

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 23 · SEITE 1029–1068

7. DEZEMBER 1966

Kopplungsprinzipien organischer Farbstoffe^[1]

von DR. S. DÄHNE UND DR. D. LEUPOLD

INSTITUT FÜR OPTIK UND SPEKTROSKOPIE DER DEUTSCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN

In Farbstoffmolekülen, die zwei und mehr Polymethin-Strukturelemente, oder wenigstens ein Polymethin- und ein Polyen-Strukturelement enthalten, treten in der Regel Kopplungseffekte auf, die das spektroskopische Verhalten und andere physikalisch-chemische Eigenschaften bestimmen. Mit Hilfe der Kopplungskonzeption können u.a. die Chinonfarbstoffe, die Indigoide und die Indanthrene in ein allgemeines Farbsystem der Polymethine eingeordnet und neue Farbstoffstrukturen vorhergesagt werden.

1. Einleitung

Hundert Jahre Aromaten-Chemie im Zeichen der Benzoformel bedeuten gleichzeitig ein Jahrhundert intensiver Forschung über Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur organischer Verbindungen^[3]. Bereits 1876 formulierte O. N. Witt^[4] seine grundlegende Farbtheorie der chromophoren und auxochromen Gruppen, welche, von R. Wizinger 1927 um die der antiauxochromen Gruppen erweitert^[5], in ihren Grundzügen auch heute noch die Farbeigenschaften aromatischer Verbindungen zu beschreiben erlaubt^[6]. W. König kommt im wesentlichen das Verdienst zu, 1926 als eigentliche Farbursache die Polymethinstruktur erkannt zu haben. Organische Verbindungen sind stets

[1] 2. Mitteilung über allgemeine Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur organischer Verbindungen. – 1. Mitt.: [2a] – 3. Mitt.: [2b].

[2a] S. Dähne, Systematik und Begriffserweiterung der Polymethinfarbstoffe, Z. Chem. 5, 444 (1965).

[2b] S. Dähne u. D. Leupold, Der Polymethinzustand, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 618 (1966).

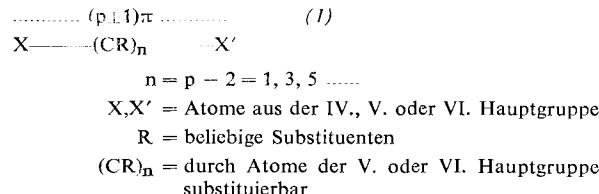
[3] Neuere Zusammenfassungen: K. Venkataraman: The Chemistry of Synthetic Dyes. Academic Press, New York 1952, S. 323–400; F. Klages: Lehrbuch der organischen Chemie. Walter de Gruyter und Co., Berlin 1958, Bd. III, S. 23–178; H. R. Schweizer: Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte. Springer, Berlin 1964, S. 228–238.

[4] O. N. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 522 (1876); 21, 325 (1888).

[5] R. Wizinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1377 (1927).

[6] R. Wizinger, Symposium over Kleur en Structuur van organische Verbindingen, Antwerpen 1956; Vlaamse Chemische Vereniging, Brüssel 1956.

dann besonders tieffarbig^[7], wenn sie ein Polymethin-Strukturelement (I) enthalten^[2,8].



Eine ungeradzahlige Polymethinkette, die nahezu beliebig substituiert sein kann und die von zwei Atomen von Elementen der IV., V. oder VI. Hauptgruppe begrenzt ist^[9], enthält ein π -Elektron mehr, oder – wie erst in jüngerer Zeit bekannt wurde – ein π -Elektron weniger als Kettenatome (die endständigen Atome der Kette mitgerechnet). Diese besondere Elektronenbesetzung verursacht nicht nur die intensive langwellige Lichtabsorption der Polymethine, sondern, damit unmittelbar zusammenhängend, eine alternierende π -ElektronendichteVerteilung bei gleichzeitigem Ausgleich der

[7] Unter „Tieffarbigkeit“ wird im folgenden eine besonders langwellige und in der Regel sehr intensive Lichtabsorption verstanden.

[8] W. König, J. prakt. Chem. [2] 112, 1 (1926).

[9] Der Austausch der X,X'-Atome durch Heteroatome bei Aufrechterhaltung der Polymethin-Elektronenstruktur (I) wird als isologe Substitution bezeichnet. Bekannte Beispiele mit $(p+1)$ π -Elektronen auf p Kettenatome sind [2a]: Cyanine: N N, Oxonole: O O, Merocyanine: O N (allgemein „Meropolymethine“ für (I), $X \neq X'$), Kohlenstoff-Polymethine: C C (speziell Carbeniat-Polymethine bei $(p+1)\pi/p$ Atome und Carbonium-Polymethine bei $(p-1)\pi/p$ Atome).

Einfach- und Doppelbindungen innerhalb der Polymethinkette. Die Lichtabsorption ist bei konstanter Kettenlänge um so langwelliger, je geringer die Elektronen-negativität der Kettenend-Substituenten ist und je symmetrischer das π -Elektronensystem über die Kette verteilt ist. Sie hängt in erster Näherung nicht vom jeweiligen Ladungszustand der Polymethine ab. Die Polymethine können je nach Stellung der Kettenend-Atome im Periodensystem und der Zahl der an den Kettenenden befindlichen Substituenten elektroneutral, oder positiv oder negativ geladen sein [2a].

Die für die Tieffarbigkeit charakteristische alternierende π -Elektronendichte-verteilung ist mit der von *König* hypothetisch angenommenen alternierenden Ladungsverteilung innerhalb der Polymethinkette gleichzusetzen. Diese Alternierung folgt aus quantenmechanischen Berechnungen, zum Beispiel nach der Elektronengasmethode [10] oder der LCAO-MO-Methode [2b, 11], und konnte experimentell durch protonenresonanzspektroskopische Messungen [12, 13] bestätigt werden. Die Ladungs- (d.h. π -Elektronendichte-)Alternierung tritt unabhängig davon auf, ob das Molekül insgesamt eine Ladung trägt oder nicht [*].

Die Definition der Polymethine umfaßt im wesentlichen die bisher bekannten Farbtheorien. Um nämlich $(p+1)$ oder $(p-1)$ π -Elektronen auf insgesamt p Kettenatome zu erhalten, müssen die Kettenenden X und X' nach *König* die Eigenschaften von je einem „Aci-Perichrom“ und einem „Onium-Perichrom“ besitzen. Diese Bezeichnungsweisen decken sich mit den Definitionen der „auxochromen“ und „antiauxochromen“ Substituenten, oder in neuerer Terminologie mit den der Elektronendonatoren und -acceptoren. Die Definition beinhaltet auch die Vorstellung von *A. v. Baeyer* [14] und *R. Willstätter* [15], daß die Farbe merochinoider ** Verbindungen durch einen oszillierenden Wertigkeitswechsel miteinander verknüpfter Gruppen verursacht wird [2a].

Neben den Polymethinfarbstoffen sind viele organische Radikale tieffarbig, ohne daß sie zunächst den bestehenden Farbtheorien eingegliedert werden könnten. Diese Schwierigkeit ließ sich, aufbauend auf Überlegungen von *E. Weitz* [16], durch eine Erweiterung des Polyme-

[10] H. Kuhn, Chimia 9, 237 (1955); Angew. Chem. 71, 93 (1959). – Vorträge beim internationalen Ferienkurs über die Theorie der π -Elektronensysteme, Konstanz 1963.

[11] D. Leupold, Z. physik. Chem. 223, 405 (1963).

[12] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr u. C. Jutz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 560 (1963).

[13] S. Dähne u. J. Ranft, Z. physik. Chem. 224, 65 (1963); 232, 259 (1966); Angew. Chem. 75, 1175 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 740 (1963); S. Dähne, D. Leupold, H.-E. Nikolajewski u. R. Radeglia, Z. Naturforsch. 20b, 1006 (1965); R. Radeglia u. S. Dähne, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 745 (1966).

[*] Der undefiniert gebrauchte Ausdruck Ladungsmesomerie für die Verteilung der Ladung eines Farbstoffs über das chromophore System hinweg sollte aus diesem Grund vermieden, oder aber im Sinne einer Ladungsalternierung benutzt werden. Beispielsweise besitzen die elektroneutralen Meropolymethine und auch die nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe (Azulen u.a.) eine auffallend hohe Ladungsalternierung, obwohl sie selbst keine Ionen sind [2b].

[14] A. v. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 354, 152 (1907).

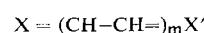
[15] R. Willstätter u. J. Piccard, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1467 (1908).

[**] „Merochinone“ sind Verbindungen, speziell Di- und Tri-phenylmethanfarbstoffe, die nach der klassischen Strukturschreibweise einen chinoiden und einen hydrochinoiden Benzolring enthalten.

[16] E. Weitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 538 (1928); Angew. Chem. 66, 658 (1954).

thinbegriffs beseitigen [2a, 17]. Radikale sind besonders dann tieffarbig, wenn sie ein Polymethin-Struktur-element gemäß Formel (1) enthalten, dessen Kettengliederzahl gerade ist ($n = 0, 2, 4 \dots$). Solche Radikale werden demzufolge als Polymethin-Radikale bezeichnet.

