

¹³C-NMR-SPEKTREN VON DI- UND TRINUCLEAREN POLYMETHINCYANIN-FARBSTOFFEN¹

W. GRAHN*

Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge

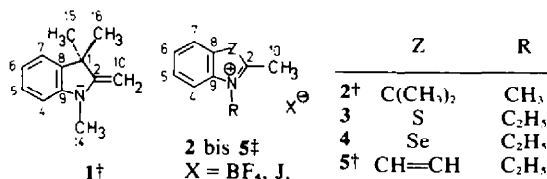
(Received in Germany 17 November 1975; Received in the UK for publication 23 February 1976)

Zusammenfassung—Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von zwei vinylogenen Polymethincyanin-Farbstoffreihen mit Indolenin- und Benzthiazol-Endgruppen werden mitgeteilt und zugeordnet. Der Einfluss der heterocyclischen Endgruppen und der Kettenlänge auf die chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome und der entsprechenden ¹J_{C,H}-Kopplungskonstanten wurde untersucht. Bei Indolenin-Derivaten korrelieren die ¹³C-chemischen Verschiebungen mit den berechneten π-Ladungsordnungen. Die kombinierte Anwendung von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie erweist sich als brauchbare Methode, sterische Hinderung bei Polymethin-Farbstoffen nachzuweisen.

Abstract—¹³C NMR chemical shifts are reported and assigned for two vinylogous series of polymethinecyanine dyes with indolenine- and benzothiazole nuclei. The influence of the heterocyclic groups and the chain length upon the chemical shifts of the methine carbons and upon the corresponding ¹J_{C,H}-coupling constants has been studied. ¹³C chemical shifts of indolenine derivatives correlate with calculated π-electron densities. The combined application of ¹H- and ¹³C NMR spectroscopy turns out to be a useful method for detecting steric hindrance in polymethine dyes.

In einer vorangegangenen Arbeit² haben wir den Substituenteneinfluss auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen des Pentamethincyanins **8** studiert. Im Rahmen systematischer ¹³C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen von Polymethincyaninen interessierte uns, wie bei Polymethincyaninen mit heterocyclischen Endgruppen die chemischen Verschiebungen der Ketten-C-Atome von der Kettenlänge und von der Art der heterocyclischen Endgruppen abhängen. Da bei Polymethinen die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoff- und Methinwasserstoffatome linear mit den berechneten Elektronendichten an diesen C-Atomen korrelieren,³ erhält man über diese ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen einen umfassenden Einblick in die Elektronenverteilung entlang der Methinkette.

Bisher ist nur der Einfluss der Kettenlänge auf die Elektronendichten der Methin-C-Atome einfacher offenkettiger Polymethine ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht worden.^{4,6} ¹H-NMR-spektroskopische Studien über den Einfluss der heterocyclischen Endgruppen auf die Elektronendichten der Methin-C-Atome von Trimethincyaninen liegen vor.^{7,8} Bei einigen Monomethincyaninen sind die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen der Brückenmethingruppe in Abhängigkeit von der Art der heterocyclischen Endgruppen analysiert worden.⁹



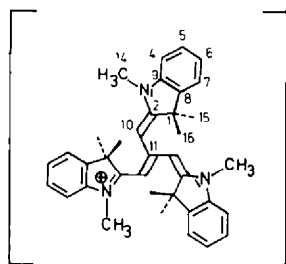
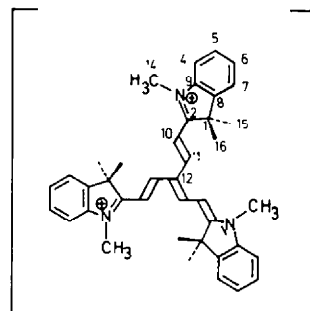
Z	R	n = 0 n = 1 n = 2 n = 3				
		6	7	8	9	
C(CH ₃) ₂	CH ₃	6	7	8	9	
S	C ₂ H ₅	10	11	12	13	
Se	C ₂ H ₅	—	—	14	—	
O	CH ₃	—	—	15	—	
CH=CH	C ₂ H ₅	—	—	16	—	

Zur Untersuchung des Kettenlängeneinflusses auf die Elektronenverteilung in der Methinkette wurden die ¹³C-NMR-Spektren der beiden vinylogenen Farbstoffreihen **6** bis **9** und **10** bis **13** gemessen und analysiert. Diese Farbstoffreihen wurden ausgewählt, da Betrachtungen an Molekülmodellen¹⁰ und Röntgenstrukturdaten^{11,12} es wahrscheinlich machen, dass in Lösung die sterischen Wechselwirkungen zwischen Endgruppen und Methinkette bei den beiden Farbstoffreihen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Um zwischen sterischen und elektronischen Effekten unterscheiden zu können, wurden zusätzlich die ¹H-chemischen Verschiebungen herangezogen, weil sich die sterisch induzierte Bindungspolarisation gegensätzlich auf die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen auswirkt.¹³ Nach Betrachtungen an Molekülmodellen¹⁴ sollten die sterischen Effekte bei den trinuclearen Cyaninen **17** und **18** besonders gross sein, die deshalb ebenfalls ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Die ¹³C-NMR-Spektren des Indolins **15** und der Immoniumsalze **2** bis **5**^{15,16} wurden aus Vergleichsgründen herangezogen.

Der Einfluss der Endgruppen auf die Elektronenverteilung in der Methinkette wurde am Beispiel der Pentamethincyanine **8**, **12**, **14** bis **16** studiert. Dazu mussten die ¹³C-NMR-Spektren von **14** bis **16** gemessen und analysiert werden.

*Die nicht den Regeln der Nomenklatur entsprechende Numerierung wurde aus systematischen Gründen gewählt. Die Wasserstoffatome erhalten die Nummern der C-Atome, an die sie direkt gebunden sind.

†Sofern nicht anders angegeben, ist das Anion Tetrafluoroborat.

17⁺18⁺

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. ¹³C-NMR-Spektren der di- und trinuclearen Polymethincyanine mit Indolenin-Endgruppen 6 bis 9, 17 und 18 (Tabelle 1)

1.1. ¹³C-chemische Verschiebungen—1.1.1. Zuordnung. Für die Analyse der bereits mitgeteilten ¹³C-NMR-Spektren γ -substituierter Pentamethincyanine

mit Indolenin-Endgruppen² war ein zugeordnetes ¹³C-NMR-Spektrum des unsubstituierten Pentamethincyanins 8 erforderlich. Deshalb wird die Zuordnung der ¹³C-NMR-Spektren der Cyanine 6 bis 9, 17 und 18 am Beispiel des ¹³C-NMR-Spektrums von 8[†] erläutert. Im ¹³C-NMR-Spektrum des Pentamethincyanins (8) (Abb. 1) kann zwischen zwei Signalgruppen unterschieden werden: Rechts vom Signal des Deuteriochloroforms erscheinen drei Signale. Das Signal bei 49.4 ppm wird auf

[†]Siehe Fussnote S. 1931.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der di- und trinuclearen Cyanine mit Indolenin-Endgruppen 6 bis 9, 17 und 18 sowie der Vergleichsverbindungen 1 und 2 in ppm (bezogen auf die TMS-Skala, Lösungsmittel d₆-DMSO)

