

tion mit Iod auch das Radikalkation $2^{\bullet+}$ erzeugen, dessen ESR-Spektrum in Dichlormethan bei 220 K Abbildung 3 zeigt. Die Spektrenanalyse gelang mit Hilfe der durch ENDOR- und General-Triple-Resonanz-Spektroskopie^[16] ermittelten ^1H -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten: $a(\text{H}) = +3.55$, $a(\text{H}) = +1.78$ und $a(\text{H}) = -1.51 \text{ G}$. Die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 3, unten) ergab $a(\text{N}) = 2.65(4 \text{ N})$, $a(\text{H}) = 3.54(12 \text{ H})$, $a(\text{H}) = 1.77(12 \text{ H})$ und $a(\text{H}) = 1.53(4 \text{ H}) \text{ G}$. Der g -Faktor liegt mit 2.0029 im

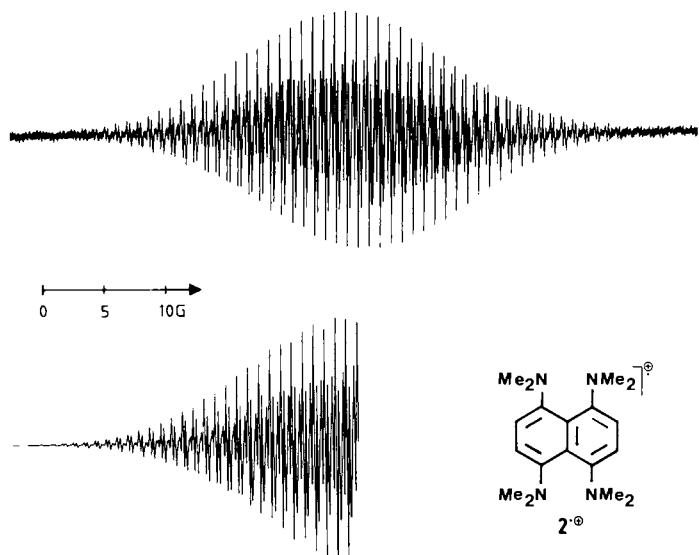


Abb. 3. ESR-Spektrum von $2^{\bullet+}$ in Dichlormethan bei 220 K (oben) und Spektren-Simulation (unten) mit den im Text angegebenen Daten (Linienbreite 0.11 G).

erwarteten Bereich^[17]. Das Auftreten unterschiedlicher N -Methylprotonen-Signale im ESR-Spektrum von $2^{\bullet+}$ bei 220 K zeigt eine eingeschränkte Rotation um die $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{N}$ -Bindung mit zwei unterschiedlichen Anordnungen der Methyl-Gruppen. Dieser Effekt wurde beim Radikalkation des 1,2,4,5-Tetrakis-(dimethylamino)benzols beobachtet, nicht jedoch bei dem zu $2^{\bullet+}$ isomeren Radikalkation $3^{\bullet+}$ ^[17].

Eingegangen am 8. Februar 1991 [Z 4432]

CAS-Registry-Nummern:

2, 134180-29-3; **2**· HBF_4 , 134208-55-2; **2**·(HBF_4)₂, 134180-30-6; **2**·(HBr)₂, 134180-31-7; **2**²⁺, 134180-32-8; **2**²⁺, 134180-33-9; **4**, 2306-08-3; **5**, 134180-25-9; **6**, 134180-26-0; **7**, 134180-27-1; **8**, 134180-28-2.

- [1] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2840.
- [2] Neuere Übersicht über „Protonenschwamm“-Verbindungen: H. A. Staab, T. Sause, *Angew. Chem. 100* (1988) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 865.
- [3] K. Elbl-Weiser, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. 102* (1990) 183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29* (1990) 211; vgl. auch K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *ibid. 98* (1986) 1024 bzw. 25 (1986) 1023.
- [4] O. Christmann, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1282; vgl. auch A. F. Pozharskii, I. S. Kashparov, *Khim. Geterotskl. Soedin.* 1972, 860.
- [5] Elementaranalysen und spektroskopische Daten entsprechen den angegebenen Strukturen.
- [6] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] Kristallstrukturanalysedaten von **2**: orthorhomatische Kristalle (aus Pentan). Raumgruppe *Pbn* (Nr. 60 Int. Tables), $a = 1007.1(1)$, $b = 1746.3(2)$, $c = 1018.5(1) \text{ pm}$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$; 2158 symmetrieunabhängige, gemessene Reflexe, davon 1300 mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82); $R = 0.042$ [18].
- [8] H. Einspahr, J. B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 1611.