Den Polymethinen können zwei weitere Hauptgruppen organischer Verbindungen mit π -Elektronen gleichberechtigt zur Seite gestellt werden: Die Aromaten und die Polyene [2b]. Vertreter beider Gruppen können bei genügender Molekülgröße ebenfalls farbig sein. Im Vergleich zu einem Polymethin, das die gleiche Anzahl von sp^2 -bastardisierten Atomen enthält, absorbieren Aromaten und Polyene jedoch stets bei kürzeren Wellenlängen. Die Aromaten enthalten bekanntlich $(4n+2)\pi$ -Elektronen auf $(4n+2)$ Atome, also allgemein p π -Elektronen auf insgesamt p Atome. Die gleiche Elektronenbesetzung haben die Polyene (2), die sich von den Aromaten durch eine Bindungslängenalternierung unterscheiden. In Analogie zu den Polymethin-Radikalen sind auch Polyen-Radikale (3) mit einer ungeraden Anzahl von p π -Elektronen auf p Kettenatome bekannt.



(2)

$m = 0, 1, 2, \dots$

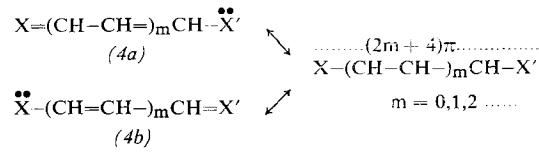


(3)

$n = 1, 3, 5, \dots$

X, X' = Atome der IV., V. oder VI. Hauptgruppe

Die Polyene und Aromaten unterscheiden sich im Idealzustand von den Polymethinen dadurch, daß bei ihnen die π -Elektronendichten nicht alternieren. Zwischen den drei Verbindungstypen sind nahezu beliebige Übergänge möglich [2a,b]. Ein Polymethin (1) wird um so polyen-ähnlicher, je unsymmetrischer die π -Elektronen über die Kette verteilt sind, also bei Annäherung einer der möglichen Grenzstrukturen (4a) oder (4b) infolge unterschiedlicher Donator- und Acceptorwirkung der X, X' -Substituenten [18]; durch Aufnahme oder Abgabe



eines Elektrons gehen Polymethine direkt in Polyene, oder bei Bildung von Ringen mit 6 π -Elektronen in Aromaten über, und umgekehrt [*].

[17] S. Hüning u. H. Quast, Vortrag beim II. Internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau (Obb.), April 1964. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

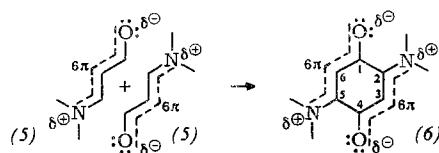
[18] L. G. S. Brooker, Rev. mod. Physics 14, 289 (1942) und in C. E. K. Mees: The Theory of the Photographic Process. MacMillan Comp. 2nd Edit., New York 1954, S. 371–429.

[*] Beispielsweise erhält man aus den höher kondensierten Aromaten bei Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons polymethin-ähnliche tieffarbige Radikal-Anionen oder -Kationen. Die aromatischen para-Phenyldiamine gehen bei Aufnahme eines Elektrons in die Wursterschen Polymethin-Radikale über; bei Aufnahme von zwei Elektronen erhält man polyenähnliche Chinondimionium-Dikationen. Aus Polymethin-Farbstoffen entstehen durch Aufnahme oder Abgabe von einem Elektron weniger farbige Polyen-Radikale (3) [2a].

1.1. Das Kopplungsprinzip

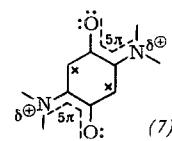
Für ein allgemeines Farbsystem erweist sich eine nochmalige Erweiterung des Begriffs „Polymethine“ für diejenigen Verbindungen als notwendig, die mehr als ein Polymethin-Strukturelement der allgemeinen Formel (1) im Molekül enthalten. Falls diese Strukturelemente über π -Bindungen miteinander in Wechselwirkung treten können, kommt es zu Kopplungseffekten, die sowohl Farbe als auch weitere physikalisch-chemische Eigenschaften der Moleküle bestimmen. Verbindungen dieses Typs bezeichnen wir daher als gekoppelte Polymethine. Eine spezielle Art dieser Kopplung stellt die Verknüpfung zweier dipolarer Meropolymethin-Strukturelemente (1) mit $X \neq X'$, $n = 1, 3, 5 \dots$, dar. Dabei entstehen notwendigerweise Verbindungen mit Quadrupolcharakter, die wir Quadrupol-Meropolymethine, und speziell bei (1), mit $X = NR_2$ und $X' = O$, Quadrupol-Merocyanine genannt haben^[19].

Beispielsweise kann das physikalisch-chemische Verhalten der 2,5-Diamino-*p*-benzochinone (6) umfassend nur verstanden werden, wenn man sich das Molekül



aus zwei Trimethinmerocyanin-Strukturelementen (5) zusammengesetzt denkt, die über die Bindungen C¹-C² und C⁴-C⁵ miteinander koppeln können.

Die Art der Kopplung ist im allgemeinen aus der Strukturformel durch Fixierung der ungeradzahligen Polymethin-Strukturelemente ((1), $n = 1, 3, 5 \dots$) ersichtlich. Prinzipiell wäre allerdings im 2,5-Diamino-*p*-benzochinon auch eine Kopplung zweier Dimethin-Radikale gemäß Formel (7) denkbar. Wie jedoch die bisherige Erfahrung zeigt, überwiegt bei der Möglichkeit von



Kopplungen entweder zwischen zwei Polymethin-Farbstoffen ((1), $n = \text{ungeradzahlig}$) oder zwischen zwei Polymethin-Radikalen ((1), $n = \text{geradzahlig}$) stets die Mesomerie innerhalb der ungeradzahligen Ketten, das heißt im bisherigen Sprachgebrauch, innerhalb der miteinander „konjugierten“ Carbonyl- und Aminogruppen.

[19a] S. Dähne u. H. Paul, Diskussionsbeitrag zum II. Internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau (Obb.), April 1964.

[19b] S. Dähne u. H. Paul, Chem. Ber. 97, 1625 (1964).

[19c] S. Dähne, J. Ranft u. H. Paul, Tetrahedron Letters 1964, 3355.

Die Kopplungskonzeption konnte zunächst an Hand spektroskopischer Daten bestätigt werden^[19] (vgl. Abschn. 2.1.2). Sie folgt darüber hinaus unmittelbar aus quantenmechanischen Berechnungen nach der LCAO-MO-Methode^[19d]. Berechnet man die Moleküle in üblicher Weise^[20] mit gleichen Resonanzintegralwerten β an allen beteiligten Bindungen, dann fällt die Lichtabsorption zu langwellig aus und man findet gerade für diejenigen Bindungen eine bemerkenswert niedrige π -Bindungsordnung, die nach der Strukturformel die Kopplung der Polymethin-Strukturelemente vermitteln. Für eine optimale Näherung erweist es sich als notwendig, diese Verminderung der π -Bindungsordnungen in einem zweiten Rechnungsschritt durch Verringerung der Resonanzintegralwerte auf etwa 0,5 β zu berücksichtigen.

Umgekehrt kann man bei Kenntnis des Kopplungsprinzips zunächst die Termschemata der ungekoppelten Molekülteile berechnen und diese dann durch schrittweises Zusammenrücken, das heißt durch sukzessive Erhöhung der Resonanzintegralwerte bis auf etwa 0,5 β an den koppelnden Bindungen, in das Termschema des gekoppelten Polymethins überführen. Auf diese Weise lassen sich die Änderungen der Terme der Einzelsysteme bei der Kopplung unmittelbar verfolgen. Es ergibt sich notwendigerweise eine Resonanzaufspaltung der Terme, die als eigentliche Ursache der langwelligen Lichtabsorption der gekoppelten Polymethine angesehen werden kann^[19d].

Auf Grund der Kopplungskonzeption sollten die Bindungslängen innerhalb der Polymethinketten weitgehend ausgeglichen und die koppelnden Bindungen aufgeweitet sein. Die vorhergesagten Atomabstände^[19d] des 2,5-Diamino-*p*-benzochinons haben sich tatsächlich strukturanalytisch weitgehend bestätigen lassen^[19e].

Ausgehend von diesen experimentellen und theoretischen Ergebnissen werden im folgenden typische Beispiele von Farbstoffen zusammengestellt, in denen zwei und mehr Polymethin-Strukturelemente vorliegen, die über π -Bindungen miteinander verknüpft sind, so daß Kopplungseffekte zu erwarten sind.

Die angegebenen Werte wurden mit Hilfe einer vervollständigten LCAO-MO-Methode^[11, 19d] unter Verwendung von Heteroatom-Coulombintegralwerten (α_x) und Resonanzintegralwerten (β) auch nichtbenachbarter Atome^{**1} berechnet. In einem ersten Rechnungsgang wurden wie üblich^[20] gleiche Resonanzintegralwerte an allen beteiligten π -Bindungen eingesetzt. Bei Nichtübereinstimmung von be-

[19d] D. Leupold u. S. Dähne, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965); Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 7, 46 (1965).