Nr.	e/e ₀ [†]	C ¹	C ²	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹³	C ¹⁴	C ¹⁵ , C ¹⁶
1 [‡]	0	43.4	161.8	104.9	127.3	118.1	121.4	136.7	145.9	73.5				28.3	29.5
17	1/3	48.8	171.5	110.2	128.2	123.5	122.3	139.2	145.6	100.5	158.6			36.8	27.4
6	1/2	50.7	182.5	112.5	128.7	126.0	122.9	139.8	143.8	78.7				35.5	26.4
7	1/2	48.8	174.7	111.5	128.7	125.3	122.5	140.7	142.8	102.8	149.9			31.3	27.2
8	1/2	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
9	1/2	48.5	171.7	110.7	128.3	124.5	122.1	140.8	142.9	103.8	150.7	125.2	155.7	31.0	27.0
18	2/3	50.6	178.4	113.3	128.9	127.3	122.8	142.5	142.5	106.5	149.5	121.8		32.8	26.4
2 [‡]	1	54.0	196.2	115.0	128.9	129.4	123.2	141.7	142.1	13.78				34.4	21.6

[†]Formalladung e/e₀ am N-Atom.

[‡]Lit.¹⁵

§Signal stammt von einem sp³-hybridisierten C-Atom.

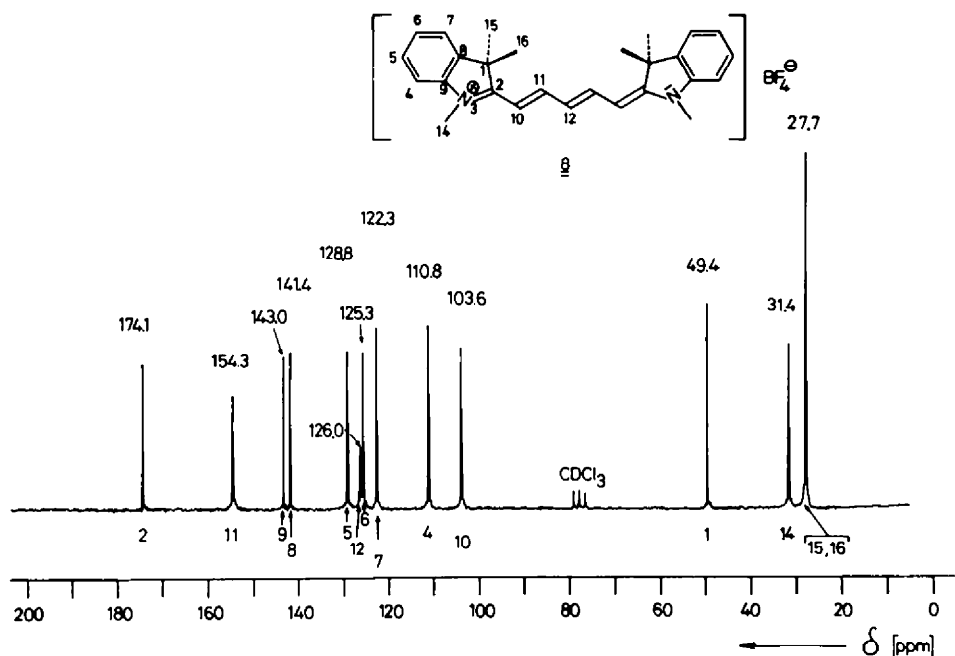


Abb. 1. ¹³C-NMR-Spektrum des Bis(1,3,3-trimethyl-indolenin-2-yl)-pentamethinium-tetrafluorborats (8) (0.56 molare Lösung in Deuteriochloroform; 25.2 MHz, auf die Tetramethylsilan-Skala bezogen).

Grund seiner Lage und Multiplizität im off-resonance-Spektrum den Atomen C¹ zugeordnet. Das Signal bei 27.7 ppm kommt wegen seiner Intensität und seiner Multiplizität im unentkoppelten Spektrum (Quartett von Quartetts) den Atomen C¹⁵ und C¹⁶ der geminalen Methylgruppen zu. Das Signal bei 31.4 ppm rührt folglich von den Atomen C¹⁴ der beiden N-Methylgruppen her. Links vom Signal des Lösungsmittels erscheinen zehn von sp²-hybridisierten C-Atomen stammende Signale, die mit spektroskopischen Verfahren allein nicht zugeordnet werden konnten. Eine Unterscheidung zwischen den Signalen der Atome C⁴ bis C⁹ der aromatischen Endgruppen und den Signalen der Atome C² sowie C¹⁰ bis C¹² war auf folgendem Wege möglich: Geht man davon aus, dass sich beim Übergang vom Immoniumsalz 2 zu den Polymethinen 6 bis 9 die Resonanzlagen der Atome C⁴ bis C⁹ nur wenig ändern, dann sollten die jeweils hinzukommenden Signale von den Atomen C¹⁰ bis C¹² herrühren.

Diese Zuordnung konnte im Falle des Trimethincyanins (7) bewiesen werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum des an den C¹⁰-Atomen dideterierten Derivats von 7 weist unter den gewählten Aufnahmebedingungen praktisch kein Signal bei 102.8 ppm auf (Tabelle 1). Daher kommt im ¹³C-Spektrum von 7 dieses Signal den Atomen C¹⁰ zu. Ausserdem erfahren die Signale bei 149.9 und 174.7 ppm beim Übergang von 7 zu seinem dideterierten Derivat eine Hochfeldverschiebung um 0.12 bzw. 0.05 ppm. Da das Atom C¹¹ des dideterierten Derivats von 7 dem Einfluss zweier β-ständiger Deuteronen¹⁷ ausgesetzt ist, ordneten wir das stärker verschobene Signal bei 149.9 ppm dem Atom C¹¹ zu; das Signal bei 174.7 ppm kommt den Atomen C² zu, die jeweils nur von einem β-ständigen Deuterium beeinflusst werden.

Bei der genauen Zuordnung der Signale der Atome C⁴ bis C⁹ der Endgruppen von 8 wurde von dem zugeordne-

ten Spektrum des Immoniumsalzes 2¹⁵ ausgegangen. Nimmt man an, dass die unterschiedliche elektronische Beeinflussung der Benzolringe von 2 und 8 praktisch nur über die Atome C⁹ erfolgt, dann sollten die Signale der zu C⁹ meta-ständigen Atome C⁵ und C⁷ jeweils nur wenig voneinander verschieden sein, während die chemischen Verschiebungen der zu C⁹ ortho- und para-ständigen Atome C⁴, C⁸ und C⁶ bei 2 und 8 grössere Abweichungen aufweisen sollten (vgl. Tabelle 1). Die so getroffene Zuordnung wurde durch den bereits beschriebenen Einfluss der am Kettenatom C¹² eingeführten Substituenten gestützt.² Daraus ergibt sich, dass das Immoniumsalz 2 als Modellverbindung für die Zuordnung der Endgruppenatome C⁴ bis C⁹ von 8 gut geeignet ist.

