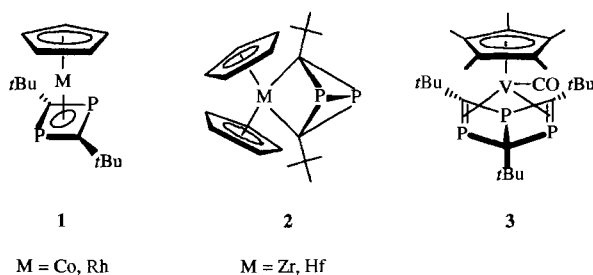


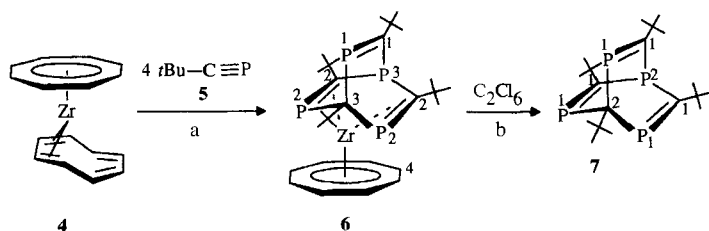
# 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen, ein neues cyclisches Tetramer der Phosphaalkine\*\*

Paul Binger\*, Gerald Glaser, Barbara Gabor und Richard Mynott

Die Chemie der Phosphaalkine ( $\text{RC}\equiv\text{P}$ ) hat wesentliche Impulse durch die Verwendung von Übergangsmetalltemplaten in Cyclooligomerisierungen erhalten<sup>[1]</sup>. Wichtige Stationen auf diesem sich noch immer stürmisch entwickelnden Gebiet ist die Cyclodimerisierung von *tert*-Butylphosphaacetylen **5** zu den  $\eta^4$ -1,3-Diphosphacyclobutadienkomplexen von Cobalt<sup>[2]</sup> und Rhodium, **1**<sup>[3]</sup>, die unerwartete Bildung der tricyclischen Zirkonium- und Hafniumkomplexe **2** aus **5**<sup>[4]</sup> sowie die Cyclotrimerisierung von **5** zum 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzolkomplex **3** mit Vanadium als Zentralatom<sup>[5]</sup>.



Von diesen Metallkomplexen mit heterocyclischen Liganden haben sich bisher nur die Zirkonium- und Hafniumverbindungen **2** als ergiebige Quellen zur Synthese neuartiger Phosphaheterocyclen erwiesen<sup>[4b, 6]</sup>, wobei besonders die Synthese des symmetrischen Tetraphosphacubans aus **2** bemerkenswert ist<sup>[7]</sup>. Wir berichten hier erstmals über die erfolgreiche Cyclotetramerisierung des Phosphaalkins **5** am Bis(cyclooctatetraen)-Zirkoniumkomplex **4** zum  $\eta^4$ -1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen-Zirkoniumkomplex **6**, aus dem mit Hilfe von Hexachlorethan das 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen-derivat **7** als neues, cyclisches Tetramer des Phosphaalkins **5** freigesetzt werden kann (Schema 1).



Schema 1. a: Toluol, 2 d, 70 °C,  $-\text{cot}$ ; b: Pentan, 12 h,  $-78 \rightarrow 20$  °C,  $-\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $-\text{[(cot)ZrCl}_2\text{]}$ .

Der Zirkoniumkomplex **6** wird nach längerem Erhitzen von **4**<sup>[8]</sup> und *tert*-Butylphosphaacetylen **5** im Überschuß auf 70 °C in 81 % Ausbeute erhalten. Er fällt als dunkelgrüner, mikrokristal-

liner Feststoff an. Das Züchten geeigneter Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse steht noch aus, jedoch kann die Struktur von **6** durch spektroskopische Methoden (Massenspektrometrie,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie) zweifelsfrei ermittelt werden.

Das Massenspektrum von **6** zeigt das Molekülion bei  $m/z$  594 an; als Basision wird ein Peak bei  $m/z$  400, ein Tetramer von **5**, gefunden (Tabelle 1). Dies ist als erster Hinweis zu werten, daß

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6** und **7** [a, b].