- [9] Eine noch stärkere Verdrillung des Naphthalin-Gerüstes mit der Folge von noch längeren $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abständen ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse des 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dinitronaphthalins **7**: C. Krieger, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. auch H. A. Staab, K. Oberdorf, C. Krieger, unveröffentlicht.
- [11] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$) von **2**· HBF_4 : $\delta = 2.76$ (s, 12 H), 3.04 (d, $^3J = 1.8 \text{ Hz}$, 12 H), 7.02 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H), 7.79 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H), 18.75 (br.s, 1 H); von **2**·(HBF_4)₂: $\delta = 3.14$ (s, 24 H), 8.39 (s, 4 H), 18.80 (br.s, 2 H).
- [12] T. Barth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [13] Vgl. R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Can. J. Chem. 65* (1987) 996.
- [14] Kristallstrukturdaten von **2**·(HBr)₂·(H_2O): tetragonale Kristalle, Raumgruppe *P4/n* (Nr. 85 Int. Tables), $a = 1814.2(2)$, $c = 793.2(1) \text{ pm}$, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$; 3329 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1579 als beobachtet eingestuft mit $I \geq 3.0 \sigma(I)$; Strukturlösung nach der direkten Methode (Multan82); $R = 0.046$ [18].
- [15] Cyclovoltammetrie in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat, Glaskohlenstoff-Elektrode gegen Ag/AgCl; Ferrocen-Standard $\text{Fc}/\text{Fc}^{\bullet} = 0.0 \text{ V}$.
- [16] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem. 96* (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23* (1984) 173; zit. Lit.
- [17] K. Elbl-Weiser, F. A. Neugebauer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett. 30* (1989) 6161.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55233, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Lichtabsorption sowie Kristall- und Molekülstruktur von N,N' -Dimethylindigo: ein Beispiel für die Anwendung von Synchrotronstrahlung **

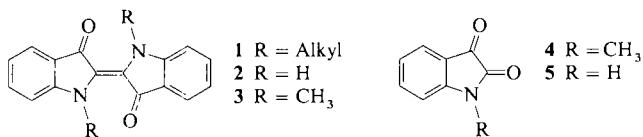
Von Gerhard Miehe*, Peter Süss*, Vladimir Kupcik †, Ernst Egert, Martin Nieger, Gerold Kunz, Ralf Gerke, Burkhard Knieriem, Matthias Niemeyer und Wolfgang Lüttke*

Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

N,N' -Dialkylindigos **1** absorbieren erheblich längerwellig als die Stammverbindung **2**^[1–4] (Tabelle 1); dem Auge erscheinen ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln grün, die des Indigos blau. Dieses Phänomen wurde zuerst von K. J. Braakman^[3] erkannt und auf den positiven Induktionseffekt der N -Alkylgruppen zurückgeführt. Sein Befund, daß sich die Farbbande um so stärker langwellig verschiebt, je größer die Raumerfüllung der N -Alkylgruppen ist, legte allerdings nahe, die Bathochromie weniger auf deren induktiven Effekt als vielmehr auf ihre sterische Wechselwirkung mit den Carbonylgruppen zurückzuführen^[2, 5–8]. Eine solche Bathochromie durch sterische Hinderung wurde erstmals 1942 von K. J. Brunings und A. H. Corvin^[9] an Cyaninfarbstoffen beobachtet und 1956 von E. Heilbronner und R.

