

¹³C-NMR-SPEKTREN VON γ -SUBSTITUIERTEN PENTAMETHINCYANIN-FARBSTOFFEN MIT INDOLENIN-ENDGRUPPEN¹

W. GRAHN* und CH. REICHARDT

Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge, Germany

(Received in Germany 12 May 1975; Received in the UK for publication 18 August 1975)

Zusammenfassung—Von vierzehn γ -substituierten Pentamethincyanin-Farbstoffen **1** mit Indolenin-Endgruppen wurden die ¹³C-Resonanzen gemessen und zugeordnet. Der Einfluss der γ -Substituenten R auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen wird mit dem entsprechenden Substituenteneinfluss bei monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen verglichen. Die chemischen Verschiebungen der durch vier Bindungen von R entfernten Methin-C²-Atome korrelieren mit den Hammettschen Substituentenkonstanten σ_{para} . Sogar über neun kovalente Bindungen hinweg wird ein deutlicher Substituenteneffekt beobachtet.

Abstract—The ¹³C-resonances of fourteen γ -substituted pentamethincyanine dyes **1** with indolenine nuclei have been measured and assigned. The effect of the γ -substituents R on the ¹³C chemical shifts is compared with the corresponding effect of substituents R of monosubstituted benzenes and 1-substituted *trans*-butadienes. The chemical shifts of the C²-methincarbon, which are separated by four bonds from R, correlate with Hammett's substituent parameters σ_{para} . A significant substituent effect through nine covalent bonds has been observed.

Bei Aromaten,^{2,4} Polyenen⁴ und Polymethinen⁵⁻⁷ korrelieren die chemischen Verschiebungen sowohl der am π -System beteiligten C-Atome als auch der an diese C-Atome direkt gebundenen Wasserstoffatome linear mit den berechneten Elektronendichten an diesen C-Atomen. Über diese ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen erhält man damit einen umfassenden Einblick in die Elektronenstruktur dieser drei Verbindungsklassen mit ausgedehnten π -Elektronensystemen. Eine Störung der Elektronenverteilung spiegelt sich in den Resonanzlagen der betroffenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome deutlich wieder. Die ¹³C-chemische Verschiebung ist dabei der ¹H-chemischen Verschiebung als Informationsquelle in zweifacher Hinsicht überlegen: ^a Auch die ¹³C-chemische Verschiebung eines quartären C-Atoms, an das kein Wasserstoffatom gebunden ist, kann gemessen werden; ^b die ¹³C-chemische Verschiebung hängt wesentlich empfindlicher als die ¹H-chemische Verschiebung von der Elektronendichte am C-Atom des Methinfragments ab. Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Elektronenstruktur von π -Systemen ist somit die ¹³C-chemische Verschiebung besonders gut geeignet.

Für Aromaten^{4,8-12} und Heteroaromaten¹³ liegen zahlreiche ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Substituenteneinflusses auf die chemische Verschiebung vor; entsprechende Untersuchungen sind für Polyene¹⁴ nur wenig, für Polymethine bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

Uns interessierte der Einfluss der Substituenten R auf

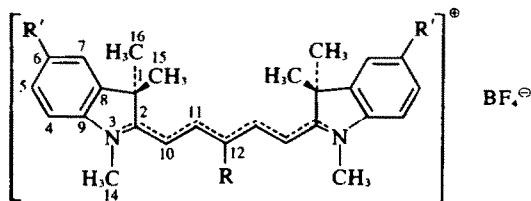
die chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome des Bis - (1,3,3 - trimethyl - indolenin - 2 - yl) - pentamethinium-tetrafluorborats (**1a**), weil bei Cyaninen dieses Typs der elektronische Einfluss der Substituenten R auf die UV/Vis-Lichtabsorption durch eine Hammett-Korrelation quantitativ beschrieben werden konnte.¹⁵

Ferner haben wir den Substituenteneinfluss deshalb an den Polymethinfarbstoffen **1** studiert, weil davon ausgegangen werden kann, dass alle Farbstoffe **1** und **2** in Lösung in derselben Konfiguration und zwar in der formulierten all-*trans*-Konfiguration vorliegen. Denn ¹H-NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, dass die Farbstoffe **1a**¹⁷, **1g**¹⁷ und **1h**¹⁸ in Lösung in der angegebenen all-*trans*-Form mit C₂-Symmetrie auftreten. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass **1c** in kristallisierter Form entlang der Pentamethinkette all-*trans*-konfiguriert ist.¹⁹

Günstig für die Untersuchung des Substituenteneinflusses bei den Cyaninen **1** ist zudem die Tatsache, dass die Farbstoffe **1** leicht zugänglich sind¹⁵ und gute Löslichkeitseigenschaften zeigen.

¹³C-NMR-Spektren der Pentamethincyanine **1**

Bei der Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren der substituierten Pentamethincyanine **1** konnten wir von dem fast vollständig zugeordneten Spektrum des unsubstituierten Farbstoffes **1a** ausgehen.²⁰ Wie in einer gesonderten Arbeit mitgeteilt werden wird,²⁰ konnte zwischen den zwei verschiedenen Sorten sp²-hybridisierter C-



1: R' = H¹⁶

2: R' = CH₃

R	H	-OCH ₃				-CH ₃	-C ₆ H ₅	-F	-Cl	-Br	-J	-N ₂ C ₆ H ₅	-CHO	-CN	-NO ₂
1, 2	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o

Atome von **1a**, den Atomen C⁴ und C⁹ der aromatischen Endgruppen und den Methinaten C² sowie C¹⁰ bis C¹², unterschieden werden. Dazu waren die ¹³C-Daten einer vinylogenen Reihe unsubstituierter Polymethine mit Indolenin-Endgruppen erforderlich,²⁰ obwohl die ¹³C-NMR-Spektren einiger einfacher, offenkettiger Polymethine⁵ und einiger als Endgruppen gebräuchlicher heterocyclischer Immoniumsalze²¹ bereits gemessen worden waren. Die Zuordnung der Signale für die Atome C⁴ bis C⁹ von **1a** wurde durch den hier beschriebenen Substituenteneinfluss bewiesen. Hierzu waren die ¹³C-NMR-Spektren der in den Endgruppen substituierten Cyanine **2** erforderlich. Das Signal für das C¹²-Atom der substituierten Pentamethine **1b** bis **1o** konnte auf Grund seiner geringen Intensität, seiner Lage (grösster Substituenteneinfluss, siehe Abb. 2) und seiner Multiplizität im off-resonance-Spektrum sicher zugeordnet werden. Die Zuordnung der Signale für die übrigen Methinatome C² sowie C¹⁰ und C¹¹ der Cyanine **1b** bis **1o** wurde auf Grund der Lage und mit Hilfe von off-resonance-Aufnahmen durchgeführt. Die Signale der Atome C⁴ bis C⁹ der Cyanine **1b** bis **1o** konnten bei Kenntnis des ¹³C-NMR-Spektrums von **1a** problemlos zugeordnet werden.