**6**:  $^1\text{H}$ -NMR [c]:  $\delta$  = 1.08 (s, 18 H, *t*Bu an C-2), 1.23 (s, 9 H, *t*Bu an C-3) 1.29 (s, 9 H, *t*Bu an C-1), 6.89 (s, 8 H, cot);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 37.72 ( $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 84.0,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 69.6,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 2.6 Hz, C-3), 37.70 ( $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 21.0,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 12.4,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 2.8 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-3), 31.3 ( $J_{\text{C},\text{H}}$  = 125,  $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 12.0,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 6.9 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-3), 76.7 (X-Teil eines ABMX-Spinsystems [d];  $J_{\text{P}1\text{A},\text{C}1}$  = 97.0,  $J_{\text{P}1\text{B},\text{C}1}$  = 3.7,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 42.8 Hz, C-2), 38.0 ( $J_{\text{C},\text{P}2\text{A}}$  +  $J_{\text{C},\text{P}2\text{B}}$  = 22.4,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 14.3 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-2), 35.9 ( $J_{\text{C},\text{H}}$  = 125,  $J_{\text{C},\text{P}2\text{A}}$  +  $J_{\text{C},\text{P}2\text{B}}$  = 10.0,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 10.1 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-2), 219.8 ( $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 97.6,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 5.6,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 58.6 Hz, C-1), 43.6 ( $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 25.2,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 22.7 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-1), 35.7 ( $J_{\text{C},\text{H}}$  = 125,  $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 14.8,  $J_{\text{C},\text{P}3}$  = 9.1 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-1), 97.2 ( $J_{\text{C},\text{H}}$  = 168 Hz, C-4);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 285.3 ( $J_{\text{P}1,\text{P}2}$  = 8.8,  $J_{\text{P}1,\text{P}3}$  = 7.8 Hz, P-1), -113.4 ( $J_{\text{P}1,\text{P}2}$  = 8.8,  $J_{\text{P}2,\text{P}3}$  = 16.0 Hz, P-2), -137.6 ( $J_{\text{P}1,\text{P}3}$  = 7.8,  $J_{\text{P}2,\text{P}3}$  = 16.0 Hz, P-3); MS (70 eV):  $m/z$  [%]: 594 ( $M^+$ ) [16], 537 ( $M^+ - t\text{Bu}$ ) [19], 463 ( $M^+ - t\text{BuC}\equiv\text{P} - \text{P}$ ) [16], 425 ( $M^+ - t\text{BuC}\equiv\text{P} - t\text{BuC}$ ) [21], 400 ( $M^+ - \text{cotZr}$ ) [100], 300 ( $(t\text{BuC}\equiv\text{P})_4^+$ ) [10], 262 ( $(t\text{BuC}\equiv\text{P})_4^+ - t\text{Bu}_2\text{C}_2$ ) [92], 169 [83]

**7**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 2.01 (s, 9 H, *t*Bu), 1.52 (s, 27 H, *t*Bu);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 229.6 (X-Teil eines AB<sub>2</sub>MX-Spinsystems [d];  $J_{\text{C},\text{P}1\text{A}}$  =  $\pm$  55.9,  $J_{\text{C},\text{P}1\text{B}}$  =  $\pm$  4.9,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 46.2 Hz, C-1), 43.7 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-1), 32.7 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-1), 102.7 (dq,  $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 70.8,  $J_{\text{C},\text{P}2}$  = 7.5 Hz, C-2), 38.0 (q,  $J_{\text{C},\text{P}1}$  = 16.1 Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-2), 32.7 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  an C-2);  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 324.1 (d,  $J_{\text{P},\text{P}1}$  = 13.0 Hz), -87.0 (q,  $J_{\text{P},\text{P}2}$  = 13.0 Hz); MS (70 eV):  $m/z$  [%]: 400 ( $M^+$ ) [41], 300 ( $M - \text{P} = \text{C}t\text{Bu}$ )<sup>+</sup> [6], 262 ( $M - \text{C}_2t\text{Bu}_2$ )<sup>+</sup> [100], 200 ( $\text{P}_2\text{C}_2t\text{Bu}_2$ )<sup>+</sup> [14], 169 [73]

[a] 300 MHz- $^1\text{H}$ -(TMS), 75.5 MHz- $^{13}\text{C}$ -(TMS), 121.5 MHz- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), **6** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , **7** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gemessen; MS: Varian-CH5. [b] Zur Numerierung der C- und P-Atome siehe Strukturformeln von **6** und **7**. [c] Zuordnung durch  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelation. [d] Aus Simulation der Multipletts. Die chemischen Verschiebungen von A, B sind aufgrund des  $^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekts unterschiedlich.