- [*] Dr. G. Miehe
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 30, W-6000 Frankfurt am Main 1
- [Prof. Dr. P. Süss, Prof. Dr. V. Kupcik †]
Mineralogisches Institut der Universität
Goldschmidtstraße 1, W-3400 Göttingen
- Prof. Dr. E. Egert, M. Nieger
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50
- Prof. Dr. W. Lüttke, Dipl.-Chem. G. Kunz, R. Gerke, Dr. B. Knieriem,
Dr. M. Niemeyer
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen
- [**] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigo-Farbstoffen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt: Strukturanalyse mit Synchrotronstrahlung 05320 IAB 8) gefördert. – 22. Mitteilung: H. Meier, W. Lüttke, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1303.

Gerdil^[10] theoretisch gedeutet. Danach ist ein solcher Effekt dann zu erwarten, wenn der Doppelbindungsgrad der verdrillenden Zentralbindung im elektronischen Grundzustand größer ist als im angeregten Zustand. In diesem Fall ist der Verlust an Mesomerieenergie infolge der geringeren Überlappung der π -Orbitale bei sterisch bedingter Torsion der Zentralbindung um jeweils gleiche Winkel im Grundzustand größer als im angeregten Zustand; die Energie des Grundzustandes wird damit stärker angehoben als die des angeregten Zustandes, die Anregungsenergie nimmt entsprechend ab. Ein gewichtiges Argument dafür, daß die *N,N'*-Dialkylindigos **1** diesem Modell entsprechen, hat M. Klessinger durch HMO- und PPP-Rechnungen gegeben^[6, 7]: In der Tat ist die π -Bindungsordnung der Zentralbindung des Indigos **2** im Grundzustand wesentlich höher (HMO: 0.628, PPP: 0.688) als im ersten angeregten Zustand (HMO: 0.453, PPP: 0.494).



Eine experimentelle Prüfung stand noch aus; sie sollte Auskunft darüber geben, ob z. B. *N,N'*-Dimethylindigo **3** – wie Indigo **2**^[11–15] – planar ist oder verdrillt. Es wurde deshalb eine Röntgenstrukturanalyse von **3**^[16, 17] durchgeführt und zudem die Struktur mit dem π -SCF-Kraftfeldprogramm PIMM^[18, 19] berechnet. Außerdem wurde die Struktur von *N*-Methylisatin **4** im Kristall bestimmt^[20, 21], das als „Halbmolekül“ des *N,N'*-Dimethylindigos **3** angesehen werden kann; in **4** bleibt der induktive Effekt der Methylgruppe erhalten, aber es entfallen ihre sterischen Einflüsse.

Tabelle 1. Wellenlänge λ [nm] der längstweltigen Absorptionsbande von Indigo-Farbstoffen. Die in *n*-Hexan gemessenen Werte sind [3] entnommen, die anderen von uns gemessen.

	in Lösung				im Festkörper [KBr]
	<i>n</i> -Hexan	<i>p</i> -Xylol	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN
Indigo 2	597	598.5	604	596	654
<i>N</i> -Methylindigo	631.5	631	636.5	622	658
<i>N,N'</i> -Dimethylindigo 3	647	641	649	654.5	643
<i>N,N'</i> -Diethylindigo	683	–	–	653	–
<i>N,N'</i> -Diisopropylindigo	708	–	–	–	–

Die erste mit Mo_K-Strahlung vorgenommene Strukturbestimmung von **3** erbrachte zwar methodisch korrekte Ergebnisse^[17], diese entsprachen jedoch wegen des geringen Streuvermögens der – von einer Multidomänen-Textur freien – kleinen Kristalle noch nicht den Anforderungen. Wir haben deshalb die Struktur erneut unter Anwendung von Synchrotronstrahlung (Fünfkreisdiffraktometer im HASYLAB^[22]) bestimmt. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.2127 \text{ \AA}$ wurden an einem Kristall mit den Dimensionen $0.05 \times 0.08 \times 0.18 \text{ mm}^3$ insgesamt 2055 unabhängige Reflexe (davon 97% signifikant) gemessen. Die verfügbare Primärstrahlintensität war ca. 40mal höher als bei einer konventionellen Röntgenröhre. Mit diesen Daten bereitete die Verfeinerung keine Schwierigkeiten und führte zu einem *R*-Wert von 0.032 ($R_w = 0.027$). Die Standardabweichungen der Abstände der „schweren“ Atome betragen im Schnitt 0.003 \AA , die der C-H-Abstände 0.015 \AA (C-Ring-H). Die statistische Streuung der Einzelwerte liegt in der Größenordnung der experi-