Das komplexe ¹³C-NMR-Spektrum eines solchen γ -substituierten Pentamethincyanins **1** wird am Beispiel des 12-Fluor-Derivats **1h** erläutert (Abb. 1). **1h** besitzt nach

letts bleiben, kommen den quartären Atomen C⁹ und C² zu. Bei 137.6 ppm tritt das Dublett der beiden Methinatome C¹¹ auf; die Kopplungskonstante $^2J_{\text{F}^{13}\text{C}}$ beträgt 11.0 Hz.[†] Die vergleichbare Kopplungskonstante zwischen dem Atom C⁹ und dem Fluoratom beim 1-Fluor-naphthalin beträgt 16.4 Hz.²² Die in Richtung zu höheren Feldstärken nun folgenden vier Signale rühren von den protonentragenden aromatischen Atomen C⁴ bis C⁷ her. Das Dublett bei 97.0 ppm wird auf Grund der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{F}^{13}\text{C}} = 7.0 \text{ Hz}^\dagger$ den beiden Methinaten C¹⁰ zugeordnet. Die vergleichbare Kopplungskonstante $^3J_{\text{F}^{13}\text{C}}$ beim 1-Fluornaphthalin ist mit 5.1 Hz von entsprechender Grösse.²² Das Signal bei 50.0 ppm bleibt auch im off-resonance-Spektrum ein Singulett und ist den beiden quartären Atomen C¹ zuzuordnen. Die Signale bei 31.9 und 27.3 ppm kommen den Atomen C¹⁴ der beiden N-Methylgruppen bzw. den Atomen C¹⁵ und C¹⁶ der vier geminalen Methylgruppen zu. In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffkerne der Pentamethincyanine **1** und **2** aufgeführt.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Wir haben den Einfluss sowohl elektronenliefernder als auch elektronenziehender Substituenten auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C²

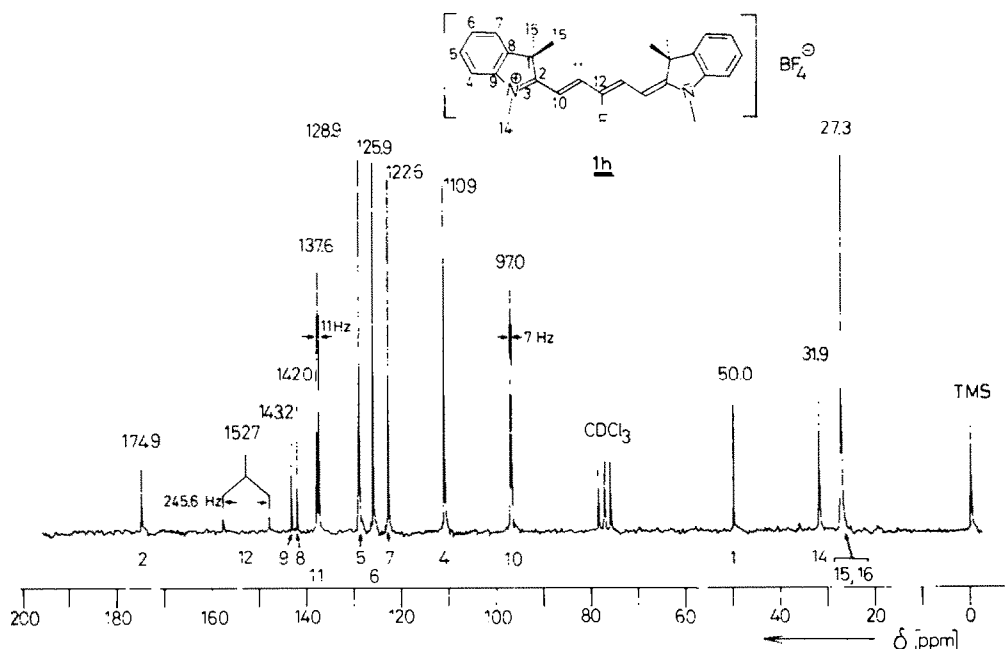


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum von 12-Fluor-bis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (**1h**) (0.15 molare Lösung in Deuteriochloroform; 25.2 MHz, Tetramethylsilan als interner Standard).


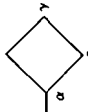
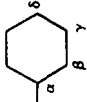
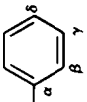

Ausweis seines ¹³C-NMR-Spektrums dreizehn Sorten chemisch verschiedener Kohlenstoffatome. Bei tiefstem Feld erscheint das Signal der beiden quartären C²-Methinkohlenstoffatome. Das Dublett bei 152.7 ppm wird auf Grund der Grösse der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{F}^{13}\text{C}} = 245.6 \text{ Hz}^\dagger$ dem an das Fluoratom direkt gebundenen Atom C¹² zugeordnet. Die entsprechende Kopplungskonstante für 1-Fluornaphthalin ist mit 251.1 Hz etwa gleich gross.²² Die Signale bei 143.2 und 142.0 ppm, die auch im off-resonance-Spektrum Singu-

und C¹⁰ bis C¹² studiert. Abb. 2 vermittelt einen Überblick über den Substituenteneinfluss auf die chemischen Verschiebungen dieser vier Methinkohlenstoffatome.

In Tabelle 2 sind die durch die Substituenten R bewirkten Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta\delta$ aufgeführt, die in Anlehnung an den angelsächsischen Sprachgebrauch im folgenden kurz mit ¹³C-SCS (für ¹³C substituent chemical shifts) gekennzeichnet werden. Ein positives Vorzeichen von $\Delta\delta$ bedeutet Entschirmung, ein negatives Beschirmung des betreffenden C-Atoms. Zum Vergleich sind die entsprechenden ¹³C-SCS von monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen angegeben.^{10,14}

[†]Die Grössen der ¹⁹F¹³C-Kopplungen blieben im Rahmen der Messgenauigkeit bei 20 und 25.2 MHz konstant.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Pentamethincyanine **1** und **2** in ppm (bezogen auf die TMS-Skala, Lösungsmittel d₆-DMSO)^a

