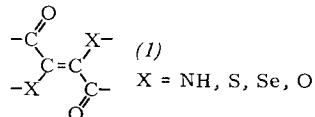


Theoretisch und experimentell bestimmte  
Eigenschaften des Indigo-Grundchromophors<sup>[1]</sup>

Von Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. H. Hermann und  
Dr. M. Klessinger

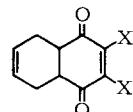
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

HMO-Rechnungen hatten ergeben, daß (1) als Grundchromophor der Indigofarbstoffe anzusehen ist<sup>[2]</sup>. PPP-Rechnungen bestätigen diese Ergebnisse und zeigen, daß die spektroskopischen Eigenschaften der Gruppierung (1) von Konfiguration und Konformation abhängen<sup>[1,2]</sup>. Die experi-

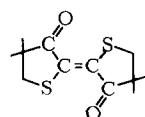


mentelle Bestätigung unserer theoretisch abgeleiteten Vorstellungen wurde jetzt durch Darstellung von Verbindungen des Typs (1) mit X = S<sup>[3]</sup> erbracht.

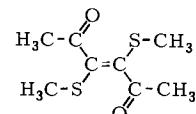
In Tabelle 1 sind die experimentellen Daten von trans- (3a) und cis- $\Delta^{2,2'}$ -Bis(4,4-dimethylthiolan-3-on) (3b), trans- (4a) und cis-3,4-Bis(methylthio)hex-3-en-2,5-dion (4b), 2,3-Bis(anilino)- (2a), 2,3-Bis(phenylthio)- (2b) und 2,3-Bis(methylthio)-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthochinon (2c)<sup>[4]</sup> den Ergebnissen der PPP-Rechnungen für die verschiedenen isomeren Formen von (1) gegenübergestellt. Die berechneten Daten beziehen sich zwar auf Systeme mit X = NH, doch



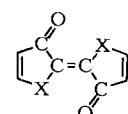
(2a): X = NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
(2b): X = S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
(2c): X = S-CH<sub>3</sub>



(3a)



(4a)



(5), X = S, NH

(5), X = S, mit denen von (3a) (rechts, 1. und 2. Spalte), so wird deutlich, daß (3a) – und somit (1) – als farbgebendes Grundsystem der Indigofarbstoffe angesehen werden kann:

a) (3a) zeigt die durch die Theorie vorhergesagte ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption (im Vergleich zum Thioindigo ist trotz Verkleinerung des konjugierten Systems von 22 auf 10  $\pi$ -Elektronen die langwelligste Absorptionsbande nur um 88 m $\mu$  kurzwellig verschoben).

b) (3a) läßt sich reversibel zur Leukoform reduzieren.

c) (3a) kann wie Thioindigo<sup>[6]</sup> durch Bestrahlung reversibel von der trans- in die cis-Form umgelagert werden; die dabei auftretende hypsochrome Verschiebung  $\Delta \lambda = -56$  m $\mu$  steht

Tabelle 1. Vergleich der Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  und Intensität  $\log \epsilon$  des langwelligsten UV-Absorptionsmaximums von Verbindungen des Typs (1), gemessen in Cyclohexan, und ihrer an KBr-Preßlingen bestimmten Valenzschwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$  mit der nach der PPP-Methode berechneten Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  und Oszillatorenstärke f des langwelligsten  $\pi-\pi^*$ -Übergangs und dem Bindungsindex  $p_{\text{C}=\text{O}}$  der C=O-Bindung. (Zur Definition des Bindungsindex siehe A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, S. 165.)

Chromophor X = NH	berechnet			Verbdg.	experimentell			
	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	f	$p_{\text{C}=\text{O}}$		$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	$\log \epsilon$	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ (cm $^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ (cm $^{-1}$ )
	486	0,42	0,74	(5), X = S	502	—	1639	—
	453	0,34	0,81	(3a) (4a)	450 315	4,13 3,95	1674 1654 1709	— 1484
	398	0,27	0,85	(3b) (4b)	394 318	4,05 3,94	1692 1719 1668 1698	1520 1485
	415	0,55	0,83	(2a) (2b) (2c)	434 374 386	4,02 3,72 3,83	1642 1677 1660 1693	— 1488 1470
	424	0,56	0,82	—	—	—	—	—

stimmen für die Indigoide die spektroskopischen Eigenschaften der isolierten Moleküle mit X = NH mit denen der Analoga mit X = S in kondensierter Phase sehr gut überein<sup>[5]</sup>. Vergleicht man die in Tabelle 1 angegebenen berechneten Daten für den Bis-pyrrolindigo (5), X = NH, mit denen von (1) in trans-s-cis-s-cis-Stellung (links, 1. und 2. Spalte), oder die experimentellen Daten des Bis-thiophenindigos

in bester Übereinstimmung mit den Daten für Thioindigo ( $\Delta \lambda = -53$  m $\mu$ ) und den berechneten Daten ( $\Delta \lambda = -55$  m $\mu$ ). Auch die Verschiebung der CO-Frequenz von  $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1674$  für (3a) auf 1719 cm $^{-1}$  für (3b) steht mit der Änderung des CO-Bindungsindex von  $p_{\text{C}=\text{O}} = 0,81$  auf 0,85 in Einklang. Damit sind von Dähne entwickelte Vorstellungen<sup>[7]</sup> über die Farbigkeit des Indigo experimentell widerlegt.