in Komplex **6** ein Tetramer von **5** gebunden ist, das als stabile Verbindung aus **6** abgespalten werden kann. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **6** findet man für die vier Phosphoratome drei Signalgruppen bei  $\delta$  = 285.3, -113.4 und -137.6 im Verhältnis 1:2:1, die den Phosphoratomen 1, 2 und 3 zugeordnet werden (Atomnumerierung siehe Strukturbild von **6**). Aufgrund sehr ähnlicher Kopplungskonstanten ( $J_{\text{P}1,\text{P}2}$  = 8.8,  $J_{\text{P}1,\text{P}3}$  = 7.8 Hz) erscheint das Signal für das P1-Atom als Pseudoquartett, während für den P2-Kern ein Doppeldublett ( $J_{\text{P}2,\text{P}3}$  = 16 Hz) und für das P3-Atom ein Triplet von Dubletts gefunden wird.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** weist, wie erwartet, drei Singulets im erwarteten Bereich im Verhältnis 2:1:1 für die vier *tert*-Butylgruppen auf; die Protonen des  $\eta^8$ -gebundenen Cyclooctatetraenliganden (cot) sind dem Singulett bei  $\delta$  = 6.89 zuzuordnen. Vervollständigt wird die Strukturbestimmung des  $\eta^4$ -gebundenen 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelens in Komplex **6** durch dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die vier Kohlenstoffatome des Bicyclus C1–C3 ergeben drei Signalgruppen. Das  $\text{sp}^3$ -C-Atom C3 tritt mit  $\delta$  = 37.72 bei höchstem Feld in Resonanz. Die Kopplungskonstanten zu den vier P-Atomen betragen:  $J_{\text{C}3,\text{P}1}$  = 84 Hz (d),  $J_{\text{C}3,\text{P}2}$  = 69.6 Hz (t) und  $J_{\text{C}3,\text{P}3}$  = 2.6 Hz (d). Die größte Tieffeldverschiebung zu  $\delta$  = 219.8 wird erwartungsgemäß für C1 der unkomplexierten P=C-Bindung gefunden; das Signal wird zu einem Dublett von Dubletts von Triplets aufgespalten (siehe Tabelle 1). Die C-Atome C2 der beiden  $\pi$ -koordinierten P=C-Bindungen ergeben ein Multiplett bei  $\delta$  = 76.7, das dem X-Teil eines ABMX-Spektrums (A, B, M =  $^{31}\text{P}$ ; X =  $^{13}\text{C}$ ;  $J_{\text{P}1,\text{C}2}$  nicht nachweisbar) entspricht. Eine Spektrensimulation

[\*] Prof. Dr. P. Binger, Dr. G. Glaser, B. Gabor, Dr. R. Mynott  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/3062980

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg: Phosphor als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen) gefördert.

des Multipletts liefert für  $J_{(P2, P2')}$  einen Wert von 56.8 Hz ( $J_{(C, P)}$  siehe Tabelle 1). Die große Hochfeldverschiebung gegenüber den P=C-Signalen im freien Tetraphosphabarrelen spricht für eine starke Wechselwirkung mit dem Zirconiumatom.

Von Komplex **6** kann man das  $\eta^4$ -gebundene Tetraphosphabarrelen problemlos mit Hilfe von Hexachlorethan ablösen. Nach 12 Stunden Rühren bei 20 °C wird **7** als gelbe, mikrokristalline Verbindung in 88% Ausbeute erhalten. **7** ist oxidationsempfindlich, jedoch thermisch überraschend stabil; z.B. sublimiert es im Vakuum oberhalb ca. 250 °C unzersetzt. Da sich keine geeigneten Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse bilden, wurde die Struktur von **7** spektrometrisch ermittelt. Sowohl die korrekte Elementaranalyse als auch die massenspektrometrisch bestimmte Molekülmasse  $M = 400$  belegen, daß **7** ein Tetramer von **5** ist. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls weist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur zwei Signalgruppen für die vier P-Atome im Intensitätsverhältnis 3:1 auf. Das Dublett bei  $\delta = 324.1$  ( $J_{(P, P)} = 13.0$  Hz) ist den drei äquivalenten Phosphoratomen der P=C-Bindungen zuzuordnen, während das Quartett bei  $\delta = -87.0$  zum dreifach koordinierten P2-Atom gehört (siehe Tabelle 1). Beide Signale liegen in den erwarteten Bereichen. Einfach und linienarm ist auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7**; es besteht aus zwei Singulets bei  $\delta = 1.52$  und 2.01 im Verhältnis 3:1 für die zwei unterschiedlichen, an C1 und C2 gebundenen *tert*-Butylgruppen (Atomnumerierung siehe Strukturformel von **7**). In Übereinstimmung mit unserer Strukturvorstellung beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **7** nur