Die ¹³C-NMR-Spektren der übrigen Polymethincyanine mit Indolenin-Endgruppen 9, 17 und 18 wurden mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Erkenntnisse analysiert (Tabelle 1). Die Signale bei 150.7 ppm und 155.7 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum des dinuclearen Heptamethincyanins 9 konnten nur über den Einfluss der am Atom C¹³ von 9 eingeführten Substituenten auf die Lagen dieser Signale zugeordnet werden.¹⁸

1.1.2 Chemische Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome C², C¹⁰ bis C¹³. Bei allen di- und trinuclearen Cyaninen 6 bis 9 sowie 17 und 18 beobachtet man das für Polymethincyanine charakteristische Alternieren^{3,6} der chemischen Verschiebungen an den Methinatomen C², C¹⁰ bis C¹³. Am Beispiel der dinuclearen Cyanine 6 bis 9 haben wir den Einfluss der Kettenlänge n auf die chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome und die berechneten π-Ladungsordnungen q_π an diesen C-Atomen studiert (s. Abb. 2). Die π-Elektronensysteme dieser Cyanine (Tabelle 2) wurden nach einem LCAO-HMO-SCF-Verfahren^{19a} mit dem bereits mitgeteilten Parametersatz berechnet.^{19b}

Tabelle 2. π-Ladungsordnungen q_π an den sp²-hybridisierten C-Atomen der di- und trinuclearen Cyanine 6 bis 9, 17 und 18 und der Vergleichsverbindungen 1 und 2

Nr.	C ²	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²	C ¹³
1	1.037	1.040	0.985	1.008	0.985	1.044	1.021	1.043			
17	0.861	1.019	0.972	0.979	0.981	1.034	1.034	1.080	0.885		
6	0.783	1.012	0.968	0.963	0.973	1.036	1.048	1.073			
7	0.819	1.018	0.967	0.969	0.976	1.035	1.046	1.052	0.832		
8	0.841	1.020	0.972	0.976	0.978	1.036	1.038	1.052	0.858	1.023	
9	0.860	1.020	0.975	0.981	0.980	1.038	1.033	1.052	0.877	1.017	0.880
18	0.800	1.006	0.963	0.950	0.972	1.032	1.042	1.047	0.853	1.050	
2	0.481	0.998	0.957	0.935	0.961	1.025	1.083				

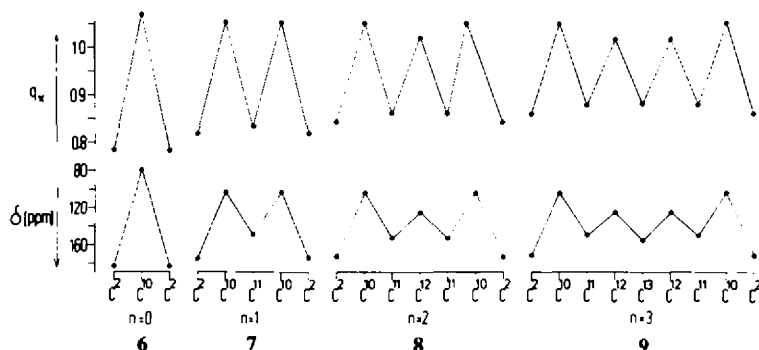


Abb. 2. Chemische Verschiebungen δ der Methinkohlenstoffatome von den Cyaninen 6 bis 9 und berechnete π -Ladungsordnungen q_π an diesen C-Atomen in Abhängigkeit von der Kettenlänge n.

Wie Abb. 2 zeigt, wird das Alternieren der chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome von den π -Ladungsordnungen q_r widergespiegelt. Die Differenz der chemischen Verschiebungen benachbarter Methin-C-Atome ist somit ein experimentelles Mass für die π -Elektronendichte- bzw. Ladungsalternanz, wie man schon bei anderen Cyaninen gefunden hat.³ Abb. 2 entnimmt man, dass abgesehen vom Monomethincyanin 6 die chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome in analogen Positionen nur geringfügig von der Kettenlänge n beeinflusst werden. Das deckt sich mit Beobachtungen an einfachen offenkettigen Cyaninen.^{5,6} Während bei den Cyaninen 7 bis 9 die Ladungsalternanz zur Kettenmitte hin deutlich absinkt (Abb. 2), ändert sie sich bei den entsprechenden einfachen offenkettigen Cyaninen im Verlauf der Kette kaum.^{3,6}

1.1.3 Chemische Verschiebungen der Endgruppen-C-Atome C⁴ bis C⁹ und C¹⁴ bis C¹⁶. Die chemischen Verschiebungen der sp^2 -hybridisierten Atome C⁴ bis C⁹ der Cyanine 6 bis 9 werden von der Kettenlänge n nur sehr wenig beeinflusst (Tabelle 1). Damit in Einklang steht der Befund, dass sich die π -Ladungsordnungen q_r an diesen C-Atomen kaum ändern (Tabelle 2).

Betrachtet man sämtliche in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen, so stellt man fest, dass mit steigender Formalladung e/e_0 an den Stickstoffatomen die Signallagen der Atome C⁴ bis C⁸ sowie C² nach tieferen Feldern verschoben werden. Für die Absorption der Atome C⁹ beobachtet man ein inverses Verhalten, das auch in den π -Ladungsordnungen widergespiegelt wird. Die chemischen Verschiebungen einer Sorte der Endgruppenatome C⁴ bis C⁷ korrelieren recht gut mit den berechneten π -Ladungsordnungen q_r (Tabelle 3). Die Korrelation

Tabelle 3. Zusammenfassung der Korrelationen zwischen den chemischen Verschiebungen der Atome C², C⁴ bis C⁹ von 1, 2, 6 bis 9, 17 und 18 und den π -Ladungsordnungen q_r an diesen C-Atomen

	Steigung	Ordinatenabschnitt	$ r ^\dagger$	$s^\ddagger$
C ²	-63.63	227.8	0.979	2.2
C ⁴	-241.4	356.4	0.992	0.4
C ⁵	-65.63	192.0	0.990	0.1
C ⁶	-147.2	267.6	0.976	0.8
C ⁷	-74.87	195.2	0.948	0.2
C ⁸	-313.1	464.4	0.839	1.0
C ⁹	-51.86	197.6	0.653	1.2

[†]Korrelationskoeffizient; die Anzahl der Wertepaare betrug jeweils 8.

[‡]Standardabweichung der δ (¹³C)-Werte.

zwischen den chemischen Verschiebungen sämtlicher Atome C⁴ bis C⁷ und denen entsprechenden π -Ladungsordnungen weist dagegen nur einen Korrelationskoeffizienten von $|r| = 0.859$ auf. Die chemischen Verschiebungen der Atome C⁸ bzw. C⁹ korrelieren noch mässiger mit den π -Ladungsordnungen (Tabelle 3). Die chemischen Verschiebungen der sp^3 -hybridisierten Atome C¹ und C¹⁴ korrelieren mit der Formalladung e/e_0 an den Stickstoffatomen ($|r| = 0.945$ bzw. $|r| = 0.865$),

wenn man dabei die Cyanine 6 und 17 nicht berücksichtigt. Das abweichende Verhalten dieser Cyanine wird im nächsten Abschnitt gedeutet. Der Absorptionsbereich der Atome C¹⁵ und C¹⁶ der di- und trinuclearen Polymethine umfasst nur 1 ppm-Einheit.