Nach der Rechnung (Tab. 1) ist zu erwarten, daß (2c) und (2b) um 17  $\mu$  längerwellig und intensiver absorbieren als (3b). Es wird aber nur eine sehr breite Bande von stark erniedrigter Intensität bei 386 bzw. 374  $\mu$  beobachtet, die außerdem in Äthanol nicht die erwartete bathochrome, sondern eine geringe hypsochrome Verschiebung erfährt ((2c):  $\Delta \lambda = -4 \mu$ ; (2b):  $\Delta \lambda = -3 \mu$ ; aber (2a):  $\Delta \lambda = +13 \mu$ ). Für diese Abweichungen von den Voraussagen der Theorie sind sterische Gründe maßgebend: Sowohl die Carbonylgruppen am Sechsring als auch die SR-Gruppen können sich nicht coplanar zur C=C-Doppelbindung einstellen. Bei (4a), das die gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie (3a) besitzen sollte, ist die Coplanarität infolge sterischer Wechselwirkung der Acetyl-Gruppen mit den S-CH<sub>3</sub>-Gruppen so stark gestört, daß der indigoide Charakter vollständig verloren gegangen ist: (4a) und (4b) verhalten sich in ihrem IR- und UV-Spektrum wie  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone, die in  $\beta$ -Stellung eine Alkylthiogruppe tragen<sup>[8]</sup>. Da (4a) infolge der Verdrillung kein Symmetriezentrum mehr aufweist, sind beide  $\tilde{\nu}_{c=o}$ -Schwingungen, und  $\tilde{\nu}_{c=c}$ , IR-aktiv.

Schon die einfachste HMO-Rechnung (Kohlenstoff-Näherung<sup>[2]</sup>) gibt den Gang der spektroskopischen Eigenschaften in der Reihe Thioindigo – Bis-thiophenindigo – trans- $\Delta^{2,2'}\text{-Bis}(4,4\text{-dimethylthiolan-3-on})$  zutreffend wieder, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Daraus ist zu schließen, daß wesentliche Eigenschaften der Indigofarbstoffe durch die Topologie der Gruppierung (1) bestimmt werden.

Tabelle 2. Vergleich der HMO-Ergebnisse (Kohlenstoff-Näherung [2]) mit spektroskopischen Daten. ( $\Delta E$  = Energiedifferenz zwischen oberstem besetztem und niedrigstem freiem  $\pi$ -Orbital.)

	berechnet		experimentell	
	$\Delta E$	$\tilde{\nu}_{c=o}$	$\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{\nu}_{c=o}(\text{CHCl}_3)$ (cm <sup>-1</sup> )
Thioindigo (= trans)	0,224	0,725	18300	1650
Bis-thiophenindigo	0,242	0,690	19800	1641
trans- $\Delta^{2,2'}\text{-Bis}(4,4\text{-dimethylthiolan-3-on})$	0,261	0,798	21800	1674

Eingegangen am 28. März 1966 [Z 189]

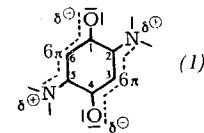
- [1] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen VI; Teil V: *M. Klessinger*, Tetrahedron 1966, im Druck.
- [2] *M. Klessinger u. W. Lüttke*, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 315 (1963).
- [3] *H. Hermann*, Dissertation, Universität Göttingen, 1966.
- [4] Zur Synthese von (2a) bis (4b): *W. Lüttke u. H. Hermann*, unveröffentlicht.
- [5] *M. Klessinger u. W. Lüttke*, Chem. Ber. (1966), im Druck.
- [6] *G. M. Wyman u. W. R. Brode*, J. Amer. chem. Soc. 73, 1487 (1951).
- [7] *D. Leupold u. S. Dähne*, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965).
- [8] *K. Bowden, E. A. Braude u. E. R. H. Jones*, J. chem. Soc. (London) 1946, 948; *L. Bateman u. F. W. Shipley*, ibid. 1955, 1997.

## Über die Bindungsverhältnisse in Aminochinonen

Von Dr. S. Kulpe, Dr. D. Leupold und Dr. S. Dähne

Institut für Strukturforschung und Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Das physikalisch-chemische Verhalten der Aminochinone, zum Beispiel der 2,5-Diamino-p-benzochinone (1), wird nach unserer Auffassung<sup>[1, 2]</sup> durch eine Kopplung dipolärer Merocyanin-Strukturelemente bestimmt. Die Verbindungen werden daher als Quadrupol-Merocyanine bezeichnet. Die Kristallstrukturanalyse des 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinons, Abbildung 1, bestätigt im wesentlichen die auf Grund dieser Konzeption in einfacher quantenmechanischer Näherung vorhergesagten<sup>[2]</sup> Bindungsabstände. Versuche, die Eigenschaften der Diaminobenzochinone auf der Grundlage der Chinonstruktur zu interpretieren<sup>[3, 4]</sup>, dürften damit widerlegt sein.