[19e] S. Kulpe, D. Leupold u. S. Dähne, Angew. Chem. 78, 639 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 599 (1966).

[20] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley and Sons, New York-London 1961.

**1 Die Nichtnachbar-Resonanzintegrale sind entgegen neueren Ausführungen [20a] nicht vernachlässigbar, weder bei Verwendung von Slater-Orbitalen und Berücksichtigung der Überlappung noch bei Verwendung orthonormaler Löwdin-Orbitale. – D. Leupold, unveröffentlicht.

[20a] M. Klessinger, Theoret. chim. Acta 5, 251 (1966).

techneter und experimenteller Lichtabsorption wurden in einer zweiten Rechnung wiederum die Resonanzintegralwerte an denjenigen Bindungen pauschal auf etwa $0,5 \beta$ vermindert (im folgenden mit R.V. bezeichnet), an denen im ersten Rechnungsgang besonders niedrige π -Bindungsordnungen auftraten. Die Substituenteneffekte der N-Alkylgruppen^[21] wurden nicht berücksichtigt.

Wie sich zeigt, lassen sich die Lichtabsorption und die experimentell abschätzbarer π -Bindungsordnungen^[*] und die π -Elektronendichten^[**] vieler Farbstoffe bereits mit dieser vervollständigten LCAO-MO-Methode gut beschreiben. Das Näherungsverfahren läßt sich noch verfeinern, wenn man statt der pauschalen Verminderung der Resonanzintegralwerte die Zusammenhänge zwischen berechneten π -Bindungsordnungen, Bindungsabständen und Resonanzintegralen^[22, 23] benutzt, um in einem Iterationsverfahren die optimalen Integralwerte zu ermitteln.

Da sich für die Polymethine relativ hohe Delokalisierungsenergien errechnen^[2b, 19d], scheint die bevorzugte Formulierung von Polymethin-Strukturelementen im Molekül auch vom energetischen Standpunkt her berechtigt zu sein. Man darf allerdings nicht erwarten, daß die Polymethinstrukturen in jedem Fall in der zuvor dargelegten, eindeutigen Weise fixiert sein werden. Aromatisierungstendenz und die Möglichkeit zur Bildung von Polyenstrukturen werden vor allem bei ausgedehnteren chromophoren Systemen der Polymethinbildungstendenz mehr oder weniger stark entgegenwirken. Eingehendere molekulphysische Untersuchungen sind daher zur genaueren Bestimmung der jeweiligen Elektronenstruktur eines Farbstoffes unerlässlich.

Die Kopplungskonzeption erweist sich jedoch auch ohne molekulphysische Kenntnisse als ein nützliches heuristisches Prinzip: Viele Farbstoffe, die sich einer sinnvollen Klassifizierung bisher entzogen, zum Beispiel die Amino- und Hydroxychinon-Farbstoffe, die Indigoide und die Indanthrene, können zwangsläufig in ein allgemeines System der Polymethine eingeordnet und die Existenz neuer Farbstoffe kann abgeschätzt werden.

Das Kopplungsprinzip ist nicht auf Verbindungen mit zwei Polymethin-Strukturelementen im Molekül beschränkt. Ähnliche Kopplungseffekte treten zwischen einem Polymethin-Strukturelement und einem polyenartigen Strukturelement auf (vgl. Abschn. 3). Auch Polyen-Polyen-Kopplungen sind denkbar.

Nicht behandelt werden die seit langem bekannten Kopplungseffekte über Nebenvalenzen, die unter anderem bei Farbstoff-Assoziationen in konzentrierten Lösungen auftreten. Darüber hat Th. Förster zusammenfassend berichtet^[24].

[21] Für Substituenteneffekte an Polymethinen vgl. D. Leupold u. S. Dähne, Z. physik. Chem. N.F. 48, 24 (1966).

[*] Abschätzbar z.B. aus Atomabständen, aus Valenzschwingungsfrequenzen im Infrarotspektrum, aus der Aktivierungsenergie der gehinderten inneren Rotation (aus Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums) und der Größe der H-H-Kopplungskonstanten im NMR-Spektrum.

[**] Abschätzbar aus den chemischen Verschiebungen im Protonenresonanzspektrum.

[22] C. A. Coulson u. A. Golebiewski, Proc. physic. Soc. 78, 1310 (1961).

[23] D. Leupold u. S. Dähne, Chemiedozenten-Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Potsdam 1965.

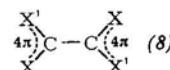
[24] Th. Förster, Pure appl. Chem. 4, 121 (1962).

2. Gekoppelte Polymethine

2.1. Kopplung von Polymethinfarbstoffen über eine Bindungslänge hinweg

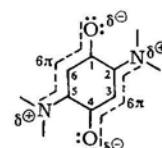
2.1.1. Gekoppelte Monomethine

Eine Kopplung zweier Monomethincyanine kann in dem Dikation (8), $X + X' = N\langle + N\langle^\ominus$ ^[25, 26], zweier Oxonole im Oxalat-Dianion (8), $X + X' = O + O^\ominus$, und zweier Merocyanine in den elektroneutralen Oxamid-Derivaten (8), $X = N\langle$, $X' = O$, formuliert werden. Auch das Tetracyanäthylen-Dianion (8), $X + X' = C\equiv N + C=N^\ominus$,^[27] ist unter Umständen als Kopplungsprodukt zweier Dicyanmonomethine^[2a] zu interpretieren.

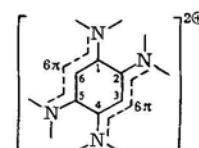


2.1.2. Gekoppelte Trimethine

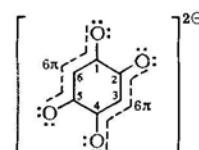
Die Kopplung zweier Trimethinmerocyanine über zwei Hauptvalenzen zu einem Quadrupol-Merocyanin (6) wurde in Abschnitt 1.1. erläutert. Entsprechend koppeln in (9) zwei Trimethincyanine, in (10) zwei Trimethinoxonole. Weitere isolog substituierte Verbindungen sind unter anderem in Form der 2,5-Diamino-dithio-p-benzoquinone bekannt. Für eine ausreichende LCAO-MO-Beschreibung der experimentell zugänglichen Werte der Lichtabsorption, der π -Bindungsordnungen und der π -Elektronendichten sind die Resonanzintegralwerte an den koppelnden Bindungen C¹-C² und C⁴-C⁵ auf angenähert $0,5 \beta$ zu vermindern.



$$(6) \quad \lambda_{\max}(\text{exp}) = 336, 488 \text{ nm} \\ (\text{-NH}_2, \text{ in } (\text{CH}_3)_2\text{SO}) [28] \\ \lambda_{\max}(\text{theor}) = 362, 485 \text{ nm} \\ (\text{R.V.} = 0,5 \beta) [19d]$$



$$(9) \quad \lambda_{\max}(\text{theor}) = 290,501 \text{ nm} \\ (\text{R.V.} = 0,5 \beta)$$



$$(10) \quad \lambda_{\max}(\text{exp}) = 315, 496 \text{ nm} \\ (\text{in N/10 NaOH}) \\ \lambda_{\max}(\text{theor}) = 319,455 \text{ nm} \\ (\text{R.V.} = 0,5 \beta)$$

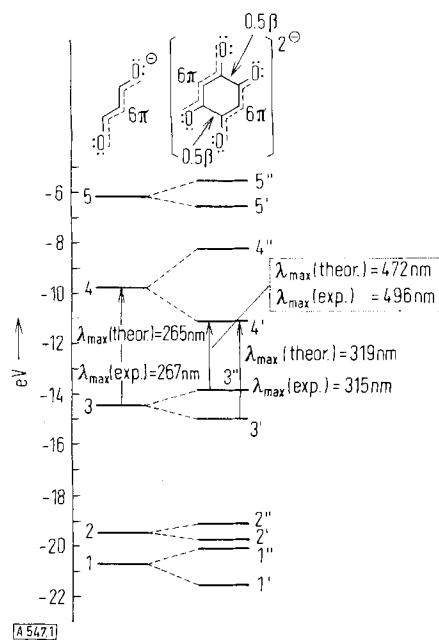
In Abbildung 1 ist beispielsweise die Aufspaltung des Termschemas bei der Oxonol-Kopplung und in Abbildung 2 das dazugehörige Moleküldiagramm im Grundzustand dargestellt. Wie erwähnt, könnten die auf diese

[25] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

[26] H. Wanzlick u. F. Eßer, Angew. Chem. 76, 614 (1964).

[27] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3678 (1962).

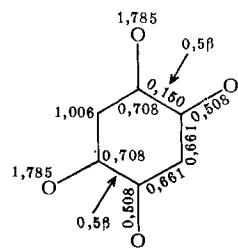
Weise vorausberechneten Bindungslängen speziell an einem 2,5-Diamino-*p*-benzochinon durch die Strukturanalyse bestätigt werden [19e].



A 5471

Abb. 1. LCAO-MO-Termschemata des Trimethinoxonols und des 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon-Dianions (Termaufspaltung bei der Kopplung). [Anmerkung: λ_{\max} (theor.) für das Dianion (10) lies 455 nm statt 472 nm.]