mentellen Standardabweichungen. Über die Verfeinerung der Ortsparameter der Wasserstoffatome hinaus konnte eine sinnvolle Bestimmung ihrer anisotropen Temperaturfaktoren erzielt werden. Ihre physikalische Relevanz wird beim Vergleich der aromatisch gebundenen H-Atome mit denen der *N*-CH₃-Gruppe unmittelbar deutlich: Es ist klar zu erkennen, daß die *N*-CH₃-Gruppen nicht frei rotieren, sondern lediglich eine Torsionsschwingung mit allerdings relativ großer Amplitude vollführen (Abb. 1). Unseres Wissens wird damit die erste physikalisch sinnvolle Bestimmung von Wasserstoff-Schwingungsellipsoiden aus Röntgenbeugungsdaten mitgeteilt.

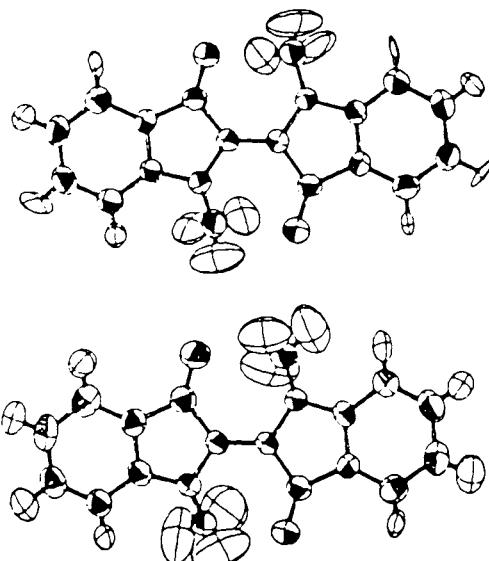


Abb. 1. Darstellung der Molekülgestalt und der Thermalschwingungen von **3** (oben: Molekül **I**, unten: Molekül **II**): Die großen Amplituden der Torsionsschwingungen der *N*-Methylgruppen sind deutlich zu erkennen.

Obwohl die beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von **3** kristallographisch voneinander unabhängig sind, ist ihre Molekülfest praktisch gleich. Sie sind *trans*-konfiguriert und haben bei C_2 -Symmetrie eine

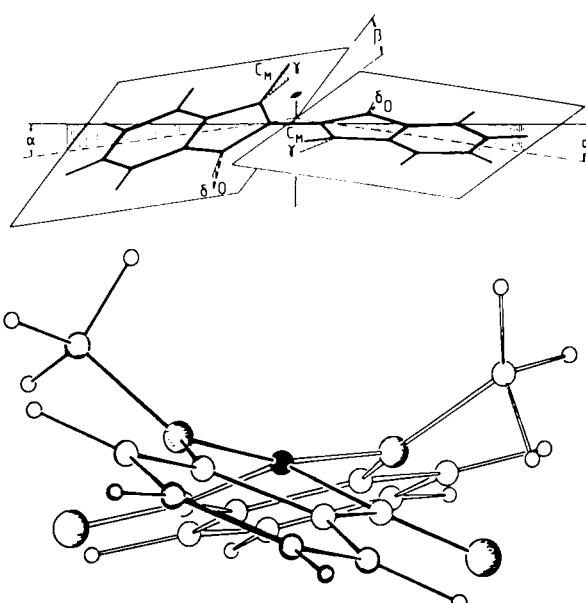


Abb. 2. Darstellung der Molekülgestalt von **3**: oben: schematisch; unten: mit Blickrichtung längs der zentralen C=C-Bindung.