Die koppelnden Bindungen C<sup>1</sup>–C<sup>2</sup> und C<sup>4</sup>–C<sup>5</sup> sind im Vergleich zu einer aromatischen Bindung (1,395 Å) stark aufgeweitet. Die Polymethinketten zeigen deutlich einen Bindungslängenausgleich. Bezogen auf die Chinonstruktur<sup>[5]</sup> bedeutet dies eine Aufweitung der C<sup>2</sup>–C<sup>3</sup>- und C<sup>5</sup>–C<sup>6</sup>-Bindungen und eine Verkürzung der C<sup>3</sup>–C<sup>4</sup>- und C<sup>6</sup>–C<sup>1</sup>-Bindungen. Die C–N-Abstände sind wesentlich kleiner als bei C–N-Einfachbindungen (1,48 Å).

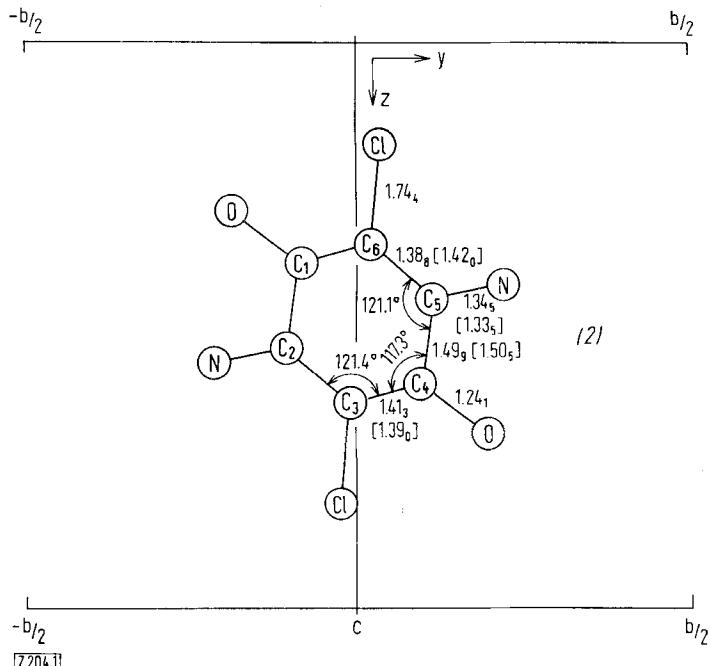


Abb. 1. Lage eines 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon-Moleküls in (y,z)-Projektion um das Zentrum ( $x = 0, y = 0, z = 1/2$ ). Abstände in Å, Winkel in Grad. Vorausberechnete Werte nach [2] in Klammern.

Die röntgenographische Strukturbestimmung wurde an rotbraunen nadelförmigen Kristallen des 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinons vorgenommen (röntgenograph. Dichte:  $\rho_r = 1,825 \text{ g/cm}^3$ ; Zahl der Moleküle/Elementarzelle:  $Z = 2$ ; Raumgr.:  $P \frac{2}{c}$  (gerechnet wurde mit  $P \frac{2}{n}$ ); Gitterkonst.:  $a = 3,787 \pm 1 \text{ Å}$ ,  $b = 10,771 \pm 3 \text{ Å}$ ,  $c = 9,305 \pm 2 \text{ Å}$ ;  $\beta = 97,2 \pm 1^\circ$ ).

Etwa 730 photometrierte oder geschätzte Intensitäten gingen in die Rechnung ein. Patterson-Synthesen [ $P_0(u,w)$  sowie  $P_0(v,w)$ ] und aus diesen gewonnene M<sub>4</sub>-Minimumfunktionen ergaben erste Näherungen für die x-, y- und z-Schwerpunktkoordinaten der Cl-, O-, N- und C-Atome. Fourier- und Differenzfourier-Synthesen in zwei und drei Dimensionen, sowie die Anwendung der linearen Strukturfaktorgleichungssysteme<sup>[6]</sup> führten zur Verfeinerung der Koordinaten. Der Gütekoeffizient für die räumlichen Daten [einschließlich  $F_0 \approx 0$ ] liegt gegenwärtig bei  $R < 14\%$ . Der mittlere Fehler der angegebenen Atomabstände wird zu 0,015 Å abgeschätzt. Die Lagekoordinaten werden weiter verfeinert. Die Lage der H-Atome konnte annähernd bestimmt werden.

Eingegangen am 25. April 1966 [Z 204]

- [1] *S. Dähne u. H. Paul*, Chem. Ber. 97, 1625 (1964); *S. Dähne, J. Ranft u. H. Paul*, Tetrahedron Letters 1964, 3355.
- [2] *D. Leupold u. S. Dähne*, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965).
- [3] *K. Wallenfels u. W. Dräger*, Tetrahedron 20, 1889 (1964).
- [4] *M. Klessinger*, 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie, Kopenhagen, August 1965 (persönliche Mitteilung).
- [5] *J. Trotter*, Acta crystallogr. 13, 86 (1960).
- [6] *L. Kutschabsky*, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 7, 511 (1965).