Nr.	Substituent R	C ¹	C ²	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹⁴	C ¹⁵ , C ¹⁶	andere C
1a	-H	48.7	173.3	110.9	128.4	124.7	122.3	141.1	142.9	103.3	154.0	125.2	30.9	26.9	
2a	-H	48.6	172.5	110.4	128.5	134.1	122.9	141.1	140.6	102.9	153.2	124.4	31.0	26.9	20.7
1b	-OCH ₃	48.9	173.0	111.1	128.5	124.9	122.4	141.2	142.9	97.9	143.4	150.2	31.1	26.7	59.5
2b	-OCH ₃	48.8	172.2	110.6	128.7	134.3	123.0	141.2	140.6	97.4	142.7	149.7	31.1	26.7	20.7, 59.3
1c		48.8	173.5	110.8	128.5	124.9	122.4	141.2	142.9	100.8	154.6	132.4	31.0	27.0	7.1 (α), 6.7 (β)
1d		48.7	173.1	111.1	128.6	124.9	122.4	141.1	142.9	100.5	151.3	135.1	31.2	27.1	35.0 (α), 29.2 (β), 18.5 (γ)
1e		48.9	173.2	111.2	128.6	125.0	122.4	141.2	143.0	100.0	149.9	135.1	31.3	27.3	36.9 (α), 30.9 (β), 26.4 (γ), 25.8 (δ)
1f	-CH ₃ ^b	48.9	173.3	110.9	128.4	124.8	122.3	141.2	142.9	100.1	153.8	128.7	31.0	26.8	21.6
1g		49.0	173.5	111.1	128.4	125.0	122.4	141.1	142.7	100.8	152.9	135.4	30.7	26.8	134.8 (α), 129.3 (β), 130.0 (γ), 128.1 (δ)
1h	-F ^c	49.0	173.3	111.4	128.4	125.3	122.4	141.3	142.8	96.4	135.5	151.4	31.3	26.5	
1i	-Cl	49.3	174.8	111.7	128.6	125.6	122.5	141.5	142.7	100.0	147.4	122.3	31.4	26.5	
1j	-Br	49.4	175.0	111.8	128.6	125.6	122.4	141.5	142.7	102.2	149.4	115.6	31.4	26.4	
1k	-J	49.4	175.0	111.8	128.7	125.6	122.6	141.4	142.7	106.7	153.8	97.8	31.5	26.6	
1l	-N=N- 	49.7	177.4	112.3	128.6	126.1	122.6	142.0	142.6	101.6	146.0	136.7	31.8	26.9	153.2 (α), 122.1 (β), 129.6 (γ), 131.2 (δ)
1m	-CHO	49.9	178.0	112.5	128.7	126.4	122.5	141.9	142.5	101.8	151.0	120.0	32.0	26.9	190.9
1n	-CN	49.9	176.5	112.3	128.7	126.3	122.6	141.8	142.4	101.3	153.2	98.6	31.8	26.4	115.8
2n	-CN	49.7	175.7	111.9	128.9	136.0	123.1	141.7	140.2	100.9	152.4	97.9	31.8	26.5	115.8, 20.8
1o	-NO ₂	50.4	179.4	112.7	128.9	127.3	122.7	142.2	142.4	102.3	141.5	131.5	32.6	26.8	
2o	-NO ₂	50.3	178.5	112.9	129.3	137.2	123.2	142.3	140.1	102.2	141.0	131.0	32.7	26.9	21.1

^aDie relative Zuordnung der *kursiv* gedruckten chemischen Verschiebungen ist unsicher und kann auch vertauscht richtig sein.

^bDer Farbstoff **1f** konnte nicht ganz rein erhalten werden.

^c¹J_{HF-¹³C} = 245.6 Hz, ²J_{CF-¹³C} = 11.3 Hz und ³J_{HF-¹³C} = 6.2 Hz.

Tabelle 2. ^{13}C -SCS der Cyanine 1 und 2^a, von monosubstituierten Benzolen^b und 1-substituierten *trans*-Butadienen^c in ppm

Substituent R	C ^{12a}	C ^{8b}	C ^{9c}	$\Delta\delta^d$	C ^{11a}	C ^{ortho b}	C ^{8c}	$\Delta\delta^d$	C ^{10a}	C ^{meta b}	C ^{9c}	$\Delta\delta^d$	C ^{2a}	C ^{para b}	C ^{6c}	$\Delta\delta^d$
-OCH ₃	24.96	31.59	36.2 ^e	-6.63	-10.61	-14.41	-24.1 ^f	3.80	-5.42	1.09	-1.3 ^g	-6.51	-0.23	-7.85	-7.6 ^h	7.62
-OCH ₃ ⁱ	25.32				-10.57				-5.52				-0.29			
-Cyclopropyl	7.20	15.1 ^e		-7.9	-0.63	-3.3 ^e		3.9	-2.47	-0.6 ^e		-1.9	0.26	-3.6 ^e		3.9
-Cyclobutyl	9.85	17.6 ^e		-7.75	-2.67	-2.2 ^e		-0.5	-2.83	-0.2 ^e		-2.6	-0.16	-2.7 ^e		2.5
-Cyclohexyl	9.83	19.2 ^e		-9.4	-4.08	-1.6 ^e		-2.5	-3.32	-0.1 ^e		-3.2	-0.02	-2.5 ^e		2.5
-CH ₃	3.45	9.36	16.1	-5.91	-0.20	-0.10	-8.3	-0.10	-3.21	0.65	0.2	-3.86	0.08	-3.00	-2.8	3.1
-C ₆ H ₅	10.14 ^f	12.75	13.0	-2.61	-1.07	-1.39	-3.8	0.33	-2.44	0.56	0.5	-3.00	0.27	-0.99	1.1	1.26
-F	26.21	34.61		-8.40	-18.48	-13.19		-5.29	-6.88	1.94		-8.82	0.08	-4.07		4.15
-Cl	-2.94	5.60		-8.54	-6.62	0.18		-6.80	-3.33	1.74		-5.07	1.51	-1.55		3.06
-Br	-9.59	-6.17		-3.42	-4.61	3.15		-7.76	-1.06	2.07		-1.23	1.71	-1.13		2.84
-J	-27.44	-34.47		7.03	-0.16	9.17		-9.33	3.42	2.19		1.23	1.78	-0.64		2.42
-N=N-C ₆ H ₅	11.44 ^g	24.0 ^g		-12.6	-7.97	-5.8 ^g		-2.2	-1.67	0.3 ^g		-2.0	4.18	2.2 ^g		2.0
-CHO	-5.23	8.6 ^m		-13.8	-2.96	1.3 ^{m,n}		-4.3	-1.50	0.6 ^{m,n}		-2.1	4.75	5.5 ^m		-0.75
-CN	-26.61	-15.98	-17.8	-10.63	-0.82	3.78	12.5	-4.60	-2.00	1.06	-4.2	-3.06	3.25	4.63	10.6	-1.38
-CN ^l	-26.46				-0.83				-2.07				3.14			
-NO ₂	6.26	19.64		-13.38	-12.47	-5.19		-7.28	-0.94	0.97		-1.91	6.14	6.31		-0.17
-NO ₂ ^j	6.60				-12.27				-0.72							

^a Für die ^{13}C -SCS der Cyanine 1 und 2 gilt bezüglich C¹²: $\Delta\delta_{C^{12}} = \delta_{C^{12}}(R \neq H) - \delta_{C^{12}}(R = H)$. Analog wird $\Delta\delta$ für C¹¹, C¹⁰ und C⁹ berechnet.^b Für die ^{13}C -SCS bei monosubstituierten Benzolen gilt bezüglich C⁸: $\Delta\delta_{C^8} = \delta_{C^8}(R \neq H) - \delta_{C^8}(R = H)$. Analog wird $\Delta\delta$ für C^{ortho}, C^{meta} und C^{para} berechnet. Werte nach Lit.¹⁰, Lösungsmittel Aceton.^c Für die ^{13}C -SCS bei 1-substituierten *trans*-Butadienen gilt bezüglich C⁹: $\Delta\delta_{C^9} = \delta_{C^9}(R \neq H) - \delta_{C^9}(R = H)$. Analog wird $\Delta\delta$ für C⁹, C⁷ und C⁸ berechnet. Werte nach Lit.¹⁴, ohne Lösungsmittel gemessen.^d $\Delta\Delta\delta = \Delta\delta_{C^{11}}(\text{Cyanin}) - \Delta\delta_{C^{11}}(\text{Benzol})$ bzw. $\Delta\delta_{C^{11}}(\text{Cyanin}) - \Delta\delta_{C^{ortho}}(\text{Benzol})$, usw.^e Diese Werte beziehen sich auf die Äthoxygruppe, siehe Lit.¹.^f Werte der Cyanine 2.^g Werte nach Lit.²¹.^h Eigene Messung (siehe experimentellen Teil).ⁱ Werte nach Lit.².^j Dieser Wert ist unsicher, möglich ist auch ein Wert von 9.53 ppm (siehe Tabelle 1).^k Dieser Wert ist unsicher (siehe Tabelle 1).^l Werte nach Lit.²⁴, Spektrum Nr. 431, Lösungsmittel CDCl₃.^m Werte nach Lit.⁹, Lösungsmittel CCl₄.ⁿ Werte vertauschbar.