Nach den Berechnungen sollte die im sichtbaren Spektralbereich liegende Absorptionsbande der in 2,5-Stellung mit Elektronendonatoren substituierten *p*-Benzochinone einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang entsprechen. Bekanntlich tritt diese Bande nur mit geringer Intensität auf, so daß man sie bisher einem langwellig verschobenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Chinons zuordnet hat. Dieser Widerspruch konnte auf Grund von Symmetriebetrachtungen im Rahmen der LCAO-MO-Berechnungen geklärt werden. Danach ist der energieärmste Übergang der gekoppelten Polymethine (6), (9) und (10) verboten [19d]; sein Auftreten mit geringer Intensität beruht offenbar auf einer Lockerung des Übergangsverbotes infolge einer Mischung der nahe beieinanderliegenden obersten besetzten Energieniveaus (in Abb. 1 die Terme 3' und 3'') durch Beteiligung von Kernschwingungen. Diese sogenannte *Herzberg-Teller*-Mischung läßt sich tatsächlich experimentell an den 2,5-Diamino-*p*-benzochinonen (6) nachweisen [28]. Durch *N,N'*-Substituenteneffekte werden die Lagen der beiden langwelligsten Übergänge gegeneinander verschoben. Je näher die Banden zusammenrücken, desto stärker ist die Mischung, desto stärker nimmt demzufolge die Intensität des verbotenen langwelligsten Übergangs auf Kosten der Inten-



A 5472

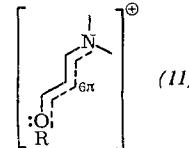
Abb. 2. 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon-Dianion (10). Moleküldiagramm im Grundzustand (π -Bindungsordnungen und π -Elektronendichten).

[28] S. Dähne u. D. Leupold, Z. Naturforsch. 20b, 76 (1965); D. Leupold u. S. Dähne, J. molecular Spectroscopy 17, 325 (1965).

sität des nächsthöheren erlaubten Übergangs zu. Die langwelligste Bande zeigt in Übereinstimmung mit ihrer Zuordnung als verbotener $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in vielen Lösungsmitteln positive Solvatochromie. Allerdings scheint ihr ein $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang unterlagert zu sein.

Entsprechend dem Verhalten der einfachen Polymethinketten spielt der Ladungszustand der gekoppelten Polymethine für die Lichtabsorption eine untergeordnete Rolle. Wesentlich ist auch hier eine möglichst symmetrische π -Elektronenverteilung über die einzelnen Polymethinketten. Beispielsweise lösen sich die 2,5-Diamino-*p*-benzochinone mit NHR-Substituenten in verdünntem Alkali unter Bildung von Dianionen, die sich in der Farbe nur wenig von den undissoziierten Quadrupol-Merocyaninen (6) unterscheiden [29].

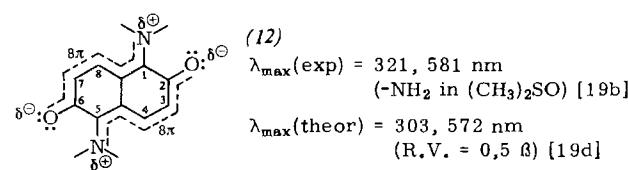
Die Existenz analoger Dioxonium-Kationen ist vorherzusehen, zumal die ungekoppelten kationischen Trimethinomercyanine (11) vor kurzem dargestellt wurden [30]. In den



Diaminochinon-diimiden ((9)-2H⁺) kann man entsprechend eine Kopplung elektroneutraler Cyanine und in den Dihydroxychinonen ((10)+2H⁺) eine Kopplung elektro-neutraler Oxonole annehmen. Die Lichtabsorption dieser Verbindungen ist im Vergleich zu den zweifach geladenen Ionen hypsochrom verschoben; zum Beispiel beim Übergang von (10) zu ((10)+2H⁺) um 102 nm für die langwelligste Absorptionsbande. Dies beruht offensichtlich auf der Zunahme des Polyencharakters der koppelnden Strukturelemente infolge der unsymmetrischeren π -Elektronenverteilung.

2.1.3. Gekoppelte Penta- und Heptamethine

Eine Kopplung zweier Pentamethinmerocyanine liegt im 1,5-Diamino-2,6-naphthochinon [30a] (12) vor. Es handelt sich um einen tiefblauen Farbstoff, der in Überein-



(12)
 $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 321, 581 \text{ nm}$
 $(-\text{NH}_2 \text{ in } (\text{CH}_3)_2\text{SO})$ [19b]
 $\lambda_{\max}(\text{theor}) = 303, 572 \text{ nm}$
 $(R.V. = 0,5 \beta)$ [19d]

stimmung mit spektroskopischen Messungen (Solvatochromie, Infrarot- und ¹H-NMR-Spektrum) als Quadrupol-Merocyanin zu formulieren ist [19a, 19b]. Zur hinreichend genauen LCAO-MO-Näherung sind die Resonanzintegralwerte an den koppelnden Bindungen wiederum auf 0,5β zu vermindern. Der energieärmste Übergang ist hier nicht symmetrieverboten, die langwelligste Absorptionsbande tritt demzufolge um Größenordnungen intensiver auf als die der 2,5-Diamino-*p*-benzochinone [19b, 19d].

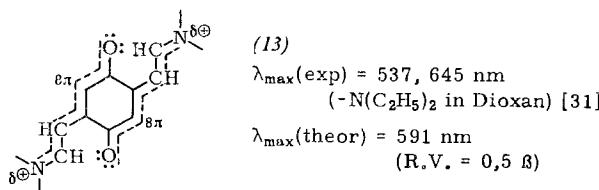
[29] K. Wallenfels u. W. Draber, Liebigs Ann. Chem. 667, 55 (1963).

[30] H. Bredereck, F. Effenberger u. D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965).

[*] $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 284, 394 \text{ nm}$ (in Methanol).

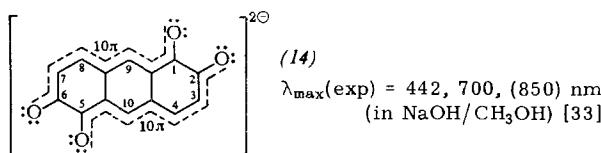
[30a] H. Paul u. G. Zimmer, J. prakt. Chem. [4] 18, 219 (1962).

Eine ähnliche Kopplung lässt sich für die blauen, von H. B. Henbest^[31] dargestellten Farbstoffe (13) formulieren. Infolge der möglichen Beeinflussung der Licht-



absorption durch *cis-trans*-Isomerisierung und Torsion an den Vinylengruppen und durch den Substituenteneffekt der Äthylgruppen ist die Zuordnung des berechneten Wertes zu den zwei experimentell gefundenen Absorptionsbanden noch ungeklärt.

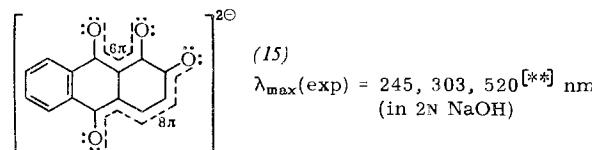
Auch analog gekoppelte Oxonole sind bekannt. L. Horner^[32] stellte kürzlich das tiefblaue Dianion des 1,5-Dihydroxy-2,6-naphthochinons dar, das als gekoppeltes Pentamethinoxonol analog (12) zu formulieren ist. P. Boldt^[33] beschreibt das dunkelgrüne Di(?)anion des 2,6-Dihydroxy-1,5-anthrachinons (14), in dem nach



unserer Schreibweise zwei Heptamethinoxole koppeln. Die entsprechenden gekoppelten Cyanine wurden bisher nicht untersucht.

2.1.4. Kopplung von Polymethinen unterschiedlicher Kettenlänge

In vielen Polyhydroxy- und Polyaminochinon-Farbstoffen können zwei oder mehrere Polymethin-Strukturelemente unterschiedlicher Kettenlänge formuliert werden. Als bekannte Beispiele seien das Alizarin und das Indanthrenblau angeführt. In Alizarin koppelt offenbar ein Trimethinoxonol mit einem Pentamethinoxonol, weniger farbig wiederum in der bekannten elektroneutralen Form^[*], tieffarbig im Dianion (15). An die Vielzahl der analog formulierbaren Naphthochinon-, Anthrachinon- und Phenanthrenchinon-Farbstoffen



[31] D. Buckley, H. B. Henbest u. P. Slade, J. chem. Soc. (London) 1957, 4891.

[32] L. Horner u. K.-H. Weber, Chem. Ber. 98, 1246 (1965).

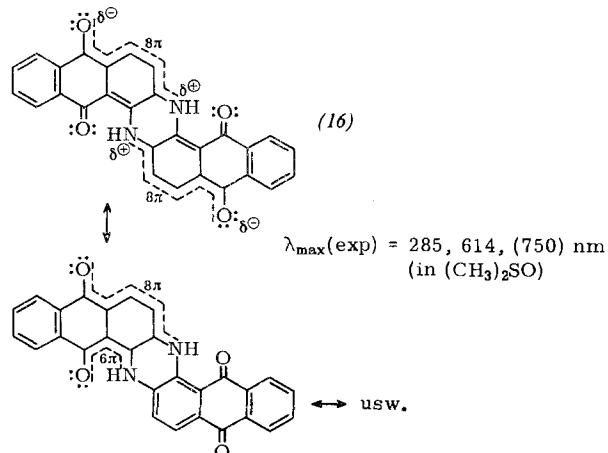
[33] P. Boldt, Habilitationsschrift, Universität Göttingen, 1964; Naturwissenschaften 51, 137 (1964).

