel zu $[0\bar{1}1] \cdot 0.03$ mm parallel zu $[100]$ ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 2754.4(24)$, $b = 1192.2(8)$, $c = 1232.0(9)$ pm, $V = 4045.63 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.488$ g · cm⁻³. Von 2081 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 891 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 1\sigma(F)$. Die H-Atome wurden mit ihren berechneten Lagen (C – H = 100 pm) verwendet, die nicht verfeinert wurden. Mit isotropen Temperaturfaktoren konnte dieser Strukturvorschlag bis zu $R = 0.133$ verfeinert werden. Danach wurden für die Cl- und I-Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Der endgültige R -Wert beträgt 0.077 für die 1190 beobachteten Reflexe ($R_w = 0.077$ für individuelle Gewichte). Von den 891 unbeobachteten Reflexen wurden in der letzten Verfeinerung 132 größer als F_{\min} berechnet. In Tab. 1 sind die endgültigen Atompara-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50790, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

meter für **2** aufgeführt (ohne H-Atome), die verwendete Atomnumerierung folgt aus Abb. 2; Atomabstände, Bindungswinkel und einige Torsionswinkel sind in den Tab. 2 und 3 enthalten.

Tab. 3. Bindungswinkel (in °) und einige Torsionswinkel (in °) in **1** und **2**. Die Werte der drei Molekülverzweigungen sind jeweils nebeneinander aufgeführt und in der vierten Spalte gemittelt

(a) Bindungswinkel für



Winkel	1-15	1'-15'	1''-15''	Mittel	1-15	1'-15'	1''-15''	Mittel
C2-C1-C14	112	109	113	111	113	105	108	112
C2-C1-C15	109	113	110	111	111	116	112	112
C8-C1-C14	114	111	109	111	107	115	104	110
C8-C1-C15	109	110	109	110	110	111	112	112
C14-C1-C15	111	112	113	112	112	111	118	114
C8-C1-C2	101	102	103	102	104	98	102	101
C1-C2-N3	108	108	107	108	106	114	106	109
C2-N3-C9	111	113	111	112	115	106	115	112
N3-C9-C8	107	108	109	108	108	109	107	108
C9-C8-C1	112	109	110	110	107	112	110	110
Σ	539	540	540	540	540	539	540	540
C8-C9-C4	126	124	124	125	122	122	124	123
C9-C4-C5	113	115	116	115	115	120	114	116
C4-C5-C6	125	121	123	123	126	116	122	121
C5-C6-C7	121	121	118	120	118	127	121	122
C6-C7-C8	118	119	121	119	119	112	122	118
C7-C8-C9	117	119	117	118	120	122	115	119
Σ	720	719	719	720	720	719	718	719
C2-N3-C13	128	128	123	126	124	132	123	126
C9-N3-C13	121	120	125	122	121	122	122	122
C1-C2-C10	130	130	130	130	132	129	129	130
N3-C2-C10	122	122	122	122	122	117	124	121
C2-C10-C11	126	125	121	124	124	121	119	121
C10-C11-C12	126	126	128	127	129	122	128	129
C11-C12-C11'	116				117			
C11-C12-C11''	119				120			
C11'-C12-C11''	125				123			

(b) Einige Torsionswinkel ($\sigma = 1^\circ$ bzw. 3°)

(erster Wert für das Tetrafluoroborat, zweiter Wert für das Iodid)

C9-N3-C2-C10	-179	-179	C11'-C12-C11''-C10''	-32	-41
N3-C2-C10-C11	-172	-174	C11-C12-C11''-C10''	154	151
C2-C10-C11-C12	172	173	C12-C11''-C10''-C2''	172	180
C10-C11-C12-C11'	-175	-170	C11''-C10''-C2''-N3''	175	179
C11-C12-C11''-C10'	168	171	C10''-C2''-N3''-C9''	177	174
C12-C11''-C10''-C2'	-175	-175			
C11'-C10''-C2''-N3'	-178	180			
C10''-C2''-N3''-C9'	178	177			

Röntgenstrukturbestimmung von $[C_{40}H_{45}N_3][BF_4]_2 \cdot CH_2Cl_2$ (1)*: Die röntgenographische Vermessung eines nadelförmigen Kristalls nach [001] von ca. 0.3 mm Durchmesser ergab folgende Kristalldaten: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 2771.2(11)$, $b = 1202.4(4)$, $c = 1242.9(4)$ pm, $V = 4141.45 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_x = 1.325$ g · cm⁻³. Von 1916 gemessenen unabhängigen Reflexen lagen 492 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 1\sigma(F)$. Die Atomkoordinaten für das Tetrafluoroborat **1** wurden vom Iodid **2** übernommen, ausgenommen die Atomparameter für die acht F-Atome (bei Beginn $R = 0.262$). Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Lagen der F-Atome ($R = 0.152$); die Lagen der H-Atome (ausgenommen die der *N*-Methylgruppen) wurden berechnet und nicht verfeinert. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Cl- und F-Atome – und den einer Differenz-Fourier-Synthese entnommenen sehr ungenauen Lagen der *N*-Methyl-H-Atome – konnte der Strukturvorschlag für die 1424 beobachteten Reflexe bis zu $R = 0.084$ ver-