zwei Signale für die vier Kohlenstoffatome des Bicyclus. Sie befinden sich bei  $\delta = 229.6$  als Multiplett für die drei  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome C1 und bei  $\delta = 102.7$  ( $J_{(C, P1)} = 70.8$ ,  $J_{(C, P2)} = 7.5$  Hz) als Quartett von Dubletts für das  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatom C2. Das Multiplett für C1 läßt sich als X-Teil eines  $\text{AB}_2\text{MX}$ -Spinsystems analysieren (A, B, M =  $^{31}\text{P}$ ; X =  $^{13}\text{C}$ ), das ebenfalls simuliert wurde. Die chemischen Verschiebungen der *tert*-Butylgruppen (siehe Tabelle 1) bedürfen keiner weiteren Erklärung. Somit ist die Struktur von **7** mit der von 1,3,5,7-Tetraphosphabarrelen (1,3,5,7-Tetraphosphabicyclo[2.2.2]octatrien) identisch.

Mit der Synthese des Tetraphosphabarrelenkomplexes **6** ist es erstmals gelungen vier Phosphaalkineinheiten an einem Metallkomplex zu cyclotetramersieren. Die bisher bekannten Cyclotetramere von Phosphaalkinen, z.B. Tetraphosphacuban<sup>[7]</sup> oder Tetraphosphatricyclooctadien<sup>[9]</sup>, wurden durch Cycloadditionen von 1,3- bzw. 1,2-Diphospheten gewonnen, die ihrerseits aus den entsprechenden Metallkomplexen mit dimeren Phosphaalkinen, z.B. aus **2**, freigesetzt wurden. Es ist bemerkenswert, daß diese Cyclotetramerisierungen von **5** so einheitlich verläuft. Vergleichbare Cyclotetramerisierungen von Alkinen an Übergangsmetallverbindungen zu Barrelen sind nicht bekannt, wohl aber die an bestimmten Metallkomplexen katalytisch verlaufenden Cyclotetramerisierungen von Alkinen zu Cyclooctatetraenen<sup>[10]</sup>.

Die Frage nach dem Verlauf dieser ungewöhnlichen Cyclotetramerisierung von **5** kann nicht endgültig beantwortet werden. Plausibel erscheint ein schrittweiser Verlauf mit einer oxidativen Kupplung zweier Phosphaalkine zum 2-Zircona-1,4-diphosphacyclopentadien **A** als Startreaktion, der sich eine 1,2-Addition von **5** zu **C** oder eine [4+2]-Cycloaddition von **5** an **A** anschließt. **6** würde dann aus **B** nach 1,2-Addition des vierten Moleküls **5** über **D** durch reduktive Eliminierung entstehen oder über den 1,3,5-Triphosphabenzolkomplex **E** durch [4+2]-Cycloaddition mit **5** gebildet werden.

#### Arbeitsvorschriften

**6:** Eine Lösung von 0.92 g (3.1 mmol) **4** und 1.3 g (13 mmol) **5** in 60 mL Toluol wird 2 d auf 70 °C erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von dunkelviolett nach dunkelgrün verändert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 40 mL Ether aufgenommen, durch Filtration über D3-Fritte von geringen Mengen Feststoff abfiltriert und die klare Lösung bei -78 °C kaltgestellt. Nach 2 d kann **6** als mikrokristalliner, dunkelgrüner Feststoff abfiltriert werden. Ausbeute: 1.50 g (81%); Schmp. 175 °C (Zers.).