Form, die sich am ehesten als „geknickter Propeller“ beschreiben läßt (Abb. 2): Die sechs Kohlenstoffatome jedes Benzolrings und alle sechs mit ihnen unmittelbar verbundene Atome sind innerhalb der Standardabweichungen exakt coplanar angeordnet; lediglich die C-Atome der Zentralbindung (C-2 und C-2') weichen von diesen Ebenen geringfügig (<0.1 Å) ab. Die beiden planaren Molekülhälften sind gegeneinander um $\beta = 26^\circ$ verdreht; zudem sind sie gegenüber der zentralen C-C-Bindung in gleicher Richtung im Mittel um $\alpha = 9.5^\circ$ abgeknickt. Die beiden C-Atome der Zentralbindung erhalten hierdurch eine schwach pyramidale Bindungsanordnung und erfahren eine Umhybridisierung von sp^2 in Richtung auf sp^3 . Dies äußert sich darin, daß die Länge der C=C-Bindung von **3** mit 1.376 Å den Wert des Indigos **2** (1.342 Å)^[15] und den Standardwert einer C=C-Bindung (1.337 Å) erheblich überschreitet (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich der gemittelten Atomabstände [Å] von **3** und **4** [a].

Bindung	N,N'-Dimethylindigo 3 Kristallstruktur-analyse PIMM-Rechnung [18, 19]	Standard-abstände [23]	N-Methylisatin 4 Kristallstruktur-analyse PIMM-Rechnung [18, 19]
C-C (Ring)	1.383(5)	1.401	1.395
C=C (zentral)	1.376(2)	1.379	1.337
C-N (Ring)	1.386	1.415	1.426
C-N (Methyl)	1.443	1.477	1.472
C-H (Ring)	0.97	1.079	1.084
C-H (Methyl)	0.93	1.079	1.091

[a] Die Bindungslängen [Å] von **3** sind durch Mittelung über die vier kristallographisch unabhängigen „Halbmoleküle“ gewonnen. [b] Dieser Wert entspricht der C2-O2-Bindungslänge von **4**.

Die beiden N-CH₃-Gruppen sind aus den Fünfringen herausgebogen; die N-CH₃-Knickwinkel γ betragen 14 und 19.5°. Analog, aber entgegengerichtet zur Abknickung der CH₃-Gruppen, sind auch die beiden Carbonyl-Sauerstoff-

atome im Mittel um $\delta = 4.5^\circ$ herausgebogen. Es fällt auf, daß die Atomabstände von **3** (Abb. 3 und Tabelle 2) systematisch kürzer sind als die mit dem Kraftfeld PIMM^[18, 19] berechneten und als die tabellierten Standardabstände^[23]; dies ist darin begründet, daß sämtliche Abstände nicht schwingungskorrigiert sind.

N-Methylisatin **4** (Tabelle 2)^[21] ist ebenso wie Isatin **5**^[24] völlig planar. Die C-C-Bindungen im Benzolring von **4** sind praktisch genauso lang wie die von **3**. Dagegen findet man im Fünfring Unterschiede; so besonders bei C2-C3 und C2-N, ferner in der N-CH₃- und der C=O-Bindung; sie sind durch die planare Struktur von **4**, wahrscheinlich auch durch die gegenüber der C=C-Bindung von **3** unterschiedliche Polarität der C2-O-Bindung von **4** zu erklären.

Die durch die Synchrotronstrahlung erzielte hohe Genauigkeit der Strukturbestimmung ermöglicht eine detaillierte Analyse des Einflusses der Stapelung der Moleküle im Gitter auf die Molekülstruktur von **3**. Die Molekülgestalt wird durch die intermolekularen Wechselwirkungen im Gitter nur unwesentlich beeinflußt. Dies folgt auch aus der Beobachtung, daß die IR-Spektren des Festkörpers und von Lösungen von **3** in unpolaren Lösungsmitteln einander sehr ähnlich sind und daß für die längstwellige Bande im sichtbaren Spektrum beim Übergang vom Festkörper zu unpolarer Lösung ein nur kleiner Frequenzsprung von 420 cm⁻¹ beobachtet wird. Es ist somit gerade die durch die sterische Hinderung bedingte tordierte Gestalt des freien Moleküls **3**, welche die komplizierte Gitterstruktur (Abb. 4) prägt. Zwar

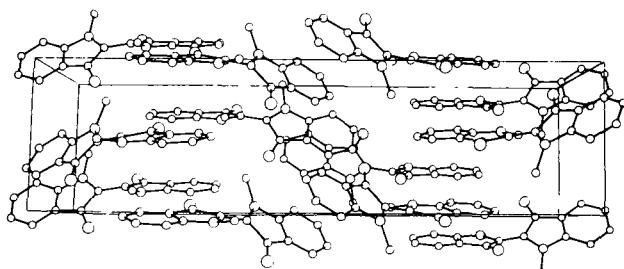


Abb. 4. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von **3**. Die Moleküle I stapeln sich längs der Kanten der Elementarzelle, die Moleküle II dazwischen.