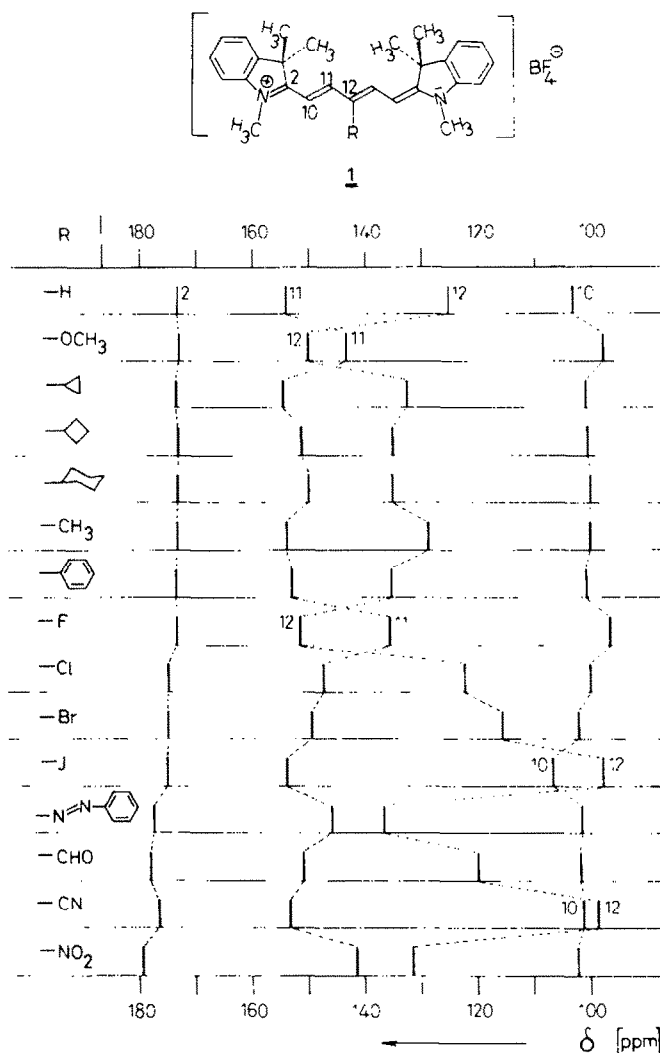


Abb. 2. Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C² und C¹⁰ bis C¹² der Cyanine 1.

Betrachtet man das den Substituenten R tragende Atom C¹² (vgl. Abb. 2 und Tabelle 2), so sieht man, dass hier erwartungsgemäss der Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung am grössten ist. Je weiter die Methinkohlenstoffatome vom Substituenten R entfernt sind, desto schwächer wird ihre Signallage beeinflusst. Als Mass für den gesamten Substituenteneinfluss wird die Differenz zwischen der durch R bewirkten maximalen

Hoch- und Tieffeldverschiebung der Resonanzlage desselben C-Atoms genommen.

Gibt man die so definierten maximalen ¹³C-SCS der einzelnen C-Atome von den Cyaninen 1, monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen durch die Flächen der an diesen C-Atomen lokalisierten Kreise wieder, erhält man Abb. 3. Bei den monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen werden im Gegensatz zu den Cyaninen 1 die durch drei Bindungen von R entfernten C-Atome, also die *meta*- bzw. *γ*-ständigen C-Atome, bedeutend weniger beeinflusst als die vier Bindungen von R entfernten C-Atome.

Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung des Methinkohlenstoffatoms C¹²

Vergleicht man den Einfluss von R auf die Resonanzlagen der direkt gebundenen C-Atome von monosubstituierten Benzolen mit dem Einfluss von R auf die Resonanzlagen der Atome C¹² bei den Cyaninen 1 (siehe Tabelle 2), so beobachtet man, dass die ¹³C-SCS für die direkt gebundenen aromatischen C-Atome und die Methinatome C¹² in der Richtung weitgehend gleich und in der Grössenordnung ähnlich sind. Die Differenzen zwi-

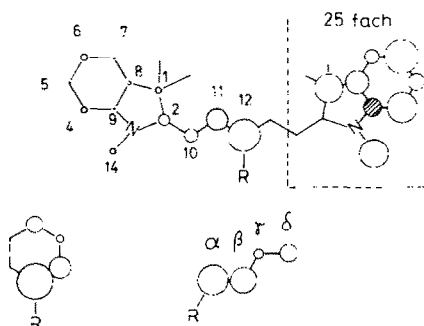


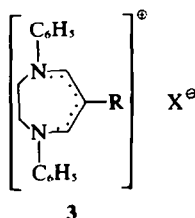
Abb. 3. Graphische Darstellung des Substituenteneinflusses bei den Cyaninen 1, monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen (Erläuterungen siehe Text).

schen den ^{13}C -SCS bei Benzolderivaten und den Cyaninen $\Delta\delta_{\text{C}^{12}}$ (Cyanin)- $\Delta\delta_{\text{C}^{\text{R}}}$ (Benzol) (Tabelle 2) zeigen an, dass die Substituenten R, mit der Ausnahme von R = J im Falle der Cyanine 1, eine deutlich geringere Entschirmung der C-Atome als im Falle der mono-substituierten Benzole bewirken. Dafür kann man folgende Gründe angeben:

^a Substituenten, die eine Verminderung der Elektronendichte am benachbarten C-Atom verursachen, sind bei Cyaninen 1 erwartungsgemäss weniger stark wirksam als bei den monosubstituierten Benzolen, weil sie durch den elektronenziehenden, kationischen Cyaninchromophor zum Teil konjugativ "umgepolt" werden können (besonders grosse Unterschiede in den Substituenteneffekten $\Delta\delta$). Ein vergleichbares aromatisches System, wie *para*-substituierte Benzylidenimmoniumsalze, ist bisher ^{13}C -NMR-spektroskopisch noch nicht untersucht worden.

^b Bei den Cyaninen 1 ist die koplanare Einstellung von stark raumerfüllenden Gruppen zur Ebene der Polymethinkette wesentlich stärker behindert als bei monosubstituierten Benzolen. ^1H -NMR-spektroskopisch konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass die Phenylgruppe im Farbstoff 1g senkrecht zur Ebene der Pentamethinkette angeordnet ist.¹⁷ ^{13}C -NMR-spektroskopisch findet man für die Phenylgruppe einen auffallend kleinen Unterschied in den Substituenteneffekten ($\Delta\delta_{\text{C}} = -2.61 \text{ ppm}!$).