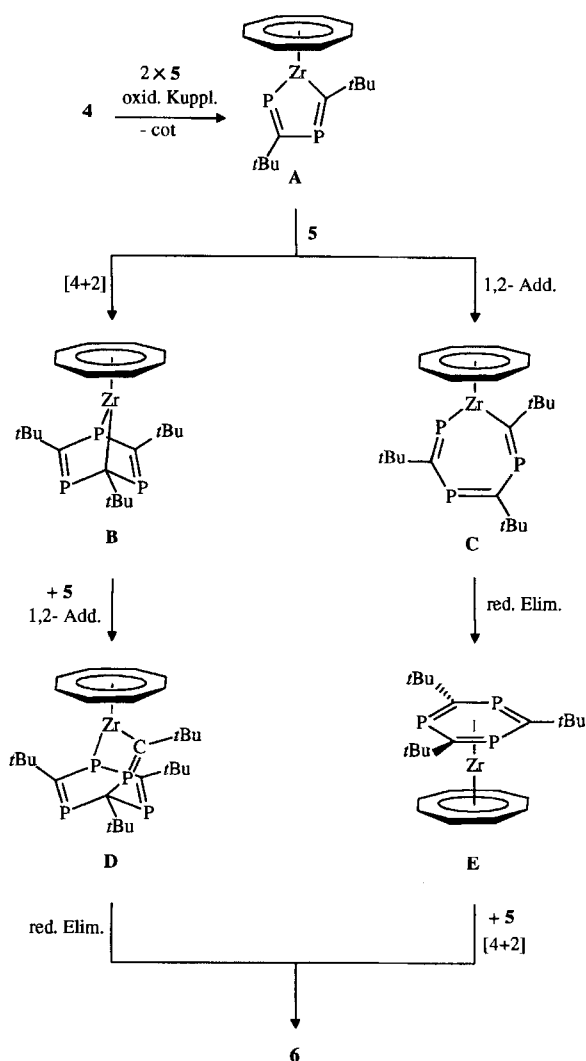
**7** aus **6:** Zu einer Suspension von 1.0 g (1.68 mmol) **6** in 50 mL Pentan wird bei -78 °C 0.47 g (2 mmol) Hexachlorethan gegeben. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und rührt bei dieser Temperatur noch 12 h. Anschließend wird unlösliches [(cot)TiCl<sub>2</sub>] und überschüssiges Cl<sub>6</sub>C<sub>2</sub> abfiltriert und vom Filtrat Pentan bei 0.5 mbar abgezogen. Der zurückbleibende gelb-rötliche Feststoff wird in 5 mL Et<sub>2</sub>O gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach 3 d filtriert man vom mikrokristallinen, gelben Niederschlag ab und trocknet diesen bei 10<sup>-3</sup> mbar; Ausbeute 538 mg (88%) **7**; Schmp. 93 °C.

Eingegangen am 25. August 1994 [Z 7265]

**Stichworte:** Cyclisierungen · Oligomerisierungen · Phosphaalkine · Tetraphosphabarrelen · Zirconiumverbindungen

[1] Übersichtsartikel: a) J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327–1362; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508; c) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. I. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111; d) M. Regitz in *Organic Synthesis via Organometallics* (OSM 4, Aachen) (Hrsg.: D. Enders, H.-J. Gais, W. Keim), Vieweg, Wiesbaden, **1993**, S. 93–113; e) aktuelle Veröffentlichung: V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2284–2286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2202–2204.

[2] a) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 645–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644–645; b) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637–645.

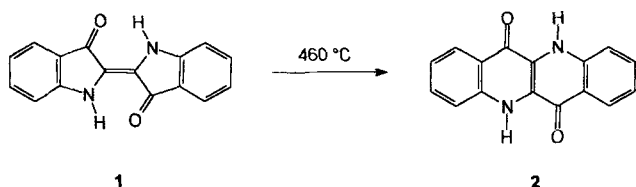


- [3] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738; b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158–1160.
- [4] a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765; b) S. Barth, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1993**.
- [5] R. Milczarek, W. Rüssler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908–909.
- [6] P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207–210.
- [7] T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 761–762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 758–759.
- [8] H.-J. Kablitz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 241–271.
- [9] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträsser, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [10] a) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1–92; b) Übersichtsartikel: N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119.

## Thermische Isomerisierung von Indigo

Günter Haucke\* und Gerhard Graneß

Indigo zeigt im Unterschied beispielsweise zu Thioindigo weder thermisch noch photochemisch eine *trans-cis*-Isomerisierung<sup>[1]</sup>. Bei der trockenen Destillation von Indigo entsteht Anilin<sup>[2]</sup> und bei Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff in Lösung Isatin<sup>[3]</sup>. Erhitzt man Indigo **1** aber unter Vakuum in der Dampfphase auf ca. 450 °C, so isomerisiert es in einer überraschend glatten Reaktion zum Dibenzonaphthylidindion **2**.