1.1.4 Sterische Hinderung. Beim Studium des Kettenlängeneinflusses auf die chemischen Verschiebungen der Methin-C-Atome und bei den quantenchemischen Berechnungen der π -Ladungsordnungen q_r wurde davon ausgegangen, dass die Polymethincyanine mit Indolenin-Endgruppen in der formulierten planaren all-trans-Konfiguration vorliegen. Dafür sprechen die Möglichkeit der maximalen Resonanzstabilisierung, die in Tabelle 4 mitgeteilten ³J-Kopplungskonstanten der Methinprotonen und die Röntgenstrukturanalyse eines γ -cyclopropyl-substituierten Derivats von 8.¹¹ Betrachtungen von Molekülmodellen und Röntgenstrukturdaten¹¹ ergeben, dass bei den dinuclearen Cyaninen 7 bis 9 in der formulierten planaren all-trans-Konfiguration die Abstände zwischen den Atomen H¹⁴ und H¹⁰ sowie zwischen den Atomen H¹⁵, H¹⁶ und den Atomen H¹¹ kürzer als der doppelte van der Waals-Radius eines Protons sind. Zwischen Endgruppen und Methinkette sollten also sterische Wechselwirkungen auftreten. Betrachtungen am Molekülmodell von 6 lehren, dass die sterische Hinderung zwischen den Atomen H¹⁴ und H¹⁰ und zwischen den Atomen H¹⁵, H¹⁶ der einen und denen der anderen Endgruppe eine koplanare Anordnung der Indoleninringe nicht gestattet. Insbesondere aufgrund von Molekülmodellbetrachtungen wurde vermutet, dass die trinuclearen Polymethine 17 und 18 in Lösung propellerartig verdreht sind und lediglich eine C₃-Achse besitzen.¹⁴

Molekülgruppen, zwischen denen sterische Wechselwirkungen auftreten, lassen sich mit Hilfe kombinierter Anwendung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie¹³ nachweisen, wenn man von der Gültigkeit des Grant-Cheney-Modells^{20,21} der sterisch induzierten Bindungspolarisation ausgeht. Diese wirkt sich auf die ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen einer Molekülgruppe, die sterischen Effekten unterliegt, entgegengesetzt aus.

Beim Übergang von 6 nach 7 werden die Signale der Atome C¹⁴ um 4.2 ppm hochfeldverschoben (Tabelle 1), während die Signale der Atome H¹⁴ um ca. 0.4 ppm tieffeldverschoben werden (Tabelle 4). Diese Änderungen hängen weder von der Konzentration der Messlösungen noch von der Polarität des Lösungsmittels ab. Sie sind in CDCl₃, d₆-DMSO und CD₃CN fast gleich. Beim Übergang von 7 nach 8 und 9 werden die Signallagen der Atome C¹⁴ und H¹⁴ praktisch nicht verändert. Die unterschiedliche Absorption der Atome C¹⁴ und H¹⁴ beim Monomethin 6 einerseits und den Cyaninen 7 bis 9 andererseits beruht also nicht auf unterschiedlichen elektronischen Verhältnissen, sondern auf unterschiedlichen sterischen Effekten. Das lehrt ein Vergleich der Signallagen der Atome C¹⁴ und H¹⁴ von 6 mit denen von 2. Die Atome C¹⁴ von 2 absorbieren bei höherem Feld als die von 6 (Tabelle 1), obwohl die Atome H¹⁴ von 2 bei tieferem Feld als die von 6 absorbieren (Tabelle 4). Die Befunde lassen sich folgendermassen deuten: Die Cyanine 7 bis 9 liegen in der formulierten planaren all-trans-Konfiguration vor, und zwischen H¹⁴ und H¹⁰ treten nichtbindende Wechselwirkungen auf. Das Monomethin 6 hingegen ist so stark verdreht, dass keine oder nur geringe Wechselwirkungen zwischen H¹⁴ und H¹⁰ bestehen.[†]

Der Unterschied in den Konfigurationen spiegelt sich auch in den unterschiedlichen Absorptionen der Atome

[†]Die kürzlich ermittelten Röntgenstrukturdaten des Monomethincyanins 6³⁸ bestätigen und ergänzen die hier beschriebenen spektroskopischen Befunde zur Konfiguration.

Tabelle 4. ¹H-NMR-Daten der di- und trinuclearen Cyanine mit Indolenin-Endgruppen 6 bis 9, 17 und 18 sowie der Vergleichsverbindung 2 (δ(¹H) in ppm, auf die TMS-Skala bezogen, J in Hz; Lösungsmittel d₆-DMSO)

Nr.	H ⁴ -H ⁷	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	H ¹³	H ¹⁴	H ¹⁵ , H ¹⁶	J _{10,11}	J _{11,12}	J _{12,13}
17	7.15–7.52(m)	5.39(s)				3.33(s)	1.49(s)			
6	7.35–7.70(m)	5.75(s)				3.28(s)	1.59(s)			
7	7.25–7.68(m)	6.43(d)	8.36(d)			3.65(s)	1.70(s)	13.4		
8	7.15–7.64(m)	6.26(d)	8.32(dd)†	6.53(t)		3.60(s)	1.68(s)	13.8	12.3	
9	7.18–7.62(m)	6.29(d)‡	7.87(dd)‡	6.50(dd)‡	7.74(t)‡	3.56(s)	1.61(s)	14.0	12.5	12.0
18	7.45–7.84(m)	6.87(d)	8.33(d)			3.91(s)	1.82(s)	15.3		
2	7.41–8.01(m)	2.77(s)§				3.98(s)	1.57(s)			

†Signal erscheint als Pseudotriplett.

‡Die Signale überlagern sich teilweise, mit CDCl₃ als Lösungsmittel erscheinen sie getrennt.

§Chemische Verschiebung der Protonen von der Methylgruppe am C².

C¹⁰ und H¹⁰ bei 6 einerseits und bei 7 bis 9 andererseits wider. Die Signale der Atome C¹⁰ und H¹⁰ erscheinen bei auffällig hohen Feldern. Das steht im Einklang mit quantenchemischen Berechnungen am Monomethin mit Chinolin-Endgruppen,²² das mit 6 vergleichbar ist. Dort fand man, dass die gegenseitige Verdrillung der Chinolinringe aus der Molekülebene eine Ladungsverminderung am Brückenkopfmethin-C-Atom und eine Ladungserhöhung an den Atomen C² bewirkt.

Die chemischen Verschiebungen der Atome C¹⁵, C¹⁶ und H¹⁵, H¹⁶ des Monomethins 6 unterscheiden sich nicht deutlich genug von denen der Cyanine 7 bis 9, um Aufschluss über Konfigurationsunterschiede zu liefern.