Um den sterischen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome abschätzen zu können, wurde der Substituenteneinfluss bei den *cis*-konfigurierten Trimethinen 3 untersucht.²⁵



Auch durch das Lösungsmittel kann die ^{13}C -chemische Verschiebung beeinflusst werden, wie am Beispiel der monosubstituierten Benzole ausführlich belegt wurde.⁹ Wenn Wasserstoffbrücken zwischen Gelöstem und Lösungsmittel auftreten, werden die ^{13}C -chemischen Verschiebungen sogar um mehrere ppm-Einheiten verändert. Bei den Cyaninen 1 kann jedoch die Wasserstoffbrückenbildung keine Rolle spielen, da die Substituenten R keine aciden Wasserstoffatome aufweisen und das verwendete Lösungsmittel, d_6 -Dimethylsulfoxid dipolar aprotisch ist. Der Lösungsmiteileinfluss wurde am Beispiel der Farbstoffe 1a und 1h studiert. Die Kohlenstoffresonanzen von 1a und 1h ändern sich beim Wechsel vom verhältnismässig unpolaren Deuteriochloroform ($E_T = 39.0$)^{26a} zum d_6 -Dimethylsulfoxid ($E_T = 45.0$)^{26b} im allgemeinen nur um weniger als 1 ppm, maximal um 2 ppm.

Um von ähnlichen Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel beim Vergleich der ^{13}C -SCS der Cyanine 1 und der monosubstituierten Benzole ausgehen zu können, wurden in Tabelle 2—soweit vorhanden—die kürzlich in dem dipolar aprotischen Lösungsmittel Aceton gemessenen Werte für die monosubstituierten Benzole benutzt.¹⁰

Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung der Methinkohlenstoffatome C^{11} und C^{10}

Nach Tabelle 2 gilt auch für die durch zwei Bindungen

vom Substituenten R entfernten *ortho*-ständigen, aromatischen C-Atome und für die Methinkohlenstoffatome C^{11} , dass der Substituenteneinfluss (^{13}C -SCS) in der Richtung gleich und im Ausmass ähnlich ist. Die Substituenten, die eine Entschirmung des Methinkohlenstoffatoms C^{12} bewirken, führen zu einer Beschirmung oder verringerten Entschirmung von C^{11} . Wenn dagegen die Resonanzlage von C^{12} durch R nach höherem Feld verschoben wird, dann erfährt die chemische Verschiebung von C^{11} eine verminderte Hochfeldverschiebung. Der Substituent Chlor bildet eine Ausnahme bei diesem alternierenden Substituenteneffekt, der zum ersten Mal an 1-substituierten *trans*-Butadienen beobachtet worden ist (Tabelle 2).¹⁴ Dieser alternierende Substituenteneffekt ist zuerst von Pople und Gordon²⁷ postuliert worden und in jüngster Zeit Gegenstand mehrerer theoretischer Arbeiten.^{12,28}

Auf die Resonanzlage der Methinkohlenstoffatome C^{10} der Cyanine 1 wirken mehrere Effekte ein:

^a Die chemische Verschiebung von C^{10} wird von dem alternierenden Einfluss der Substituenten R erfasst. Dabei kann wie im Falle der monosubstituierten Benzole¹⁰ zwischen dem Einfluss der Substituenten ohne freie Elektronenpaare (R = (Cyclo-)alkyl, Nitro, Cyano, Formyl) und dem der Substituenten mit freien Elektronenpaaren (R = Halogen, Methoxy) unterschieden werden. Die Substituenten ohne freie Elektronenpaare verändern bei den monosubstituierten Benzolen und Cyaninen 1 die Resonanzlage der durch drei Bindungen von R entfernten C-Atome, also der *meta*-ständigen C-Atome und der Methinkohlenstoffatome C^{10} , in ähnlicher Weise (Absorptionsbereiche ca. 1.7 ppm bzw. 1.5 ppm). Die durch diese Substituenten bewirkten Änderungen der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ von C^{10} korrelieren nur mässig mit den entsprechenden σ_m -Werten (s. Tabelle 3). Eine bessere

Tabelle 3. Zusammenfassung der Hammett-Korrelationen zwischen $\Delta\delta$ und den σ -Werten für die Atome C^1 , C^2 , C^6 bis C^{10} und C^{14} von fünfzehn Pentamethincyaninen 1

	σ -Werte ^a	ρ ^d	r^e
C^1	σ_{para}	1.47	0.941
C^2	σ_{para}	5.88	0.923
C^6	σ_{para}	1.75	0.918
C^5	σ_{meta}	0.33	0.640
C^6	σ_{para}	2.17	0.936
C^7	σ_{meta}	0.31	0.734
C^8	σ_{para}	1.02	0.910
C^9	σ_{para}	0.58	0.964
C^{14}	σ_{para}	1.28	0.841
C^{10}	σ_{meta}	0.02	0.156
C^{10}	σ_{meta}^b	15.1	0.399
C^{10}	σ_{meta}^c	2.02	0.892

^a σ -Werte nach Lit.²⁹, ausgenommen Cyclobutyl- und Cyclohexylgruppe,³⁰ Cyclopropylgruppe,³¹ Formylgruppe^{13,33} und Phenylazogruppe.³² Der veränderte elektronische Effekt der Cyclopropyl- und auch der Phenylgruppe wurde durch σ -Werte^{31 bzw 33} berücksichtigt.

^b Nur Substituenten mit freien Elektronenpaaren wurden erfasst (5 Wertepaare).

^c Nur Substituenten ohne freie Elektronenpaare wurden erfasst (8 Wertepaare).

^d Steigung der Geraden.

^e Korrelationskoeffizient.

Korrelation besteht zwischen den ¹³C-SCS der *metaständigen* C-Atome monosubstituierter Benzole und den σ_m bzw. σ_m^+ -Konstanten.¹⁰ Die Substituenten mit freien Elektronenpaaren üben dagegen auf die Resonanzlage von C¹⁰ einen etwa zehnmal grösseren Einfluss aus als auf die Resonanzlage der *meta*-ständigen C-Atome des Benzols (Absorptionsbereich 10.3 ppm bzw. 1.1 ppm).

^bDie Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Einfluss der Substituenten und dem von den terminalen Stickstoffatomen der Pentamethinkette ausgehenden elektronischen Effekt ist vielleicht dafür verantwortlich, dass die Resonanz der C¹⁰-Atome in der Regel eine Hochfeldverschiebung erfährt, während die Resonanz der C²-Atome meist tieffeldverschoben wird (s. Tabelle 2).

^cIm Falle voluminöser Substituenten sollte auch ein sterischer Effekt die Resonanzlage der Methinkohlenstoffatome C¹⁰ beeinflussen. Dieser Effekt kann hier jedoch nicht von den elektronischen Effekten unterschieden werden.

Substituenteneinfluss auf die chemische Verschiebung der Methinkohlenstoffatome C²

Wie Abb. 4 zeigt, erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen den substituentenbedingten Änderungen in der chemischen Verschiebung der Methinkohlenstoffatome C² und den Hammettschen Substituentenkonstanten σ_{para} .