Die UV/Vis-Reaktionsspektren dieser Isomerisierung zeigt Abbildung 1. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes demonstriert die weitgehende Einheitlichkeit dieser Reaktion (Ausbeute etwa 80 %; neben einem Verkohlungsrückstand ist als weiteres Produkt nur Anilin nachzuweisen). **2** wurde erstmals 1934 in einer relativ komplizierten Mehrstufenreaktion synthetisiert<sup>[4]</sup>. Es ist thermisch außerordentlich stabil und läßt sich ohne Zersetzung bei ca. 1000 °C sublimieren.

Zum besseren Verständnis der Struktur und der spektroskopischen Eigenschaften der beiden Isomere sowie des Reaktionsverlaufes wurden quantenchemische Rechnungen mit dem MNDO-PM3-Verfahren<sup>[5]</sup> durchgeführt. Sowohl für **1** als auch für **2** wurde eine nichtplanare Struktur (Pyramidalisierung am N-Atom) berechnet. Die Energiedifferenz zu einer planaren Struktur beträgt nach den Rechnungen bei **1** 13,4 kJ mol<sup>-1</sup>, bei **2** 2,3 kJ mol<sup>-1</sup>. Im elektronisch angeregten S<sub>1</sub>-Zustand ergibt sich dagegen für beide Moleküle eine fast planare Struktur.

[\*] Doz. Dr. G. Haucke, Dr. G. Graneß  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Philosophenweg 14, D-07743 Jena  
Telefax: Int. + 3641/632203

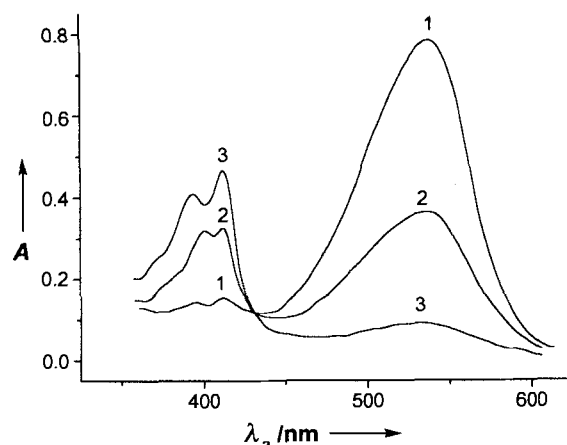


Abb. 1. Reaktionsspektren der Indigo-Isomerisierung in der Gasphase (1: 430 °C, Indigo vollständig verdampft; 2: 480 °C, ca. 5 min nach 1; 3: 500 °C, ca. 10 min nach 1).

Die freie Reaktionsenthalpie bei 460 °C wurde zu  $\Delta G_R = -62.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet.

Zur Klärung des Mechanismus der Isomerisierung wurden Sattelpunkt-Berechnungen durchgeführt. Dabei wurde für den Übergangszustand eine Struktur gefunden, die in Abbildung 2

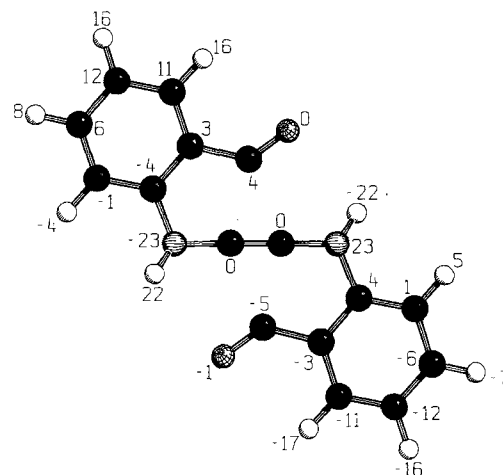


Abb. 2. Struktur des Sattelpunktes der Indigo-Isomerisierung (PM3-Rechnung); die zentrale C-C-Bindung liegt in der Papierebene; die Zahlen geben die Abweichungen senkrecht zur Papierebene in pm an.

wiedergegeben ist. Den Mechanismus der Isomerisierung kann man sich danach folgendermaßen vorstellen: Die Bindung zwischen dem C-Atom der Carbonylgruppe und der zentralen C=C-Einheit wird gespalten (schwächste Bindung in **1**). Unter Linearisierung der beiden N=C-Einheiten wird aus der zen-