Ein Vergleich der Signallagen der Atome C¹⁴ und H¹⁴ (Tabellen 1 und 4) des trinuclearen Cyanins 17 mit denen von 6 ergibt, dass 17 tatsächlich in der postulierten¹⁴ propellerartigen Konfiguration vorliegt. Ein entsprechender Vergleich der Absorptionen der Atome C¹⁵ und H¹⁴ des trinuclearen Cyanins 18 mit denen von 2 spricht dafür, dass auch 18 in Lösung die vermutete¹⁴ propellerartige Konfiguration besitzt. Somit wird NMR-spektroskopisch gezeigt, dass bei den Cyaninen 6, 17 und 18 die sterische Hinderung Abweichungen von der formulierten planaren all-trans-Konfiguration bewirkt. Sterische Hinderung der planaren Konfiguration wurde bisher bei Polymethincyaninen in Lösung fast nur UV-VIS-spektroskopisch nachgewiesen.²³

1.2 ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten der Cyanine 6 bis 9. Den unentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren der dinuclearen Cyanine 6 bis 9 wurden die in Tabelle 5 zusammengestellten ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten entnommen. Wie für sp²-hybridisierte C-Atome zu erwarten war, wurden für ihre ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten Werte von ca. 160 Hz beobachtet.¹³ Bei 6 bis 9 unterscheiden sich die Kopplungen zwischen den Atomen C⁴ bis C⁷ und ihren direkt gebundenen Protonen nur wenig voneinander, aber deutlich von jenen zwischen den Methinkohlenstoff- und Methinwasserstoffatomen. Damit wird die in Abschnitt

1.1.1 getroffene Zuordnung gestützt. Hinsichtlich der ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten für die Atome C⁴ bis C⁷ der Cyanine 6 bis 9 ist das Immoniumsalz 2, nicht aber die Methylenbase 1 eine geeignete Modellverbindung. Bei den Cyaninen 7 bis 9 alternieren die Kopplungskonstanten ¹J_{C¹⁴H¹⁰} bis ¹J_{C¹³H¹³}. Die Atome C¹⁰ und C¹², die bei relativ höheren Feldern absorbieren, weisen grössere ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten auf als die Atome C¹¹ und C¹³, die bei relativ kleineren Feldern absorbieren. Diese Alternanz in den Kopplungskonstanten ist bei den Cyaninen 7 bis 9 weniger ausgeprägt als bei den einfachen offenkettigen Cyaninen.⁶

Bekanntlich besteht zwischen der ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten und dem Hybridisierungsgrad des koppelnden C-Atoms eine lineare Beziehung,²⁴ deren Anwendung für eng verwandte Verbindungen kaum problematisch ist.²⁵ Da über den Hybridisierungsgrad auch Bindungsparameter wie C–C–C-Bindungswinkel bestimmt sind, konnte Radeaglia⁶ nachweisen, dass einfache, offenkettige Cyanine auch in Lösung alternierende Bindungswinkel entlang der Methinkette besitzen. Diese Winkelalternanz wird nach Radeaglia *et al.*³ durch die Ladungsalternanz entlang der Methinkette bewirkt. In Lösung zeigen demnach die Farbstoffe 7 bis 9 eine geringere Winkelalternanz entlang der Methinkette als die entsprechenden offenkettigen Polymethine. Im Einklang mit der Deutung von Radeaglia²⁶ steht der Befund, dass sowohl die berechnete als auch die über die ¹³C-chemischen Verschiebungen ermittelte Ladungsalternanz bei 7 bis 9 geringer ist als bei einfachen offenkettigen Cyaninen.³ Allerdings ist bei den Cyaninen mit Benzthiazol-Endgruppen 11 bis 13 die Alternanz in den ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten²⁷ für die Methinatome C¹⁰ bis C¹³ und damit die Winkelalternanz grösser als bei den offenkettigen Cyaninen, obwohl die experimentell bestimmte Ladungsalternanz bei 11 bis 13 kleiner ist als bei den offenkettigen Cyaninen.³

Beim Übergang vom Monomethincyanin 6 zu seinen

Tabelle 5. ¹J_{C¹⁴H}-Kopplungskonstanten der Cyanine 6 bis 9 und der Vergleichsverbindungen 1 und 2 in Hz (Lösungsmittel CDCl₃)

Nr.	J _{C⁴H⁴}	J _{C⁵H⁵}	J _{C⁶H⁶}	J _{C⁷H⁷}	J _{C¹⁰H¹⁰}	J _{C¹¹H¹¹}	J _{C¹²H¹²}	J _{C¹³H¹³}	J _{C¹⁴H¹⁴}	J _{C¹⁵H¹⁵} J _{C¹⁶H¹⁶}
1	159	159	156	161	158				137	128
6	166	163	165	162	160				142	130
7	164	163	163	161	155	149			142	130
8	164	164	163	162	155	151	155		142	130
9	164	162	163	160	155	151	153	150	141	130
2	166	163	166	164	132				144	132

höheren Homologen 7 bis 9 ändert sich die $^1J_{C^{10}H^{10}}$ -Kopplungskonstante und damit der Hybridisierungsgrad der Atome C^{10} nur in geringem Masse. Die Änderung der chemischen Verschiebung der Atome C^{10} beim Übergang von 6 nach 7 bis 9 wird daher nicht nennenswert von Hybridisierungseffekten beeinflusst. Das ist von Bedeutung für die Erörterung des Einflusses sterischer Wechselwirkungen auf die chemische Verschiebung der Atome C^{10} bei den Cyaninen 7 bis 9.

2. ^{13}C -NMR-Spektren der Cyanine mit Benzthiazol-Endgruppen 10 bis 13

Die vinyloge Farbstoffreihe 10 bis 13 ist bereits eingehend 1H -NMR-spektroskopisch untersucht worden.²⁸ ^{13}C -NMR-Daten sind dagegen bisher nur von 10 bekannt geworden, das mit ^{13}C am C^{10} angereichert war.⁹ Die von uns gemessenen ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Cyanine 10 bis 13 sind in Tabelle 6 zusammengestellt und wurden auf ähnliche Weise wie die der Farbstoffreihe 6 bis 9 zugeordnet.

Die Signale der C-Atome der N-Äthylgruppen konnten mühelos zugeordnet werden. Die Zuordnung der Atome C^4 bis C^9 der aromatischen Endgruppen erfolgte über das analysierte ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetrafluorborats von 3 (Tabelle 6), das über das bekannte analysierte ^{13}C -NMR-Spektrum des Jodids von 3¹⁶ zugeordnet wurde. Die von uns gemessenen chemischen Verschiebungen der quartären Atome C^8 und C^9 des Tetrafluorborats von 3 weichen jedoch erheblich von denen ab, die für das Jodid von 3 angegeben wurden.¹⁶ Daher wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum einer authentischen Probe des Jodids von 3 aufgenommen. Erwartungsgemäss stimmen die von uns gemessenen chemischen Verschiebungen der Atome C^8 und C^9 des Jodids von 3 gut mit den entsprechenden Werten des Tetrafluorborats von 3 überein (Tabelle 6).

Die chemischen Verschiebungen der Methinatome C^2 und C^{10} bis C^{13} konnten wegen des vinylogen Charakters der Farbstoffreihe 10 bis 13 zugeordnet werden. Diese Zuordnung konnte im Falle des Pentamethincyanins 12 über den Einfluss der am C^{12} eingeführten Substituenten auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen (^{13}C -SCS)² bestätigt werden. Das Fluoratom ist als Substituent besonders geeignet, da die Beträge der $J_{^{19}F^{13}C}$ -Kopplungskonstanten der koppelnden C-Atome eine sichere Zuordnung dieser C-Atome erlauben (Tabelle 6).