[*] $(/15) + 2\text{H}^{\oplus}$ $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 272, 380, 445$ (Schulter) nm (in Dimethylsulfoxid).

[**] Zentrum einer strukturierten Bandenfolge mit λ_{\max} bei 480, 520, 556 und 585 nm.

stoffe sei erinnert. Infrarotspektroskopische Messungen haben bereits vor Jahren ergeben^[34], daß bei derartigen Farbstoffen die Carbonylfrequenzen stark vermindert sind, was nach der Polymethinkonzeption nicht mehr überrascht.

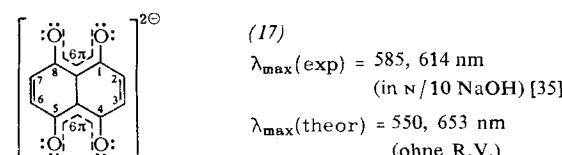
Im Indanthrenblau (16) lassen sich hypothetisch entweder zwei Pentamethin- oder zwei Trimethinmerocyanin-Strukturelemente schreiben. Über deren Anteiligkeit an der Kopplung können allerdings erst quantenmechanische Berechnungen und eingehendere experimentelle Untersuchungen Auskunft geben.



2.2. Kopplung von Polymethinfarbstoffen über Vinylengruppen

In einer Reihe von Farbstoffen sind die Polymethin-Strukturelemente nicht nur über einfache C–C-Bindungen verknüpft. Nach dem Formelbild sollten Kopplungen über eine oder mehrere Vinylengruppen auftreten. Wie sich zeigt, ist es bei derartigen Verbindungen in erster Näherung nicht notwendig, die Resonanzintegralwerte an den koppelnden Bindungen zu vermindern.

Aus der Fülle der denkbaren und bekannten Möglichkeiten können ebenfalls nur einige interessante Beispiele herausgegriffen werden. Im Naphthazarin (17) und analog im Chinizarin treten offenbar Kopplungen von zwei Trimethinoxonolen über eine mittlere C–C-Bindung und über zwei äußere Vinylengruppen auf. Analoge Kopplungen von je zwei Trimethinmerocyaninen sind ebenfalls bekannt.

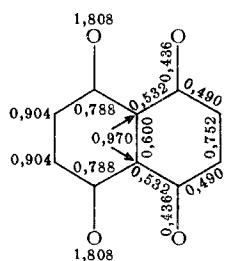


Da bei diesen Substanzen für eine rohe LCAO-MO-Näherung an allen Bindungen gleiche Resonanzintegralwerte eingesetzt werden können, scheint die bevorzugte Formulierung der Trimethin-Strukturen und Vinylengruppen in (17) zunächst willkürlich zu sein.

[34] M. S. C. Flett, J. chem. Soc. (London) 1948, 1441; M.-L. Josien, N. Fusion, J.-M. Lebas u. Th. M. Gregory, J. chem. Physics 21, 331 (1953).

[35] R. A. Morton u. W. T. Earlam, J. chem. Soc. (London) 1941, 159.

Betrachtet man jedoch das Moleküldiagramm (Abb. 3) im Zusammenhang mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Naphthazarins und ähnlicher Verbindungen, so wird deutlich, daß die aus der Kopp lungskonzeption folgende Strukturformel das Molekül



A 547.3

Abb. 3. 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon-Dianion (17). Moleküldiagramm im Grundzustand (π -Bindungsordnungen und π -Elektronendichten).

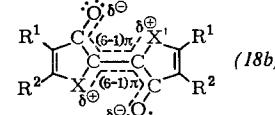
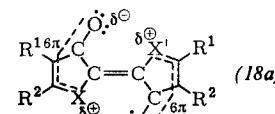
näherungsweise richtig beschreibt. Bei Summation der berechneten π -Elektronendichten innerhalb der Polymethinketten ergibt sich die charakteristische polymethinähnliche π -Elektronenbesetzung mit annähernd 6 π -Elektronen auf insgesamt fünf Atome. Außerdem erhält man einen weitgehenden Ausgleich der π -Bindungsordnungen innerhalb der Polymethinketten einschließlich der C=O-Gruppen. Die Doppelbindungen der Vinylengruppen sind durch eine auffallend hohe π -Bindungsordnung und nahe bei 1 liegende π -Elektronendichten deutlich herausgehoben. Damit übereinstimmend ist die Valenzschwingungsfrequenz der Carbonylgruppen stark erniedrigt, und chemisch lassen sich derartige Systeme sehr leicht an der olefinischen C²=C³-Bindung, aber nicht am Carbonyl-Sauerstoff hydrieren [36].

Die hypsochrome Verschiebung der Lichtabsorption im elektroneutralen Dihydroxychinon ((17)+2H⁺), die etwa 45 nm beträgt [35], ist auf Grund der Unsymmetrie der π -Elektronenverteilung ebenfalls verständlich. Die Strukturanalyse bestätigt diesen unsymmetrischen Bindungszustand für das elektroneutrale Naphthazarin [37].

Auch bei den Indigoiden, für die mehrere isologe Substitutionen bekannt sind, kann man eine Kopplung zweier Trimethin-Strukturelemente über eine Vinylenbrücke nach (18a) annehmen [19d]. Als zweite mesomere Struktur ist außerdem eine Kreuzung zweier Trimethine gemäß (18b) mit einem gemeinsamen π -Elektronenpaar [38] in Betracht zu ziehen, worauf in Abschnitt 2.3. noch näher eingegangen wird. Insgesamt läßt sich die Indigostruktur demzufolge durch ein mesomeres Gleichgewicht von vier günstig miteinander und ineinander verknüpften Polymethin-Strukturelementen beschreiben, wobei je nach Donatorstärke der X,X'-Sub-

stituenten ein mehr oder weniger starkes Ausweichen in einen polyenartigen Bindungszustand zu erwarten ist. Zur Berechnung des Indigos ((18), X = X' = NH) sind in erster Näherung wiederum volle Resonanzintegralwerte an den koppelnden Bindungen einzusetzen [19d].

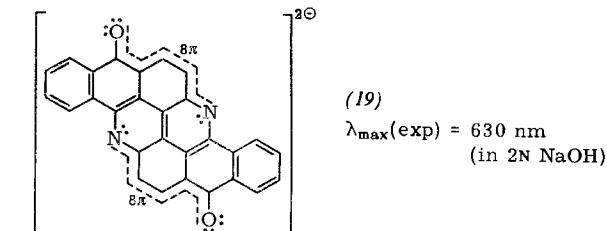
Trotz der Einfachheit des verwendeten quantenmechanischen Näherungsverfahrens werden unter anderem die Bindungslängen im Molekül, die Lagen der beiden langwelligsten Absorptionsbanden und die hypsochromen Absorptionsverschiebungen sowohl bei *cis*-Isomerisierung als auch bei vinyliger Verlängerung der koppelnden C=C-Brücke befriedigend wiedergegeben [19d]. Die berechnete π -Bindungsordnung der Vinylenbrücke ist niedriger als bei (17), höhere Resonanzbeteiligung anzeigen. Die Berechnungen bestätigen die Quadrupolformulierung des Indigos, die bereits 1932 von R. Kuhn vorgeschlagen wurde [19d, 40].



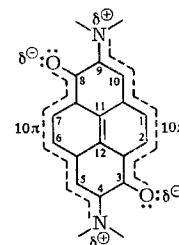
X = oder \neq X' = NR, O, S, Se
 $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 350, 610 \text{ nm}$
 $(\text{X} = \text{X}' = \text{NH}, \text{R}_1 + \text{R}_2 =$
 ankondensierter Benzolring [*])
 in Äthanol [41]

$\lambda_{\max}(\text{theor}) = 368, 554 \text{ nm}$
 (ohne R.V., R_{1,2} = H [19d])
 bezüglich der π -Elektronenzahlen vgl. [38].

Eine Kopplung von zwei Pentamethinmerocyaninen über mehrere Vinylengruppen kann in der tiefblauen Küpe des Flavanthrens (19) angenommen werden.



Eine Kopplung von zwei Heptamethinmerocyaninen ist entsprechend im 4,9-Diamino-3,8-pyrenochinon (20) zu erwarten. Berechnet man das noch unbekannte Molekül (20) ohne Verminderung der Resonanzintegralwerte, dann sollten die beiden langwelligsten erlaubten Über-



$\lambda_{\max}(\text{theor}) = 481, 770 \text{ nm}$
 (ohne R.V.)

[36] S. Bloom u. R. Hutton, Tetrahedron Letters 1963, 1993.
 [37] C. Pascard-Billy, Acta crystallogr. 15, 519 (1962).