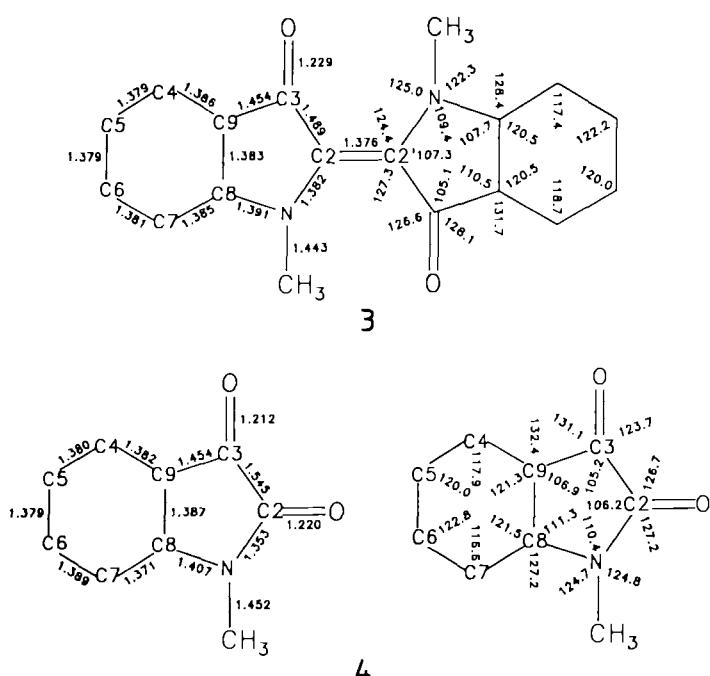


Abb. 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3** (oben) und **4** (unten). Die Werte von **3** entsprechen einer aus vier Halbmolekülen gemittelten Struktur.

wird auch hierin die größtmögliche Planarität der Packungsschichten angestrebt, wie sie in den Gittern der meisten planar strukturierten Indigo-Farbstoffe verwirklicht ist. Bei *N,N'*-Dimethylindigo ist dies wegen dessen sterisch bedingter Nicht-Planarität zwar nicht für das Gesamtmoletü, wohl aber für die gegeneinander geneigten Stapelsystemen beteiligt. Anders als etwa beim Biphenyl, das im Dampf^[25] stark tordiert, im Kristall aber planar ist^[26], genügt bei **3** die Gitterenergie nicht, um gegen die starke intramolekulare sterische Hinderung eine planare Gestalt zu erzwingen. Es kann hier nach als sicher gelten, daß **3** auch in Lösung die gleiche tordierte Gestalt hat wie im Kristall.

Die Kristallstruktur von **3** ist gekennzeichnet durch eine große Elementarzelle ($V = 2806 \text{ Å}^3$; Indigo **2**: $V = 580.5 \text{ Å}^3$ ^[15]) und durch unterschiedliche Stapelungen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle I und II. Sie bilden jeweils getrennte Schichten; dies äußert sich bei den – längs der Kanten der Elementarzelle angeordneten – Molekülen I (gegenüber II) in einer etwas stärkeren Verdrillung und einer geringeren Aplanarität der N-CH₃-Gruppen sowie in einem unruhigeren Schwingungsverhalten.

Das *N,N'*-Dimethylindigo-Molekül **3** ist also in recht komplizierter Weise deformiert; die Bathochromie von **3** und seiner Alkylhomologen^[3] gegenüber Indigo **2** ist folglich in der Tat im Sinne von *E. Heilbronner* und *R. Gerdil*^[10] durch die sterische Wechselwirkung der C=O- mit den N-CH₃-Gruppen bedingt. Dies wird durch PPP-CI-Rechnungen^[27] bestätigt, die wir unternommen haben um den Einfluß der Torsion der zentralen C=C-Bindung und den der Pyramidalisierung an den N- und CO-Gruppen auf die Anregungsenergie $\Delta E(S_0-S_1)$ und die Oszillatorenstärke der längstwelligen Absorptionsbande von **1** getrennt zu erfassen. Wie die Daten der Tabelle 3 zeigen, bewirkt jede dieser Moleküldeformationen eine etwa gleich große Bathochromie, und die Effekte sind additiv.