Beim Übergang von den Cyaninen 10 bis 13 zum Immoniumsalz 3 beobachtet man, dass die Signale der zum Atom C^9 ortho- und para-ständigen Atome C^4 , C^6 und C^8 etwa doppelt so weit tieffeldverschoben werden als die Signale der zum Atom C^9 meta-ständigen Atome C^3 und C^7 sowie die der Atome C^9 selbst. Daraus ist zu

schliessen, dass die annellierte Benzolringe im wesentlichen über die Atome C^9 elektronisch beeinflusst werden und die Schwefelatome wie Konjugationssperren wirken. Wie bei der Cyaninreihe 6 bis 9 ist auch bei 10 bis 13 der Kettenlängeneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der Endgruppenatome C^4 bis C^9 gering und auf die Signallagen der Methinatome C^2 und C^{10} bis C^{13} ähnlich (vgl. Tabelle 6 mit Tabelle 1). Die Alternanz der chemischen Verschiebungen der Kettenkohlenstoffatome ist bei der Farbstoffreihe 10 bis 13 kleiner als bei der Reihe 6 bis 9. Da die Differenz der chemischen Verschiebungen benachbarter C-Atome ein Mass für den Ladungsunterschied an diesen Atomen ist, ist die Ladungsalternanz entlang der Ketten von 10 bis 13 kleiner als die entlang der Ketten von 6 bis 9.

Das Atom C^{10} des Monomethincyanins 10 absorbiert im Vergleich zu den Atomen C^{10} der höheren Homologen 11 bis 13 bei besonders hohem Feld. Dieses Verhalten wurde bereits in der vinylogen Cyaninreihe 6 bis 9 beobachtet (vgl. Abschnitt 1.1.2) und tritt auch in den entsprechenden Farbstoffreihen mit den Endgruppen Benzselazol, Benzoxazol und Chinolin auf.²⁷ Das Signal der Atome C^{10} wird beim Übergang von 11 nach 10 um 16.3 ppm hochfeldverschoben (Tabelle 6), während das entsprechende Signal beim Übergang von 7 nach 6 um 24.1 ppm hochfeldverschoben wird (Tabelle 1). Für das unterschiedliche Ausmass dieser Hochfeldverschiebung können u.a. unterschiedliche sterische Effekte in beiden Farbstoffreihen verantwortlich gemacht werden. Betrachtungen an Molekülmodellen sprechen dafür, dass beim Monomethin 10 im Gegensatz zum Monomethin 6 die heterocyclischen Endgruppen nur wenig gegeneinander verdrillt werden müssen, um sterische Wechselwirkungen zwischen dem Atom C^{10} und den Wasserstoffatomen der N-Alkylgruppen zu vermeiden. Nach einer Röntgenstrukturanalyse^{12a} liegt das Bromid von 10 im Kristall in der formulierten all-trans-Konfiguration vor, die Benzthiazolringe sind jeweils nur um ca. 7° aus der Molekülebene herausgedreht. Die sterischen Wechselwirkungen zwischen den N-Äthylgruppen und dem bzw. den Proton(en) H^{10} sollten sich beim Übergang von 11 nach 10 kaum ändern. Um das zu überprüfen, wurden auch die 1H -chemischen Verschiebungen von 10 bis 12 herangezogen (Tabelle 7).

Beim Übergang von 11 nach 10 ändert sich die Lage des Signals der N-Methylen-C-Atome nicht (Tabelle 6), während die Signale der Methylenprotonen und der H^{10} eine Tieffeldverschiebung erfahren. Mithin sollten die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den N-Methylenprotonen und dem H^{10} beim Monomethin 11 stärker sein als bei dem höheren Homologen 10. Bei den

Tabelle 6. Chemische Verschiebungen der Kohlenstoffkerne der Cyanine mit Benzthiazol-Endgruppen 10 bis 13 sowie der Vergleichsverbindung 3 in ppm (bezogen auf die TMS-Skala, Lösungsmittel d.-DMSO)

Nr.	C^2	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9	C^{10}	C^{11}	C^{12}	C^{13}	N-CH ₂ -CH ₃
10	161.4	113.5	128.6	124.9	123.5	124.9	139.7	81.9				41.6 12.2
11	164.0	113.2	128.0	125.0	122.9	125.0	140.6	98.2	146.2			41.4 12.5
12	163.2	113.0	128.0	124.9	123.0	125.5	141.0	100.0	150.4	120.8		41.2 12.5
Derivat von 12†	163.0	113.4	128.2	125.2	123.1	125.7	141.0	94.2	132.8	150.1		41.5 12.5
13	161.4	112.7	127.9	124.7	122.8	125.4	140.9	101.1	147.7	122.9	151.8	41.2 12.6
3 (X = BF ₄)	177.0	116.8	129.7	128.4	124.6	129.4	140.7	16.6§				45.0 13.3
3 (X = J)‡	175.9	116.4	128.9	127.5	124.3	128.5	140.0	17.5§				44.8 13.0

†Am C^{12} fluor-substituiertes Derivat von 12; $J_{^{19}F^{13}C} = 244$ Hz, $J_{^{19}F^{13}C} = 12.9$ Hz, $J_{^{19}F^{13}C} = 5.0$ Hz.

‡Vgl. Lit.¹⁶

§Signal rührt von einem sp^3 -hybridisierten C-Atom her.

Tabelle 7. ¹H-NMR-Daten der Cyanine mit Benzthiazol-Endgruppen **10** bis **12** sowie der Vergleichsverbindung **3** (¹H) in ppm, auf die TMS-Skala bezogen, J in Hz; Lösungsmittel d₆-DMSO)

Nr.	H ⁴ -H ⁷	H ¹⁰	H ¹¹	H ¹²	N-CH ₂ -	-CH ₃	J _{10,11}	J _{11,12}	J(CH ₂ CH ₃)
10	7.36–8.18(m)	6.66(s)			4.64(q)	1.37(t)			7.3
11	7.23–7.98(m)	6.50(d)	†		4.33(q)	1.32(t)	13.0		7.0
12	7.31–7.97(m)	6.50(d)	†	6.46(t)	4.34(q)	1.31(t)	13.3	12.2	7.1
3	7.70–8.00(m) 8.24–8.53(m)	3.21(s)			4.77(q)	1.47(t)			7.2

†Vom Signal der Protonen H⁴ bis H⁷ verdeckt.

Cyaninen **6** und **7** ist es gerade umgekehrt. Alle Befunde sprechen dafür, dass das Monomethin **10** auch in Lösung in der formulierten planaren all-trans-Konfiguration vorliegt. Der Abstand zwischen den Schwefelatomen sollte dann wie im Kristall^{12a} kürzer sein als der doppelte van der Waals-Abstand des Schwefelatoms. Die dadurch angezeigte Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen ist vielleicht dafür verantwortlich, dass die Atome C² des Monomethins **10** bei höheren Feldern absorbieren als die Atome C² von **11** bis **13**.

3. Der Einfluss der heterocyclischen Endgruppen auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome

Bei Polymethincyaninen mit heterocyclischen Endgruppen wird bekanntlich die Lichtabsorption in starkem Masse von der Art der Endgruppen beeinflusst,¹⁰ wie die in Tabelle 8 aufgeführten Absorptionsmaxima der Pentamethincyanine **8**, **12** und **14** bis **16** zeigen. Nach Brooker²⁹ ist dafür die unterschiedliche Basizität der Endgruppen verantwortlich. Darunter versteht er das unterschiedliche Vermögen der Endgruppen, π -Elektronen an die Cyaninkette abzugeben. Als experimentelles Mass für die Basizität hat er den Begriff deviation[†] eingeführt. Die Indolenin-Endgruppe besitzt nach Tabelle 8 eine deviation von 26 und weist damit die relativ geringste Basizität auf.