[38] Infolge des gemeinsamen Elektronenpaares entfällt auf jedes einzelne Polymethin-Strukturelement summarisch ein π -Elektron weniger. Zur Demonstration der polymethinähnlichen Besetzung der Einzelsysteme (6 π -Elektronen auf 5 Kettenatome) wird dies in (18b) durch den Klammerausdruck (6-1) π angedeutet. (18b) entspricht der Mesomerie [19d] zwischen der unpolaren und den beiden von F. Arndt u. B. Eistert [39] hervorgeschobenen polaren Strukturen.

[39] B. Eistert: Tautomerie und Mesomerie. G. Enke, Stuttgart 1938, S. 173.

[40] R. Kuhn, Naturwissenschaften 20, 618 (1932).

[*] Die Entfernung der beiden Benzolringe bewirkt beim Übergang vom Thioindigo ((18), X = X' = S; R₁ + R₂ = ankondensierte Benzolringe, $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 543 \text{ nm}$ in Äthanol) zum Bis-thiophen-indigo ((18), X = X' = S, R_{1,2} = H) eine Blauverschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von etwa 40 nm [41].

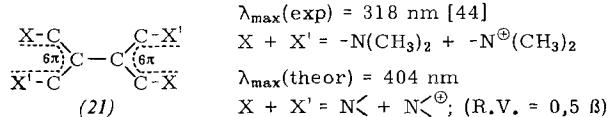
gänge bei 481 und 770 nm liegen. Der Farbstoff sollte demzufolge grün aussehen und als Quadrupol in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich sein. Eine Verminderung der Resonanzintegralwerte an den Bindungen C³–C⁴ und C^{2a}–C¹² ergibt für beide Übergänge eine hypsochrome Verschiebung. Für die Aufrechterhaltung maximaler Resonanz sprechen jedoch die Möglichkeit einer Kopplung über die zentrale Vinylengruppe und die relativ hohen π -Bindungsordnungen, die nach dem ersten Rechnungsgang an allen beteiligten Bindungen zu verzeichnen sind.

Eine weitere wesentliche Eigenschaft der hier beschriebenen Farbstofftypen ist aus unserer Konzeption der Kopplung sofort ableitbar: Die einfachen Polymethine gehen durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons in Substanzen vom Polyen- oder Aromatentyp über^[21]. Entsprechend erhält man aus den gekoppelten Polymethinen durch Aufnahme oder Abgabe von zwei Elektronen weniger farbige Substanzen mit aromatischem oder polyenartigem Verhalten. Als Beispiel sei wiederum der Indigo angeführt, dessen Reduktions- und Oxidationsprodukt (Leuko- und Dehydroindigo) eingehend untersucht sind^[41].

2.3. H-Chromophore

Im Zusammenhang mit dem Indigoproblem wurde von M. Klessinger und W. Lüttke der Begriff des H-Chromophors (H-förmige Verknüpfung konjugierter Systeme) geprägt^[42]. Diese Chromophore verdienen besonderes Interesse, da auf sie das Kopplungsprinzip zweier Polymethin-Farbstoffe nicht immer in der bisher dargelegten Form anwendbar ist.

Gekoppelte Monomethine mit H-förmiger Struktur haben wir bereits in Abschnitt 2.1.1. kennengelernt. Durch Verknüpfung zweier Trimethine über eine Hauptvalenz sind H-förmige Chromophore vom Typ (21) zugänglich^[43]. Die unter Voraussetzung einer teilweisen Kopplung (0,5 β) berechnete Lichtabsorption für (21), $X + X' = N\langle - + N\langle^{\oplus}$, liegt im Vergleich zu



den über zwei Hauptvalenzen gekoppelten Trimethincyaninen (9) 100 nm kurzwelliger, im Vergleich zu den ungekoppelten Trimethinen 90 nm langwelliger. Experimentell findet man eine weitgehende Übereinstimmung mit der Lichtabsorption der ungekoppelten Trimethincyanine^{[*][44]}. Eine innermolekulare Kopplung

[41] W. Lüttke u. M. Klessinger, Chem. Ber. 97, 2342 (1964); 99, 2136 (1966).

[42] M. Klessinger u. W. Lüttke, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 315 (1963).

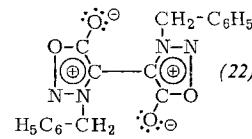
[43] Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2993 (1962); A. Holý, J. Krupička u. Z. Arnold, ibid. 30, 4127 (1965).

[*] $\lambda_{\max}(\text{theor}) = 311 \text{ nm}, X + X' = N\langle - + N\langle^{\oplus}$ [11]; $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 308 \text{ nm}$ ($X + X' = N(CH_3)_2 + N^{\oplus}(CH_3)_2$ in Wasser).

[44] Z. Arnold, persönliche Mitteilung; A. Holý, Chem. Listy 58, 261 (1964).

der Teilchromophore findet demzufolge bei diesen Systemen, wahrscheinlich infolge sterischer Behinderungen^[44], nicht statt.

Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die auffallende Rotverschiebung bei der Verknüpfung zweier Sydnone im 3,3'-Dibenzyl-4,4'-bisydnonyl (22), die nach Analogiebetrachtungen zum Biphenyl nicht zu erwarten war^[45]. Die Interpretation der Bathochromie als Kopplungseffekt ist naheliegend.

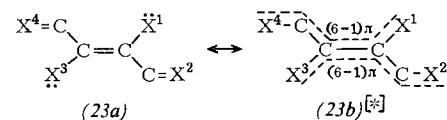


Sydnone: $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 294 \text{ nm (in C}_2\text{H}_5\text{OH [45])}$

Bisydnonyl: $\lambda_{\max}(\text{exp}) = 350 \text{ nm (in CHCl}_3 \text{ [45])}$

Durch schrittweise Verkleinerung des Indigochromophors erhält man den H-förmigen Chromophor (23), dem nach Klessinger und Lüttke^[42,46] noch indigoide Eigenschaften zukommen, nicht aber kleineren Strukturelementen. Dem Chromophor fehlen die für eine Kopplung notwendigen isolierten Polymethin-Strukturelemente, wenn man von der formalen Betrachtung als zwei gekoppelte Dimethin-Radikale ((23a), $X^1-C-C-X^2$ und $X^3-C-C-X^4$ mit je 5 π -Elektronen auf 4 Atome) absieht.

Die relativ langwellige Lichtabsorption des H-Chromophors (23) und seiner Vinylogen, sowie ihre sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. niedrige C=O-Bindungsordnung für $X^2 = X^4 = O$ ^[46]), können unserer Auffassung nach in Analogie zu der indigoiden mesomeren Strukturformel (18b) durch die Annahme einer Kreuzung zweier Polymethinfarbstoffe, in (23b) speziell zweier Trimethine^[*], interpretiert werden.



$\lambda_{\max}(\text{exp}) = 450 \text{ nm für } X^1=X^3=S; X^2=X^4=O$
(trans-s-cis-s-cis-Stellung in Cyclohexan) [46]

$\lambda_{\max}(\text{theor}) = 914 \text{ nm für } X^1=X^3=N; X^2=X^4=O$
(trans-s-cis-s-cis-Stellung ohne R.V.)

$\lambda_{\max}(\text{theor}) = 743 \text{ nm für } X^1=X^3=N; X^2=X^4=N^{\oplus}$
(trans-s-trans-s-trans-Stellung ohne R.V.)

$\lambda_{\max}(\text{theor}) = 473 \text{ nm}$
(desgleichen mit Alternierung der Resonanzintegralwerte)

Die Systeme können auf Grund dieser Interpretation bei ungleichen X-Substituenten an den Enden der Einzelsysteme ($X^1 \neq X^4$ und $X^2 \neq X^3$) ebenfalls eine quadrupolare Struktur annehmen, eine Möglichkeit, die mit Hilfe einer Kekulé-Grenzstruktur^[19,1] nicht wiedergegeben werden kann. Wie bei den einfachen Polymethinen (vgl. (4)) ist ein Übergang zu einem mehr polyenartigen Bindungszustand – verbunden mit hypsochromer Absorptionsverschiebung – zu erwarten, je un-

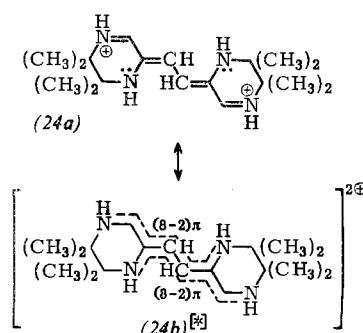
[45] F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1963, 701; Chem. Reviews 64, 133 (1964).

[46] W. Lüttke, H. Hermann u. M. Klessinger, Angew. Chem. 78, 638 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 598 (1966).

[*] Bezuglich der π -Elektronenzahlen vgl. [38].

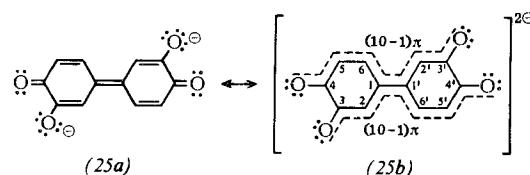
symmetrischer die π -Elektronen über die beiden einzelnen Polymethinketten verteilt sind. (23a) entspricht der reinen Polyen-Grenzstruktur mit X¹ und X³ als Substituenten.