feinert werden ($R_w = 0.093$). Von den 492 unbeobachteten Reflexen wurden 111 größer als F_{\min} berechnet. Wegen der ausgeprägten oszillierenden Rotation der BF_4^- -Anionen wurden die F-Atome zu 25 % in 143 pm Abstand vom B-Atom auf einer Kugelschale sphärisch verteilt, und die angegebenen F-Lagen dementsprechend nur zu 75 % besetzt. Die endgültigen Atomparameter für **1** (ohne H-Atome) enthält ebenfalls Tab. 1; die Tab. 2 und 3 enthalten die Atomabstände, Bindungswinkel und einige Torsionswinkel.

- 1) XXXVIII. Mitteil.: *C. Reichardt, A.-R. Ferwanah, W. Preßler und K.-Y. Yun*, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 649.
- 2) Vinylogic- und Phenylologie-Prinzip leiten sich vom allgemeineren Methinylogie-Prinzip ab. Methinylogie Verbindungen $\text{D}-[\text{CH}]_n-\text{A}$ sind nur bei geradzahligem n auch vinylogic bzw. phenylologie Derivate von $\text{D}-\text{A}$. Zum Vinylogic-Prinzip vgl. 2a) *R. C. Fuson*, Chem. Rev. **16**, 1 (1935). – 2b) *S. Krishnamurthy*, J. Chem. Educ. **59**, 543 (1982).
- 3) *C. Reichardt und W. Mormann*, Chem. Ber. **105**, 1815 (1972); Farbstoff **1** der vorliegenden Arbeit entspricht Farbstoff **9a** dieser älteren Arbeit.
- 4) *C. Reichardt, J. Knecht, W. Mrosek, D. Plaas, R. Allmann und D. Kucharczyk*, Chem. Ber. **116**, 1982 (1983).
- 5) Zur Nomenklatur trinuclearer Polymethinfarbstoffe vom Cyanin-Typ **1** und **2** vgl. Lit. 3) (insbesondere S. 1832).
- 6) Völlige Planarität und damit C_{3h} -Symmetrie ist bei methinylogen Guanidinium-Ionen aus sterischen Gründen nicht möglich, wie die Betrachtung von Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen und die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen⁴⁾ solcher Polymethinfarbstoffe lehren. Die gegenseitige sterische Behinderung der H-Atome der Polymethinkette wird durch eine geringe propellerartige Verdrillung der drei Methinzweige aus der Molekülebene verringert.
- 7) Zur Y-Konjugation des Guanidinium-Ions und analoger Verbindungen vgl. *P. Gund*, J. Chem. Educ. **49**, 100 (1972).
- 8) Die Stereoisomeren **1a** und **b** können sowohl als Konformations- als auch als Konfigurationsisomere bezeichnet werden. Für Isomerisierungen an Bindungen der formalen Bindungsordnung 1.5 hat sich bisher keine einheitliche Bezeichnungsweise durchgesetzt. Vgl. hierzu *J. Rigaudy* und *S. P. Klesney* (Hrsg.), Nomenclature of Organic Chemistry, Section E: Stereochemistry, Appendix 1, Pergamon Press, Oxford 1979.
- 9) *G. N. Lewis, T. T. Magel und D. Lipkin*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1774 (1942).
- 10a) *F. Feichtmayr und J. Schlag*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 95 (1964). – 10b) *J. Korppi-Tommola und R. W. Yip*, Can. J. Chem. **59**, 191 (1981).
- 11) Weitere Literatur zur Struktur phenyloger Guanidinium-Ionen bei *J. Fabian* und *H. Hartmann*, Light Absorption of Organic Colorants, S. 137ff., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- 12) *C. Reichardt und W. Mrosek*, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch Dissertation *W. Mrosek*, S. 78, Univ. Marburg 1977.
- 13) *F. Bär und H. Oehling*, Org. Magn. Reson. **6**, 421 (1974).
- 14a) *W. Grahn*, Habilitationsschrift, S. 55ff., Univ. Marburg 1979. – 14b) Vgl. auch *J. Knecht, H. Klaus und W. Grahn*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 684 (1977).
- 15) *K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne und Y. Baer*, ESCA Applied to Free Molecules, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York 1971.
- 16) Ausführlichere Diskussion siehe Lit. 4).
- 17) *C. K. Johnson*, ORTEP – A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge/USA 1971.
- 18) Für die Darstellung von **2** aus **1** und die Züchtung geeigneter Kristalle von **2** danken wir Herrn Dipl.-Chem. *D. Plaas*, Univ. Marburg, sehr herzlich.
- 19) *E. Daltrozzo*, Univ. Konstanz, unveröffentlichte Ergebnisse; Privatmitteilung vom 16.4.1984.