Die entsprechende Korrelation für die *para*-ständigen C-Atome monosubstituierter Benzole ist schon länger bekannt⁴ und zum Vergleich in Abb. 4 mit aufgeführt. Die Korrelationskoeffizienten sind etwa gleich gross (0.92 und 0.91). Verwendet man σ_{para}^+ -Werte, so erhält man gute bis sehr gute Korrelationen für die *para*-ständigen C-Atome monosubstituierter Benzole,^{9,10} nicht aber für die Methinatome C² der Cyanine 1. Ein Vergleich der Steigungen beider Geraden (Abb. 4) ergibt, dass das *para*-ständige C-Atom empfindlicher als die Methinkohlenstoffatome C² auf den Wechsel der Substituenten reagiert. Bemerkenswerterweise üben elektronen-

drückende Substituenten nur einen sehr geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Methinatome C² aus, während ihr Einfluss auf die Resonanzlage der *para*-ständigen C-Atome erheblich ist (vgl. Tabelle 2). Dagegen führen elektronenziehende Substituenten wie die Cyano- oder Nitrogruppe in beiden π -Systemen zu ähnlich grossen ¹³C-SCS.

Substituenteneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der Endgruppen-C-Atome

Wie man aus Tabelle 1 und Abb. 5 ersehen kann, unterliegen sogar die chemischen Verschiebungen der aromatischen Endgruppenatome C⁴ bis C⁹ der Cyanine teilweise in beachtlichem Masse dem Einfluss der Substituenten R.

So weisen die aromatischen C⁶-Atome, die sich *para*-ständig zur direkten Verknüpfungsstelle des Heptamethinchromophors mit den Benzolringen befinden, immerhin einen Absorptionsbereich von 2.6 ppm auf. Die Änderungen ihrer chemischen Verschiebungen korrelieren befriedigend mit den Hammettschen σ_{para} -Konstanten (Tabelle 3). Das ist deshalb bemerkenswert, weil die C⁶-Atome durch 9 Bindungen (!) von den Substituenten R entfernt sind.

Ein ähnlich weitreichender Substituenteneinfluss wurde vor kurzem bei 4-substituierten Biphenylen beobachtet.¹⁰

Der Substituenteneinfluss auf die zur Verknüpfungsstelle *meta*-ständigen Atome C⁵ und C⁷ der Cyanine 1 ist dagegen äusserst gering, wie in aromatischen Systemen üblich. Auffallend ist die Tatsache, dass die quartären C⁹-Atome, die den Stickstoffatomen benachbart sind, einen signifikanten inversen Substituenteneffekt erfahren (vgl. Abb. 5). Das steht in Einklang mit dem bekannten Befund, dass die Protonierung von Pyridin zu einer Hochfeldverschiebung der den Atomen C² und C⁶ des Pyridins zukommenden Signale führt. Auch die ¹³C-SCS für die sp³-hybridisierten Atome C¹ und C¹⁴ korrelieren mit den Hammettschen σ_{para} -Konstanten (s. Abb. 5). Wie man Abb. 5 entnimmt, üben

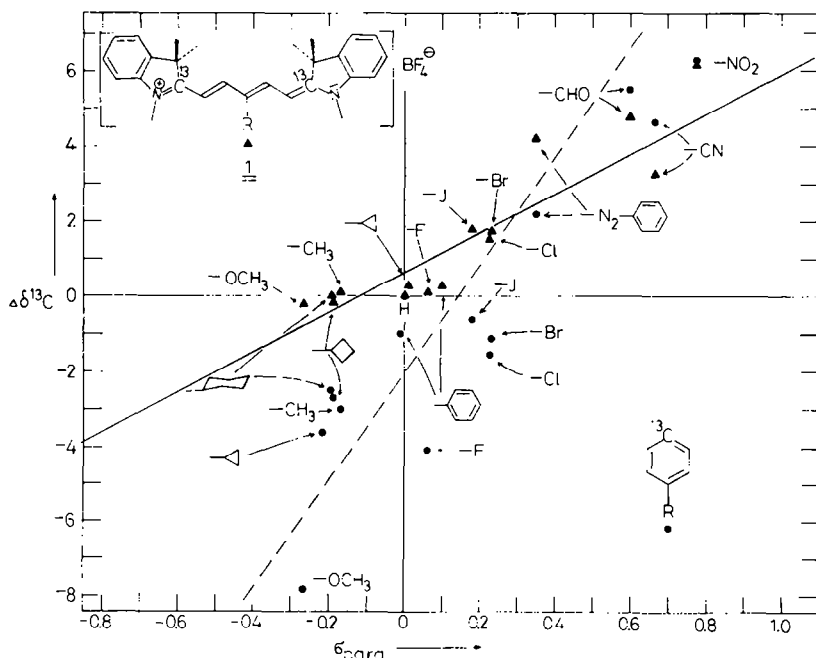


Abb. 4. Hammett-Beziehungen zwischen $\Delta\delta$ (vgl. Tabelle 2) und σ_{para} für die Methinkohlenstoffatome C² der Cyanine 1 (▲) und für die *para*-ständigen Kohlenstoffatome von monosubstituierten Benzolen (●).

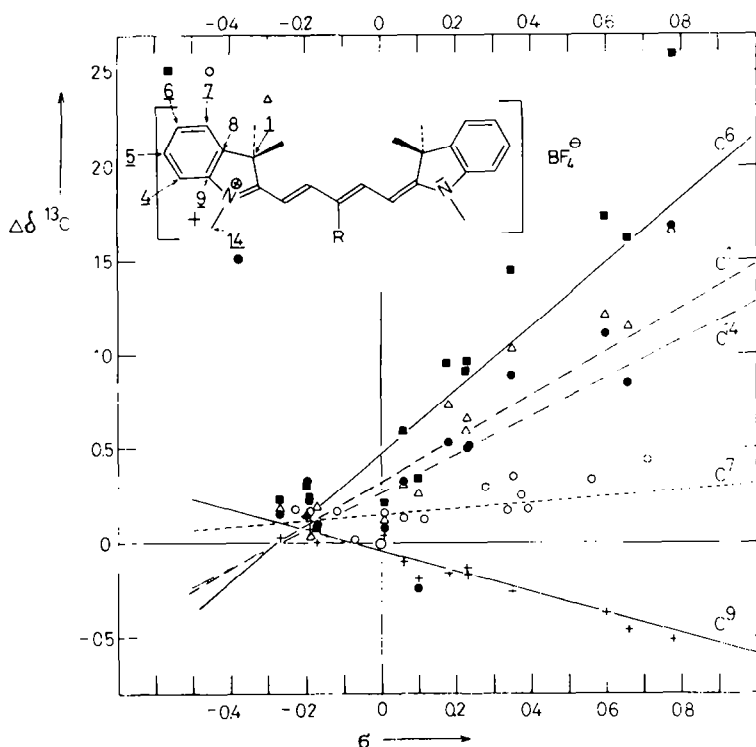


Abb. 5. Hammett-Beziehungen zwischen $\Delta\delta$ und σ für die Atome C¹ (Δ), C⁶ (\blacksquare), C⁷ (\circ), C⁹ (+) und C¹⁴ (\bullet) der Cyanine 1.

elektronendrückende Substituenten kaum einen Einfluss auf die Resonanzen der Kohlenstoffatome C⁴ bis C⁹ sowie C¹ und C¹⁴ aus. Der Effekt der elektronenziehenden Substituenten auf die chemische Verschiebung dieser C-Atome ist dagegen ausgeprägt.