Experimentelle Werte liegen bisher für die Lichtabsorption einiger schwefel-substituierter H-Chromophore ((23), X¹=X³=S; X²=X⁴=O) vor [46]. Ein Vinyloges von (23) (mit X¹=X³=N<; X²=X⁴=N⁺<) wurde in Form der tiefvioletten Verbindung (24) synthetisiert [47]. Für das System kann entsprechend eine Kreuzung zweier Pentamethincyanine mit zwei gemeinsamen π -Elektronenpaaren [*] angenommen werden, die sich mehr oder weniger der Polyenstruktur annähern.



$$\begin{aligned}\lambda_{\max}(\text{exp}) &= 550 \text{ nm (in Pufferlösung, pH = 1)} [47] \\ \lambda_{\max}(\text{theor}) &= 900 \text{ nm (ohne R.V.)} \\ \lambda_{\max}(\text{theor}) &= 491 \text{ nm (mit Alternierung der Resonanzintegralwerte)}\end{aligned}$$

Ein nochmals vinylog verlängerter H-Chromophor lässt sich im 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diphenochinon (25) formulieren, dessen Dianion tiefgrün ist [48]. Wiederum sind die Grenzstrukturen eines substituierten Polyens (25a) oder eines gekreuzten Polymethins, in diesem Fall gekreuzter Heptamethinoxonole (25b), mit einem gemeinsamen π -Elektronenpaar [*] in Betracht zu ziehen. Außerdem ist bei dieser Verbindung mit einer π - π -Wechselwirkung über die Bindungen C³-C⁴ und C^{3'}-C^{4'} zu rechnen, so daß anhand der Strukturformel nicht mehr zwischen einer reinen Kreuzung und einer reinen Kopplung zweier Heptamethine unterschieden werden kann.



Bei derartigen Systemen gekreuzter Polymethine gibt das von uns verwendete quantenmechanische Näherungsverfahren ohne Zusatzannahmen keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine bessere Näherung kann man erreichen, wenn man eine polyen-ähnliche Struktur der Systeme voraussetzt. So ergibt die Rechnung mit einer alternierenden Modifizierung der

[47] M. Lamchen u. T. Mittag, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 302.

[48] L. Horner u. K. H. Weber, Chem. Ber. 96, 1568 (1963).

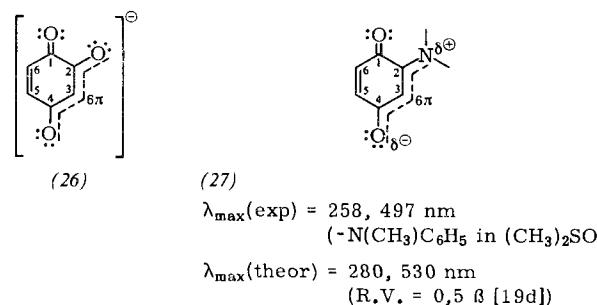
[*] Bezuglich der π -Elektronenzahlen vgl. [38].

Resonanzintegralwerte nach Coulson und Golebiowski [22][*] für (23) und (24) wesentlich kurzwelligere Absorptionen, die mit den experimentell gefundenen Werten besser übereinstimmen. Auf Grund dieses Ergebnisses sollte man erwarten, daß in den H-Chromophoren die Polyenstrukturen (23a) und (24a) graduell bevorzugt sind. Dieses Ausweichen in einen polyenartigen Bindungszustand ist auch qualitativ verständlich. Infolge der Kreuzung der Polymethinketten wird die polymethin-ähnliche, alternierende π -Elektronendichte-Verteilung an den gemeinsamen Kettengliedern aufgehoben.

Lüttke und Klessinger haben die Lichtabsorption des H-Chromophors (23) sowie von dessen *cis-trans*-isomeren Derivaten unter Anwendung der Pariser-Parr-Pople-Näherung in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet [42, 46]. Da die H-förmigen Systeme (23) relativ langwellig absorbieren und den Indigoiden auch hinsichtlich ihrer leichten Reduzierbarkeit und der *cis*-Isomerisierung ähnlich sind, halten die Autoren die Konzeption, für die Indigoide eine mesomere Struktur gekoppelter Polymethine nach (18a) zu formulieren, für widerlegt [46]. Diese Diskussion ist noch nicht abgeschlossen. Für detailliertere molekulare Betrachtungen ist es notwendig, weitere physikalische Meßgrößen, insbesondere die Röntgenstruktur der zur Diskussion stehenden Systeme zu bestimmen.

3. Polyen-Polymethin-Kopplung

Bei Annahme größter Allgemeingültigkeit des Kopplungsprinzips als Farbursache komplexer Farbstoffe schien es zunächst unverständlich, daß die monosubstituierten Chinonfarbstoffe, zum Beispiel die Mono-hydroxy- und Monoamino-*p*-benzochinone (26) und (27), auffallend farbig sind, obwohl sich bei ihnen nur



ein Polymethin-Strukturelement (1), n = ungerade, im Molekül formulieren läßt. Wie man den Formeln entnehmen kann, ist dieses Strukturelement über die Bindungen C¹-C² und C⁴-C⁵ mit dem polyenartigen Strukturelement -C=CH-C=O verknüpft, das durch Bindungslängenalternierung bei gleichen π -Elektronendichten an allen Atomen gekennzeichnet ist. Mit der LCAO-MO-Methode kann wiederum gezeigt werden, daß durch schrittweises Zusammenführen dieser beiden Strukturelemente die Einzeltermschemata in das Termschema des zusammengesetzten Moleküls übergehen. In Abbildung 4 ist diese Überführung für (27) mit Kopplungsresonanzintegralwerten von 0,1, 0,3 und 0,5 β

[*] $\approx 0,8 \beta$ für Bindungen mit mehr Einfachbindungscharakter und $\approx 1,2 \beta$ für Bindungen mit mehr Doppelbindungscharakter.

dargestellt. Jeder Kopplungsterm erhält Anteile beider Einzelsysteme, was durch die punktierten Terme ange deutet wird. Optimale Näherung erzielt man wiederum bei einem Kopplungsresonanzintegralwert von annähernd $0,5 \beta$, dem gleichen also, der für Polymethin-Polymethin-Kopplungen über Einfachbindungen angesetzt werden muß.

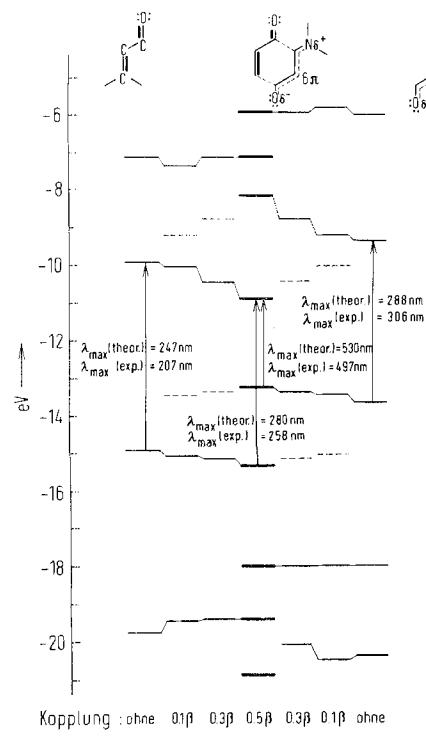


Abb. 4. LCAO-MO-Termschemata für die Polyen-Polymethin-Kopp lung beim 2-Amino-1,4-benzochinon.

Polyen (Acrolein): Berechnung in roher Näherung durch Vorgabe alternierender Resonanzintegralwerte: $1,0 \beta$ an C^1-O und C^2-C^3 , $0,5 \beta$ an C^1-C^2 , Coulombintegralwerte [19d], experimenteller Wert in Äthanol [49].

Trimethinmerocyanin und Monoamino-p-benzochinon: theoretische Werte ohne N-Substituenteneffekte nach [19d], experimentelle Werte für $-N(CH_3)_2C_6H_5$ in Dimethylsulfoxid.

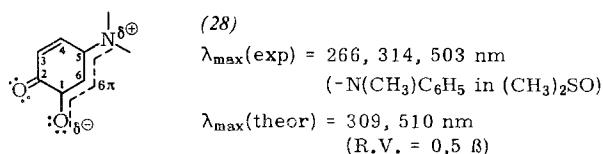
Berechnet man umgekehrt das Molekül (27) ohne Kenntnis der Kopplungskonzeption, indem man für alle Bindungen gleiche Resonanzintegralwerte verwendet, dann liegt der energieärmste Elektronenübergang um 500 nm zu langwellig, und man erhält gerade für die Bindungen besonders niedrige π -Bindungsordnungen, welche die Kopplung der Polyen-Polymethin-Strukturrelemente vermitteln (C^1-C^2 und C^4-C^5) sowie für diejenige Bindung, die im Polyen mehr Einfachbindungscharakter besitzt (C^1-C^6) [19d]. Die Erniedrigung ist dann in einem zweiten Rechnungsschritt durch pauschale [19d] oder iterative [23] Änderung der Resonanzintegralwerte zu berücksichtigen. Das Polyen-Polymethin-Kopplungsprinzip folgt daher ebenfalls unmittelbar aus den LCAO-MO-Berechnungen. Die Richtigkeit dieses Vorgehens wird nicht nur durch die gute Beschreibung der Lichtabsorption, sondern auch durch infrarot- und protonenresonanzspektroskopische Meßergebnisse bestätigt: Die $C=O$ -Valenzschwingungsab-

[49] W. F. Forbes u. R. Shilton, J. Amer. chem. Soc. 81, 786 (1959).

sorption der Polyenseite liegt bei höheren Frequenzen als die der Polymethinseite. Die chemischen Verschiebungen der Protonen stimmen nach Korrektur für den Ringstrom mit denen des ungekoppelten Polyens und des ungekoppelten Polymethins nahezu überein [50].