Da die chemischen Verschiebungen der Methinwasserstoffatome und der Methinkohlenstoffatome mit den berechneten π -Elektronendichten an diesen C-Atomen korrelieren,³⁻⁶ sollte auch die NMR-Spektroskopie Aussagen über die Basizität der jeweiligen Endgruppen gestatten. Bei Mono-⁹ und Trimethincyaninen⁷ wurde gefunden, dass die aus den ¹H-chemischen Verschiebungen der Methinprotonen abgeleitete Basizitätsskala mit der Brookerschen annähernd übereinstimmt. Von Monomethinen⁹ ist bekannt, dass sich die aus der chemischen Verschiebung des Methinatoms C¹⁰ abzulesende Basizitätsreihenfolge mit der von Brooker nur näherungsweise deckt. Da die chemischen Verschiebungen der im Molekülinneren befindlichen Methin-C-Atome weniger lösungsmittelabhängig sind als die chemischen Verschiebungen der Methin-H-Atome und Anisotropieeffekte

bei ¹³C-chemischen Verschiebungen praktisch keine Rolle spielen,¹³ sollten die ¹³C-chemischen Verschiebungen zum Messen der Basizität geeigneter sein als die ¹H-chemischen Verschiebungen. Die Monomethine sind allerdings als Messobjekte weniger geeignet, weil sie nicht in einer einheitlichen Konfiguration vorliegen. Die Pentamethine **8**, **12** und **14** bis **16** dagegen liegen nach dem derzeitigen Stand des Wissens in der formulierten planaren all-trans-Konfiguration vor. Deshalb haben wir an diesen Farbstoffen den Einfluss der heterocyclischen Endgruppen auf die chemischen Verschiebungen der Methinatome C² und C¹⁰ bis C¹² studiert (Tabelle 8).

Tabelle 8. Chemische Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome von den Pentamethincyaninen **8**, **12** und **14** bis **16** in ppm (auf die TMS-Skala bezogen, Lösungsmittel d₆-DMSO)

Nr.	λ_{CH_3OH} [†] [nm]	Deviation [‡] [nm]	C ²	C ¹⁰	C ¹¹	C ¹²
8	636	26	173.3	103.3	154.0	125.2
14	660	33	167.8	103.7	152.4	122.0
15§	578	34.5	161.3	87.2	151.8	119.8
12	650	37.5	163.2	100.0	150.4	120.8
16	710	52.5	150.7	105.3	149.7	123.1

†Werte nach Lit.³¹‡Werte nach Lit.¹⁰§X = ClO₄.

Erwartungsgemäss ist der Endgruppeneinfluss auf die chemischen Verschiebungen der Atome C² am grössten. Die aus diesen Verschiebungen abgeleitete Basizitätsskala entspricht der Brookerschen Skala, wenn man vom Benzoxazol absieht. Der Absorptionsbereich der Atome C¹⁰ ist fast ebenso gross wie der von den Atomen C². Die chemischen Verschiebungen der Atome C¹⁰ korrelieren nicht mit der Basizität der Endgruppen. Dafür ist einerseits vermutlich der elektronische Einfluss der Heteroatome verantwortlich, der sich besonders stark auf die Signallage der zu der Verknüpfungsstelle der Heteroatome "ortho-ständigen" Atome C¹⁰ auswirkt. Andererseits bestehen zwischen den N-Alkylgruppen und den Methin-H-Atomen H¹⁰ unterschiedliche sterische Wechselwirkungen, die die chemischen Verschiebungen der Atome C¹⁰ unterschiedlich beeinflussen. Am schwächsten werden die chemischen Verschiebungen der zu der Verknüpfungsstelle der Heteroatome "meta-ständigen" Atome C¹¹ beeinflusst. Die aus diesen ¹³C-chemischen Verschiebungen abzulesende Basizitätsreihenfolge der Endgruppen entspricht der von Brooker. Der Absorptionsbereich der zu der Verknüpfungsstelle der Heteroatome "para-ständigen" Atome C¹² ist grösser als der der "meta-ständigen" Atome C¹¹. Dafür können die von den Heteroatomen ausgehenden konjugativen Effekte verantwortlich gemacht werden.

†"Deviation" ist die Abweichung des Absorptionsmaximums λ_{AB} unsymmetrischer Cyanine vom arithmetischen Mittel aus den Absorptionsmaxima λ_{AA} bzw. λ_{BB} der beiden entsprechenden symmetrischen Cyanine. Eine Neuberechnung der "deviation" im Energieskizzenstab (cm⁻¹)

$$\text{"deviation"} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda_{AB}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\lambda_{AA}} + \frac{1}{\lambda_{BB}} \right)$$

führt nicht zu einer Änderung der Basizitätsreihenfolge der in Tabelle 8 zusammengestellten Endgruppen, wohl aber zu anderen Werten für die "deviation".³⁰

SCHLUSSFOLGERUNG

Bei den Farbstoffreihen 6 bis 9 und 10 bis 13 werden die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome in analogen Positionen von der Kettenlänge nur wenig beeinflusst, wenn man von den Monomethinen 6 und 10 absieht. Durch kombinierte Anwendung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass für das abweichende Verhalten von 6 zum Teil sterische Effekte verantwortlich sind. Der Einfluss der heterocyclischen Endgruppen auf die chemischen Verschiebungen der Methinkohlenstoffatome ist erheblich (Tabelle 8). Die chemische Verschiebung der Methinatome C^{11} unterliegt nicht den von den endständigen Heteroatomen ausgehenden konjugativen Effekten, vielmehr korreliert sie mit der Endgruppen-Basizität im Sinne Brookers.

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 Tetrafluorborate erfolgte in manchen Fällen unter Zusatz von V_2O_5 . Zur dünnstschichtchromatographischen Reinheitsprüfung dienten DC-Karten "Riedel" (Kieselgel SIF).

Synthesen

Immoniumsalze. 2 bis 5 wurden nach Reichardt³¹ synthetisiert. 2 - (Trideuteromethyl) - 1,3,3 - trimethyl-indolinium-tetrafluorborat erhält man, indem man 1,2,3,3 - Tetramethyl-indolinium-tetrafluorborat dreimal aus D_2O (99.75% an D) umkristallisiert und über P_2O_{10} i. Vak. trocknet.

Monomethincyanine. 6 wurde nach Lit.³² 10 nach Lit.³³ synthetisiert.