Tabelle 3. Einfluß der Moleküldeformation auf die Lichtabsorption von **1** nach PPP-Rechnungen.

Molekülgestalt	Anregungsenergie $\Delta E(S_0-S_1)$ [nm]	Oszillatorenstärke [cm ⁻¹]	lg ε
planar	529.5	18886	0.701
Zentrale Torsion 26°	541.4	18470	0.723
N- und CO-Pyramidalisierung	540.1	18515	0.619
Zentrale Torsion 26° und N/CO-Pyramidalisierung	550.1	18178	0.644
			4.35
			4.36
			4.29
			4.31

Nach der Theorie der Deformation von C=C-Bindungen^[28–33] ist mit deren Torsion zwangsläufig eine Pyramidalisierung ihrer beiden C-Atome verbunden, die zu einem lokalen Anwachsen der Elektronendichte und zu einer Abnahme der C=C-π-Bindungsordnung führt. Die in der Strukturanalyse von **3** gefundene C=C-Pyramidalisierung ($\alpha = 9.5^\circ$) und die analoge Deformation der N-CH₃-Gruppen ($\gamma = 14$ und 19.5°) macht die gegenüber dem planaren Indigo **2** erhöhte Reaktivität des *N,N'*-Dimethylindigos **3** verständlich:

1. Beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht wandelt sich **3** – anders als Indigo **2** – in seine *cis*-Form um^[5, 34–36]; diese geht in einer Dunkelreaktion unverzüglich wieder in das *trans*-Isomer über. Im Vergleich zu planaren photoisomerisierbaren Indigoiden wie z. B. Thioindigo^[34, 35] werden bei **3** beide Prozesse durch die sterisch bedingte Torsion des Moleküls wesentlich erleichtert. Da bei der Photoisomerisierung von **3** im Gegensatz zu anderen Indigo-Farbstoffen kein kurzelbiges Tripletzwischenprodukt beobachtet wurde, dürfte die *trans-cis*-Umlagerung bei **3** über einen Singulett-Mechanismus ablaufen^[37, 38].

2. Die hohe Elektronendichte an den zentralen C-Atomen von **3** bewirkt, daß **3** in Lösung leicht oxidiert wird^[39]. Offenbar geschieht dies durch eine [2 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff unter Bildung eines Dioxetans, denn wir fanden, daß unter Spaltung der C=C-Bindung letztlich *N*-Methyliosatin **4** entsteht.

3. Infolge der Pyramidalisierung der N-Atome ist *N,N'*-Dimethylindigo **3** basischer als der planare Indigo **2**. Dies erklärt, daß **3**, nicht aber **2** mit Mineralsäuren lösliche Salz bildet^[5, 33].

4. Die tordierte Struktur von **3** bedingt (wie auch die fehlende Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken), daß **3** einen viel niedrigeren Schmelzpunkt (182 °C) und eine geringere Dichte (1.31 g cm⁻³) aufweist als Indigo **2** (392 °C bzw. 1.518 g cm⁻³). Sie ist ferner dafür verantwortlich, daß **3** im Gegensatz zu planaren Indigo-Farbstoffen sogar in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich ist und daß **3** – im

Gegensatz zum planaren Thioindigo – die Affinität zur Baumwollfaser abgeht.