Die Bathochromie bei der Kopplung des Polyens mit dem Trimethin in (26) und (27) ist derjenigen vergleichbar, die bei Kopplung zweier Trimethine in (10) und (6) auftritt. Da jedoch bei der Polyen-Polymethin-Kopplung infolge der Unsymmetrie keine Übergangsverbote bestehen, findet der merkwürdige Befund, daß die monosubstituierten p-Benzochinone im sichtbaren Bereich wesentlich intensiver absorbieren als die 2,5-disubstituierten Derivate, eine einfache Erklärung.

Eine ähnliche Kopplung sollte in den 4-Amino-o-benzochinonen (28) auftreten, bei denen das Polyen-Strukturrelement in umgekehrter Weise mit dem Trimethin-Strukturrelement verknüpft ist. Tatsächlich liefert die in einfacher Näherung durchgeföhrte Rechnung (pauschale Verminderung der Resonanzintegralwerte auf $0,5 \beta$ an den Bindungen C^1-C^2 , C^2-C^3 und C^4-C^5) eine ähnliche langwellige Lichtabsorption, die mit dem experimentellen Wert gut übereinstimmt.

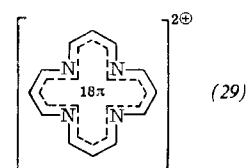


Weitere farbige Systeme mit Polyen-Polymethin-Kopplungen finden sich in großer Zahl bei den monosubstituierten Naphtho- und Anthrachinonen sowie den höher anellierten Chinonen.

Bei konsequenter Anwendung der Polymethin-Systematik sollten auch diejenigen Farbstoff-Radikale hier angeführt werden, die aus den gekoppelten Polymethinen durch Aufnahme eines Elektrons entstehen. In diesem Fall sollte nämlich formal nur ein Polymethin-Strukturrelement in ein polyenartiges Strukturrelement übergeführt werden, wobei der tatsächliche Kopplungszustand sicher einen hohen Mesomerieausgleich aufweisen wird. Die relativ langwellige Lichtabsorption des Indigo- und des 5,8-Diamino-1,4-naphthochinon-Radikals [51] scheint die Richtigkeit dieses Vorgehens zu bestätigen.

4. Weitere Kopplungsmöglichkeiten

Die intensive langwellige Lichtabsorption der Porphyrine, deren wesentlicher Chromophor (29) 18 π -Elektronen auf



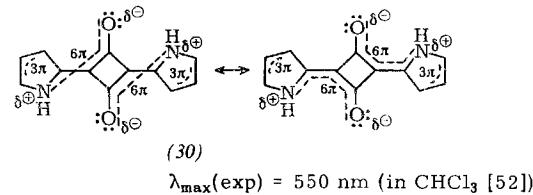
[50] S. Dähne, D. Leupold, H. Paul u. J. Ranft, Angew. Chem. 77, 1017 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 970 (1965).

[51] W. Luck u. H. Sand, Angew. Chem. 76, 463 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 570 (1964).

16 Kettenatome enthält, läßt sich formal durch eine ringartige Verknüpfung von jeweils zwei ineinander übergehenden Polymethin-Strukturelementen erklären.

Eine gleiche, polymethin-ähnliche π -Elektronenbesetzung mit $2(n+1)$ π -Elektronen auf $2n$ Atome besitzen offenbar auch die interessanten farbigen Polyhydroxychinon-Dianionen der allgemeinen Formel $C_nO_n^{2-}$ ($n = 4, 5, 6$) [17].

Allgemein bewirkt die Verzweigung eines Polymethin-systems eine Aufspaltung der langwelligsten Absorptionsbande. Ausnahmen finden sich nur bei hochsymmetrischen Molekülen. Als „klassische“ Beispiele mit derartigen Bandenaufspaltungen können die Triphenylmethanfarbstoffe genannt werden. Aber auch bei den Neocyanin-, Flavon- und Anthocyaninfarbstoffen, die ebenfalls als kettenverzweigte Polymethine (mit mehr oder weniger starkem Polyen- oder Aromaten-Charakter) interpretiert werden können [2a], sind ähnliche Effekte bekannt. Es ist naheliegend, die Spektren



[52] A. Treibs u. K. Jakob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

dieser Farbstoffe ebenfalls auf Grund von Kopplungseffekten zu deuten.

Problematisch ist das Formulieren von Polymethinstrukturen, wenn dabei scheinbar Biradikale entstehen, zum Beispiel bei (30). Die Verbindung ist infolge intramolekularer Spinabsättigung diamagnetisch. Auf eine mögliche Stabilitätsverminderung – ausgedrückt in der biradikalischen Schreibweise – wird zu achten sein.

Des weiteren wird zu überprüfen sein, inwieweit es noch gerichtfertigt ist, außer von Polymethin-Polymethin- und Polyen-Polymethin-Kopplungen auch von Polyen-Polyen-Kopplungen zu sprechen. Wie wir gesehen hatten, nehmen die Polymethin-Strukturelemente mit zunehmender Unsymmetrie der π -Elektronenverteilung mehr und mehr eine polyenähnliche Struktur an, zum Beispiel in den elektroneutralen Hydroxychinon- und Chinonimid-Farbstoffen. Eine reine Polyen-Polen-Kopplung sollte im *p*-Benzochinon und in seinen Derivaten zu erwarten sein, die in 2,5-Stellung Elektronenacceptoren enthalten. Weitere Untersuchungen werden diesbezüglich notwendig sein.

Diese Ausführungen dürften jedoch eine Vorstellung davon geben, welche Fülle von Polymethinen möglich ist. Die Variationsmöglichkeiten für Kopplungen sind bei weitem nicht erschöpft. Die Synthese gekoppelter Polymethine mit isologen Kettensubstituenten eröffnet ein neues, weites Arbeitsfeld.

Eingegangen am 6. September 1965,
ergänzt am 15. August 1966 [A 547]

Anorganische, metallorganische und organische Analoge der Carbene

VON DR. O. M. NEFEDOW UND (TEILWEISE) DR. M. N. MANAKOW [*]

N. D. ZELINSKII-INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER UDSSR, MOSKAU (UDSSR)

Es wird über anorganische, metallorganische und organische Verbindungen sowie über Elemente berichtet, die wegen ihrer Elektronenstruktur und ihrer Reaktionen formal als Analogen der Carbene betrachtet werden können. Zu diesen „Carben-Analogen“ zählen insbesondere die Verbindungen des einwertigen Bors, Aluminiums, Stickstoffs und Phosphors, des zweiwertigen Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis, atomarer Sauerstoff, atomarer Schwefel und atomares Selen. Darstellung und chemische Eigenschaften der Carbene und ihrer Analoga werden verglichen.

1. Einführung

Die Chemie der Carbene zeigte in letzter Zeit eine stürmische Entwicklung [1–6]. Die ungewöhnlichen Reaktionen dieser Verbindungen sind darauf zurückzuführen, daß sie ein Kohlenstoffatom mit sechs Elektronen enthalten, von denen sich zwei an den chemischen Bin-

dungen nicht beteiligen. Je nach Darstellung der Carbene liegen diese Elektronen im nicht gepaarten (Triplet-) oder im gepaarten (Singulett-) Zustand vor. Als Folge der Unsaturation sind die meisten Carbene elektrophil [7]. Nach Anlagerung von zwei Elektronen zum beständigen Oktett erlangt das Carbenkohlenstoffatom wieder vier Valenzen. Es entstehen eine (sp^2) oder zwei (sp^3) neue Bindungen.

Viele andere Elemente haben ebenfalls eine Elektronenanordnung wie Carbenkohlenstoffatome. Volpin und Mitarbeiter [8] charakterisierten die „Elektronen-Analogen“ der Carbene durch folgende Merkmale:

- [*] Neue Adresse: D. J. Mendelejew-Institut für chemische Technologie, Moskau.
- [1] I. L. Knunjanz, N. P. Gambarjan u. E. M. Rochlin, Usp. Chim. 27, 1361 (1958).
- [2] Ph. Miginiac, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000.
- [3] E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).
- [4] W. E. Parham u. E. E. Schweizer, Org. Reactions 13, 55 (1963).
- [5] W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York-London 1964.
- [6] J. Hine: Divalent Carbon. The Ronald Press Co. New York 1964.

[7] Eine Ausnahme scheinen einige sogenannte nucleophile Carbene zu bilden; siehe z. B. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962); W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 666, 9 (1963).

[8] M. E. Volpin, Yu. D. Koreshkov, V. G. Dulova u. D. N. Kursanov, Tetrahedron 18, 107 (1962).