Trimethincyanine. Die Cyanine 7 und 11 wurden analog zu einer von König^{34a} und Hamer^{34b} angegebenen Vorschrift synthetisiert. $\alpha\alpha'$ - Dideutero-bis(1,3,3 - trimethyl-indolenin - 2 - yl)-trimethinium-tetrafluorborat: 2.64 g (10.0 mmol) 2 - Trideuteromethyl - 1,3,3 - trimethyl-indolinium-tetrafluorborat und 1.16 g (7.84 mmol) *Ortho* ameisensäuretriäthylester wurden in 8 ml Pyridin 2 h refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde in 300 ml Wasser gegossen. Nach 12 stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wurde der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Diäthyläther gewaschen und getrocknet. Nach zweimaliger Heissextraktion mit Äthanol erhielt man 1.95 g (87%) blaue Kristalle, die zunächst bei 180°C schmolzen, bei ca. 190°C wieder kristallisierten und schliesslich bei 226–227°C schmolzen. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{D}_3\text{N}_2\text{BF}_4$ (446.3) Ber. C, 67.28; H, 7.00; N, 6.28; Gef. C, 67.47; H, 6.85; N, 6.18.

Pentamethincyanine. Die Cyanine 6, 12, 14 bis 16 wurden nach dem Verfahren von Wilson³⁵ synthetisiert. Das am C^{12} fluor-substituierte Derivat von 12 wurde nach Lit.³⁶ hergestellt.

Heptamethincyanine. Die Cyanine 9 und 13 wurden analog zu einer Vorschrift von Hamer³⁷ synthetisiert.

Trinucleare Cyanine. Die Cyanine 17 und 18 wurden nach Reichardt und Mormann¹⁴ dargestellt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten T-60 und XL-100 der Firma Varian aufgenommen. Die bei Raumtemp. vermessenen Lösungen waren etwa 0.02 bis 0.04 molar.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten CFT-20 und XL-100-15 der Firma Varian registriert. Einzelheiten der Messungen wurden bereits mitgeteilt.²

Die numerischen Rechnungen wurden in der Zentralen Rechenanlage an der Universität Marburg (Telefunken TR4) mit den von Prof. H. D. Försterling dankenswerterweise zur Verfügung gestellten FORTRAN-Programmen durchgeführt.

Danksagung—Für Messungen danke ich den Herren K. Hiltbrunner und Dr. T. Wirthlin von der Firma Varian in Zug/Schweiz.

Herrn Prof. Dr. H. D. Försterling, Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, danke ich für sein Entgegenkommen bei den LCAO-HMO-SCF-Rechnungen.

LITERATUR

- ¹Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Stuttgart am 3 April 1974.
- ²W. Grahn und C. Reichardt, *Tetrahedron* **32**, 125 (1976).
- ³R. Radeaglia, E. Gey, Th. Steiger, S. Kulpe, R. Lück, M. Ruthenberg, M. Stierl und S. Dähne, *J. Prakt. Chem.* **316**, 766 (1974).
- ⁴R. Radeaglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, *Ibid.* **312**, 877 (1970).
- ⁵R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pehk, K.-D. Nolte und S. Dähne, *Org. Magn. Res.* **4**, 571 (1972).
- ⁶R. Radeaglia, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1121 (1973).
- ⁷S. Dähne und J. Ranft, *Angew. Chem.* **75**, 1175 (1963); *Z. Phys. Chem.* [Leipzig] **224**, 65 (1963); **232**, 259 (1966).
- ⁸E. Kleinpeter, R. Borsdorf, G. Bach und J. von Grossmann, *J. Prakt. Chem.* **315**, 587 (1973).
- ⁹K. Dimroth, N. Greif und A. Klapproth, *Liebigs Ann. Chem.* **373** (1975).
- ¹⁰L. G. S. Brooker, In *Theory of the Photographic Process*, C. E. K. Mees und T. H. James (Hrsg.), Kap. 2, 3. Auflage New York (1966).
- ¹¹W. Preßler, Dissertation, Universität Marburg (1975).
- ^{12a}K. Nakatsu, H. Yoshioka und T. Aoki, *Chem. Lett.* **339** (1972) (Kristallstruktur von 10 mit $\text{X} = \text{Br}$); ^bB. Ziemer und S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* **317**, 199 (1975) (Kristallstruktur von 11 mit $\text{X} = p$ -Toluolsulfonat); ^cJ. E. Weidenborner, G. Castro und N. R. Stemple, *A.C.A. Spring Meeting*, March 1974 in Berkeley, Vol. 2, 45 Abstracts C⁷ (Kristallstruktur von 12 mit $\text{X} = \text{Br}$).
- ¹³J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972).
- ¹⁴C. Reichardt und W. Mormann, *Chem. Ber.* **105**, 1815 (1972).
- ¹⁵W. Grahn, in Vorbereitung.
- ¹⁶E. Kleinpeter und R. Borsdorf, *J. Prakt. Chem.* **315**, 765 (1973).
- ¹⁷R. A. Bell, C. L. Chan und B. G. Sayer, *J.C.S. Chem. Commun.* **67** (1972).
- ¹⁸W. Mrozek, geplante Dissertation, Universität Marburg (1976).
- ^{19a}H. D. Försterling und H. Kuhn, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1204 (1967); ^bC. Reichardt und W. Grahn, *Chem. Ber.* **103**, 1072 (1970).
- ²⁰D. M. Grant und B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5315, 5319 (1967).
- ²¹Zur Kritik an diesem Modell vgl. ^aLit.,¹³ S. 114–118; ^bA. Kiewiet, J. de Wit und W. D. Weringa, *Org. Magn. Res.* **6**, 461 (1974).
- ²²G. Scheibe, F. Haimerl und W. Hoppe, *Tetrahedron Letters* **3067** (1970).
- ²³A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha und F. A. Mikhailenko, *Russ. Chem. Rev.* **35**, 361 (1966).
- ²⁴N. Muller und D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 768, 1471 (1959).
- ²⁵Zur Kritik an dem dieser Beziehung zugrunde liegenden Modell vgl. ^aLit.,¹³ S. 323–329; ^bV. M. S. Gil und C. F. G. S. Gerald, In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei other than Protons*, T. Axenrod und G. A. Webb (Hrsg.), Kap. 14, Wiley-Interscience, New York (1974).
- ²⁶R. Radeaglia, *J. Mol. Structure* **17**, 47 (1973).
- ²⁷W. Grahn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ^{28a} ^1H -NMR-Spektrum von 10, s. Lit.;^{28b} ^1H -NMR-Spektrum von 11, s. Lit.^{7a} und G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 560 (1963); ^1H -NMR-Spektrum von 12, W. Grahn, unveröffentlichte Messungen (1971/1972); ^a ^1H -NMR-Spektrum von 13, s. Lit.¹⁸
- ²⁹L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman und S. G. Dent, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5332 (1951).
- ³⁰H. Quast, Dissertation, Universität Marburg (1963).
- ³¹C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **715**, 74 (1968).

- ³²R. Kuhn, H. Winterstein und G. Balser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 3176 (1930); vgl. auch Lit.³¹
- ³³*Brit. Pat.* 431 141 vom 23.12.1933 (Erf. J. D. Kendall), Ilford, Essex; C. I. 4657 (1936).
- ³⁴W. König, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **57**, 685 (1924); ^bF. M. Hamer, *J. Chem. Soc. (London)* 2796 (1927).
- ³⁵*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); vgl. auch Lit.³¹
- ³⁶C. Reichardt und K. Halbritter, *Chem. Ber.* **104**, 822 (1971).
- ³⁷N. J. Fischer und F. M. Hamer, *J. Chem. Soc. (London)* 189 (1933).
- ³⁸R. Allmann und T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Comm.* **5** (1976), im Druck.