Eingegangen am 7. März 1991 [Z 4477]

- [1] L. Ettinger, P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 2074.
- [2] E. B. Knott, *J. Soc. Dyers Colour.* 67 (1951) 302.
- [3] K. J. Braakmann, *Dissertation*, Universität Amsterdam 1943.
- [4] Auch die UV-Banden von **3** sind gegenüber denen von **2** in unterschiedlichem Ausmaß langwellig verschoben.
- [5] J. Weinstein, G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4007.
- [6] M. Klessinger, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1959.
- [7] W. Lütke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* 97 (1964) 2352.
- [8] Für diese Deutung spricht auch, daß die Gruppenelektronegativitäten unterschiedlich voluminöser Alkylgruppen praktisch gleich sind. J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7271.
- [9] K. J. Brunings, A. H. Corvin, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 593.
- [10] E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 1966.
- [11] A. Reis, W. Schneider, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* 68 (1928) 543.
- [12] H. von Eller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 106 (1955) 1444.
- [13] E. A. Gribowa, *Kristallografiya* 1 (1956) 53.
- [14] G. Miehe, V. Kupecik, P. Süsse, *Z. Kristallogr.* 149 (1979) 149.
- [15] P. Süsse, M. Steins, V. Kupecik, *Z. Kristallogr.* 184 (1988) 269.
- [16] Darstellung von **3** nach: P. Friedländer, L. Ettinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 2074.
- [17] Kristallstrukturbestimmung von **3**: Raumgruppe $P2_1/c$ (nadelige Kristalle entlang c), $a = 13.99$, $b = 27.54$, $c = 7.35$ Å, $\beta = 97.75^\circ$; $V = 2806$ Å³, $\rho = 1.31$ g cm⁻³. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle $C_{18}H_{14}N_2O_2$ ($Z = 8$). Zusätzliche Informationen über die wahrscheinliche Molekülform und einen aus der Patterson-Funktion erkennbaren Stapelungsvektor erbrachten normierte Strukturfaktoren, die mit MULTAN 77 zum Erfolg führten (Mo_K , 2624 unabhängige Reflexe, davon 1774 signifikant beobachtete, $R_w = 0.064$). Siehe auch [21].
- [18] H. J. Lindner, *Tetrahedron* 30 (1974) 1127.
- [19] H. Beck, *Staatsexamensarbeit*, Universität Göttingen 1985.
- [20] Darstellung von **4** nach: G. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 1291.
- [21] Strukturbestimmung von **4**: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.327(1)$, $b = 10.802(2)$, $c = 17.609(3)$ Å, $\beta = 103.26(1)^\circ$, $V = 1542$ Å³, $Z = 8$; Kristalldimensionen: $0.2 \times 0.3 \times 0.7$ mm³; 4868 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\max} = 50^\circ$ (Mo_K), 1690 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (223 Parameter) verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert. H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert. $R = 0.081$ ($R_w = 0.068$, $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0004 \times F^2$) [17]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [22] V. Kupecik, M. Wendschuh-Josties, A. Wolf, R. Wulf, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* 246 (1986) 624.
- [23] Entnommen aus: *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1969.
- [24] G. H. Goldschmidt, F. J. Llewellyn, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 291.
- [25] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholz, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* 128 (1985) 59.
- [26] G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 1586.
- [27] Die CI-Rechnungen berücksichtigen die 45 energetisch niedrigsten, einfach angeregten Konfigurationen. Die Abweichungen des Moleküls von der Planarität wurde durch die Winkelabhängigkeit der β -Integrale der betreffenden Bindungen mit $\beta(0) = \beta(0)\cos\theta$ erfaßt.
- [28] O. Ermer: *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, W.-Baur-Verlag, München 1981, S. 62 ff.
- [29] W. L. Mock, *Tetrahedron Lett.* 1972, 475.
- [30] L. Radom, J. A. Pople, W. L. Mock, *Tetrahedron Lett.* 1972, 479.
- [31] K. N. Houk, W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π-Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983, S. 1 ff.
- [32] N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2436.
- [33] R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 243.
- [34] R. Pummerer, G. Marondel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 602 (1957) 228; *Chem. Ber.* 93 (1960) 2384.
- [35] G. M. Wyman, A. Zenhäusern, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 326.
- [36] C. R. Giuliano, L. D. Hess, J. D. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 587.
- [37] D. Schulte-Frohlinde, H. Hermann, G. M. Wyman, *Z. Phys. Chem. N. F.* 101 (1976) 115.
- [38] H. Görner, J. Pouliquen, J. Kossanyi, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 708.
- [39] G. A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3851.