SCHLUSSFOLGERUNG

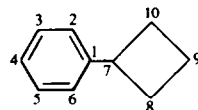
Die Analyse der ¹³C-NMR-Spektren von vierzehn γ -substituierten Pentamethincyaninen 1 ergibt, dass der Substituenteneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der am π -System beteiligten Kohlenstoffatome ähnlich demjenigen ist, den man bei monosubstituierten Benzolen und 1-substituierten *trans*-Butadienen beobachtet (s. Abb. 2). Der Substituenteneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C² und C¹⁰ bis C¹² kann sogar so gross sein, dass die für Polymethine charakteristische Alternanz der chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome und damit der Elektronendichten an diesen C-Atomen gestört wird (vgl. Abb. 2). Anhand der in Tabelle 2 aufgeführten ¹³C-SCS der Methinkohlenstoffatome C² und C¹⁰ bis C¹² können nunmehr auch die ¹³C-NMR-Spektren unsubstituierter und substituierter Polymethinfarbstoffe mit anderen Endgruppen als der Indoleningruppe leicht gedeutet werden.²⁵

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden auf dem Kofler-Mikroheiztisch (Fa. Reichert, Wien) bestimmt.—Die

Elementaranalysen führten Herr R. Pfeiffer, Marburg, und das Mikroanalytische Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, aus. Die Verbrennung der Tetrafluoroborate erfolgte in manchen Fällen unter Zusatz von V₂O₅. Zur dünnstschichtchromatographischen Reinheitsprüfung dienten DC-Karten "Riedel" (Kieselgel SIF).

1-Phenylcyclobutan³⁴ wurde aus 1-Phenylcyclobuten-1³⁵ dargestellt. ¹³C-NMR (CDCl₃): 146.1 (s, C¹), 128.3 (d, C², C³), 126.3 (d, C², C⁶), 125.8 (d, C⁴), 40.6 (d, C⁷), 29.9 (t, C⁸, C¹⁰) und 18.4 ppm (t, C⁹). Die in den Klammern angegebenen Multiplizitäten sind dem off-resonance-Spektrum entnommen.



Synthese der Pentamethincyanine 1

In der Tabelle 4 werden die Pentamethincyanine 1 aufgeführt, die nach der dort angegebenen Literatur synthetisiert wurden.

γ -Methoxy-bis-(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (1b).⁴⁰ 1.31 g (5.02 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleninium-tetrafluoroborat,^{36b} 0.32 g (2.58 mmol) Natrium-methoxymalondialdehyd⁴¹ und 0.30 g Natriumacetat wurden in 15 ml Acetanhydrid 6 h unter Rühren bei 90–95°C gehalten. Nach 12 stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Diäthyläther gewaschen und *i. Vak.* über P₂O₁₀ getrocknet. Man erhielt 0.82 g Farbstoff. Aus der Mutterlauge gewann man durch Zusatz von Diäthyläther weitere 0.33 g; Gesamtausbeute 1.15 g (92%). Nach zweimaliger Heisseextraktion mit Benzol und Benzol/Äthanol (7:1) liegen dünnstschichtchromatographisch einheitliche, metal-

Tabelle 4. γ -R-bis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborate 1

Nr.	1a	1c	1d	1e	1g	1h	1k	1l	1m	1n	1o
R	H				-C ₆ H ₅	-F	-J	-N ₂ -C ₆ H ₅	-CHO	-CN	-NO ₂
Literatur	36	19	19	37	17	15a	15a	38	15b	39	36b

Tabelle 5. Synthese und Charakterisierung der Pentamethincyanine 1f, 1i und 1j

	γ -R-bis[1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat	Ausgangs-verbin-dung	Schmp. (% Ausbeute) ^a	Aussehen	Summen-formel (Molmasse)		Analysen C	H	N
1f	R = CH ₃ ^a	Natrium-methyl-malondialdehyd ⁴²	270–5–271·5°C (93)	blaue, metallisch glänzende Kristalle	C ₂₈ H ₃₃ N ₂]BF ₄ (484·4)	Ber. Gef.	69·43 69·37	6·87 6·72	5·78 5·83
1i	R = Cl	Natrium-chlor-malondialdehyd ⁴³	269–273°C (85)	grüne Prismen	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ Cl]BF ₄ (504·8)	Ber. Gef.	64·24 64·37	5·99 5·99	5·55 5·38
1j	R = Br ^a	Natrium-brom-malondialdehyd ⁴⁴	231–232°C (58)	blaue Prismen	C ₂₇ H ₃₀ N ₂ Br]BF ₄ (549·3)	Ber. Gef.	59·04 59·06	5·51 5·33	5·10 4·98

^a Reinigung nur durch Heissextraktion mit Benzol.^b Rohausbeute.

Tabelle 6. Synthese und Charakterisierung der Pentamethincyanine 2

	γ -R-bis[1,3,3,5-tetramethyl-indolenin-2-yl]-pentamethinium-tetrafluoroborat	Ausgangs-verbin-dung	Schmp. (% Ausbeute) ^c	Aussehen	Summen-formel (Molmasse)		Analysen C	H	N
2a	R = H	Kalium-malondialdehyd ⁴⁵	242–244°C (72)	feine, grünblaue Kristalle	C ₂₉ H ₃₃ N ₂]BF ₄ (498·4)	Ber. Gef.	69·88 69·75	7·08 7·03	5·62 5·56
2n	R = CN ^a	Natrium-cyanmalondialdehyd-semihydrat ³⁹	272–274°C (75)	hellgrüne Nadeln	C ₃₀ H ₃₄ N ₃]BF ₄ (523·4)	Ber. Gef.	68·84 68·97	6·55 6·36	8·03 8·11
2o	R = NO ₂ ^b	Natrium-nitromalondialdehyd-mono-hydrat ⁴⁶	267–269°C (42)	grüne Kristalle	C ₂₉ H ₃₄ N ₃ O ₂]BF ₄ (543·4)	Ber. Gef.	64·10 64·04	6·31 6·41	7·73 7·69

^a Reinigung durch Heissextraktion mit Diäthyläther/Dichlormethan (2:1).^b Reinigung durch Heissextraktion mit Äthanol.^c Reinausbeute.

lich glänzende, blaue Kristalle vom Schmp. 270–271°C vor. C₂₈H₃₃N₂O]BF₄ (500·4) Ber. C, 67·21; H, 6·65; N, 5·60; Gef. C, 67·23; H, 6·66; N, 5·63. Analog wurden die Pentamethincyanine 1f, 1i und 1j synthetisiert (Tabelle 5).

