

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  |   |
|--|------------|---------------------|--|---|
|  | $\Delta E$ | $\tilde{\nu}_{c=o}$ | $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\tilde{\nu}_{c=o}(\text{CHCl}_3)$<br>(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]

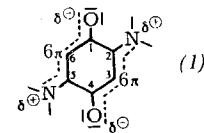
- [1] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen VI; Teil V: *M. Klessinger*, Tetrahedron 1966, im Druck.
- [2] *M. Klessinger u. W. Lüttke*, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 315 (1963).
- [3] *H. Hermann*, Dissertation, Universität Göttingen, 1966.
- [4] Zur Synthese von (2a) bis (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).

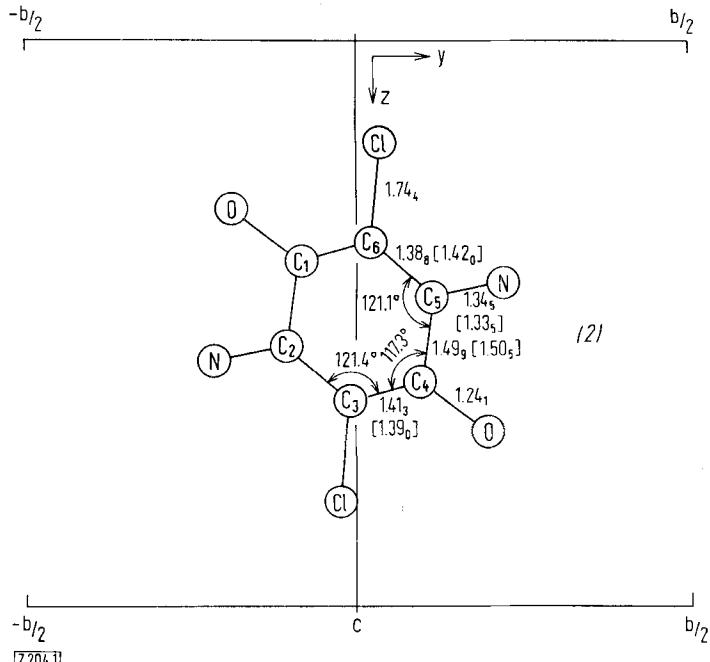


Abb. 1. Lage eines 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon-Moleküls in (y,z)-Projektion um das Zentrum ( $x = 0, y = 0, z = 1/2$ ). Abstände in Å, Winkel in Grad. Vorausberechnete Werte nach [2] in Klammern.

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).