Synthese der Pentamethincyanine 2

γ -Methoxy-bis(1,3,3,5-tetramethyl-indolenin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluoroborat (2b). 1·10 g (4·00 mmol) 1,2,3,3,5-Pentamethyl-indoleninium-tetrafluoroborat,²⁰ 0·25 g (2·02 mmol) Natrium-methoxymalondialdehyd⁴¹ und 0·30 g Natriumacetat wurden in 10 ml Acetanhydrid 3 h unter Rühren bei 90°C gehalten. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine etwa 60°C warme Lösung von 4·0 g Natriumtetrafluoroborat in 250 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Nach Reinigung durch Heissextraktion mit Diäthyläther/Dichlormethan (3:2) erhielt man 0·78 g (74%) dünn-schicht-chromatographisch einheitliche, bronzefarbene Kristalle vom Schmp. 235–238°C. [C₃₀H₃₃N₂O]BF₄ (528·4) Ber. C, 68·19; H, 7·06; N, 5·30; Gef. C, 68·10; H, 7·12; N, 5·39. Analog wurden die Pentamethincyanine 2a, 2n und 2o erhalten (Tabelle 6).

off-resonance-Entkopplung aufgenommen. Nach einer Fourier-Analyse auf 8192 Datenpunkten bei einer Sweepbreite von 5000 Hz (XL-100) bzw. 4000 Hz (CFT-20) betrug der maximale Messfehler in den Resonanzfrequenzen $\pm 1·22$ Hz bzw. $\pm 0·98$ Hz oder $\pm 0·05$ ppm. Maximal 120 000 Interferogramme wurden akkumuliert. Der Pulswinkel betrug im Durchschnitt etwa 50°. Die Aquisitionszeit dauerte 0·7–0·8 s (XL-100) bzw. 1·0 s (CFT-20). Die ²H-Resonanz des Lösungsmittels diente zur internen Feld-Frequenzstabilisierung.

Die bei Raumtemperatur vermessenen Lösungen waren etwa 0·1 bis 0·4 molar, z.T. gesättigt. In CDCl₃-Lösungen wurde TMS als innerer Standard benutzt. In d₆-DMSO-Lösungen diente das mittlere Lösungsmittelsignal als Standard. Die ermittelten Resonanzfrequenzen wurden mit δ_{TMS} (d₆-DMSO) = 39·60 ppm auf die δ_{TMS} -Skala umgerechnet.

Danksagung—Für Messungen danken wir den Herren Hiltbrunner und Dr. Wirthlin von der Firma Varian in Zug/Schweiz. Zahlreiche Messungen verdanken wir auch dem kürzlich verstorbenen Herrn Zacke.

LITERATUR

¹ Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Stuttgart am 3. April 1974.

² T. D. Alger, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5897 (1966).

¹³C-NMR-Messungen

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian XL-100-15 und Varian CFT-20 im Puls-Fourier-Transform-Verfahren bei 25·2 bzw. 20 MHz unter Protonenbreitbandentkopplung sowie

- ^{3a}H. Sterk und H. Holzer, *Org. Magn. Res.* **6**, 133 (1974); ^bP. Lazzeretti und F. Taddei, *Ibid.* **3**, 283 (1971).
- ⁴J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York (1972).
- ^{5a}R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pekk, K.-D. Nolte und S. Dähne, *Org. Magn. Res.* **4**, 571 (1972); ^bR. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1121 (1973).
- ^{6a}S. Dähne und J. Ranft, *Angew. Chem.* **75**, 1175 (1963); *Z. Phys. Chem. [Leipzig]* **224**, 65 (1963); **232**, 259 (1966); ^bG. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayer und C. Jutz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 560 (1963).
- ⁷R. Radeaglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **312**, 877 (1970).
- ⁸M. T. Tribble und J. G. Traynham, *Advances in Linear Free Energy Relationships* (Edited by N. B. Chapman und J. Shorter). Plenum Press, London (1972).
- ⁹G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3089 (1972).
- ¹⁰E. M. Schulman, K. A. Christensen, D. M. Grant und C. Walling, *J. Org. Chem.* **39**, 2686 (1974).
- ¹¹W. Adcock, M. Aurangzeb, W. Kitching, N. Smith und D. Doddrell, *Aust. J. Chem.* **27**, 1817 (1974).
- ¹²G. Maciel, *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Edited by G. C. Levy), Vol. 1, S. 53. Wiley-Interscience, New York (1974).
- ^{13a}H. L. Retcofsky und R. A. Friedel, *J. Phys. Chem.* **71**, 3592 (1967); ^bH. L. Retcofsky und F. R. McDonald, *Tetrahedron Letters* 2575 (1968).
- ¹⁴O. Kajimoto und T. Fueno, *Ibid.* 3329 (1972).
- ^{15a}C. Reichardt und K. Halbritter, *Chem. Ber.* **104**, 822 (1971); ^bC. Reichardt und W. Mormann, *Ibid.* **105**, 1815 (1972).
- ¹⁶Die nicht den Regeln der Nomenklatur entsprechende Numerierung wurde aus systematischen Gründen gewählt.
- ¹⁷W. Grahn, Dissertation Univ. Marburg (1971).
- ¹⁸K. Halbritter, Dissertation Univ. Marburg (1971).
- ¹⁹W. Preßler, Dissertation Univ. Marburg (1975).
- ²⁰W. Grahn, *Tetrahedron*, in Vorbereitung.
- ²¹E. Kleinpeter und R. Borsdorf, *J. Prakt. Chem.* **315**, 765 (1973).
- ²²F. J. Weigert und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2361 (1971).
- ²³O. A. Subbotin, A. S. Kozmin, Yu. K. Grishin, N. M. Sergeyev und I. G. Bolesov, *Org. Magn. Res.* **4**, 53 (1972).
- ²⁴L. F. Johnson und W. C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- ²⁵W. Grahn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^{26a}C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **752**, 64 (1971); ^bC. Reichardt, *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1972).
- ²⁷J. A. Pople und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).
- ²⁸D. J. Sardella, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3809 (1973).
- ²⁹D. H. McDaniel und H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **23**, 420 (1958).
- ³⁰R. C. Hahn, T. F. Corbin und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3404 (1968).
- ³¹Y. E. Rhodes und L. Vargas, *J. Org. Chem.* **38**, 4077 (1973).
- ³²M. Syz und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **48**, 383 (1965).
- ^{33a}R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 709, 3146 (1963); ^bA. A. Humffray, J. J. Ryan, J. P. Warren und Y. H. Yung, *Chem. Commun.* 610 (1965).
- ³⁴E. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1799 (1960).
- ³⁵A. Burger und R. Bennett, *J. Med. Pharm. Chem.* **2**, 687 (1960).
- ^{36a}U.S.-Pat. 2 951 841 vom 6.9.1960 (Erf. R. C. Wilson) General Aniline & Film Corp., New York; *C.A.* **55**, 2320 (1961); ^bC. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 74 (1968).
- ³⁷A. Ferwanah, Dissertation Univ. Marburg (1974).
- ³⁸C. Reichardt und W. Grahn, *Chem. Ber.* **103**, 1072 (1970).
- ³⁹W. D. Kermer, Dissertation Univ. Marburg (1972).
- ⁴⁰vgl. A. F. Vompe, N. V. Monich und N. S. Spasokukotskii, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1980 (1974); *J. Org. Chem. USSR* **10**, 1988 (1974).
- ⁴¹Synthetisiert durch alkalische Hydrolyse des 3-Dimethylamino-2-methoxy-acroleins, das nach H. Plümpe und G. Schegk, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **300**, 704 (1967/8), hergestellt wurde.
- ⁴²Z. Arnold und F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **23**, 452 (1958).
- ⁴³W. Dieckmann und L. Platz, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **37**, 4638 (1904); J. W. Cornforth, E. Fawaz, L. J. Goldsworthy und R. Robinson, *J. Chem. Soc. (London)* 1549 (1949).
- ⁴⁴S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* **28**, 3243 (1963).
- ⁴⁵S. S. Malhotra und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (London)* 3812 (1960).
- ⁴⁶P. E. Fanta, *Org. Syn., Coll.* **4**, 844 (1963).