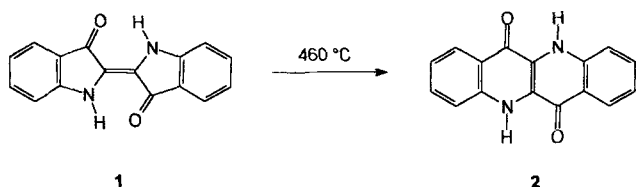


- [3] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737–738; b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1158–1160.
- [4] a) P. Binger, B. Biedenbach, 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 Dibenzonaphthylindindion **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

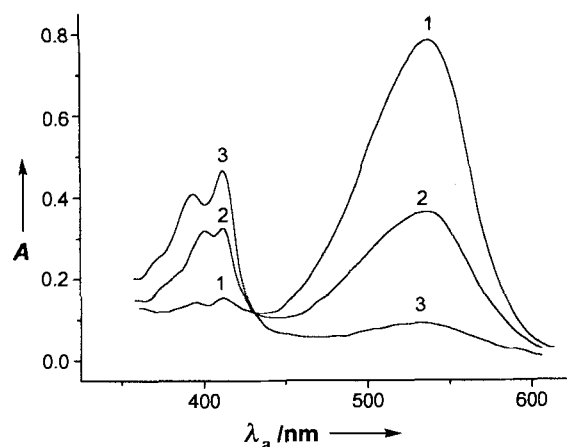


Abb. 1. Reaktionsspektren der Indigo-Isomerisierung in der Gasphase (1: 430 °C, Indigo vollständig verdampft; 2: 480 °C, ca. 5 min nach 1; 3: 500 °C, ca. 10 min nach 1).

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

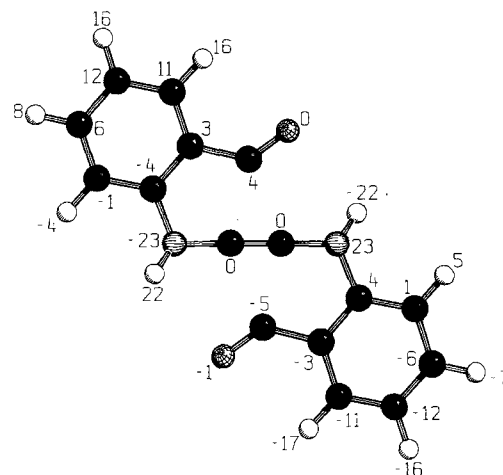
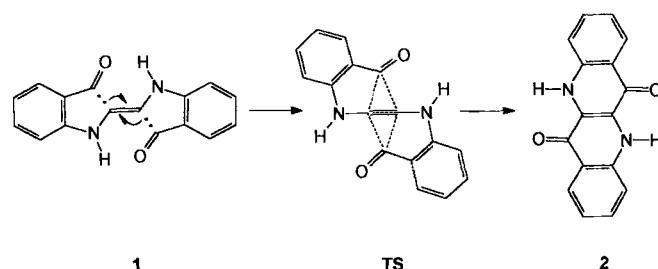


Abb. 2. Struktur des Sattelpunktes der Indigo-Isomerisierung (PM3-Rechnung); die zentrale C-C-Bindung liegt in der Papierebene; die Zahlen geben die Abweichungen senkrecht zur Papierebene in pm an.

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-



Linearisierung der beiden N-C=C-Einheiten wird aus der zentralen C-C-Doppel- eine C-C-Dreifachbindung. Die Struktur des Indigomoleküls ändert sich dabei so, daß der Abstand der C-Atome der beiden Carbonylgruppen zu den beiden C-Atomen der zentralen C-C-Dreifachbindung etwa gleich ist. Die Ringverknüpfung kann dann in diesem Übergangszustand **TS** sowohl zu **2** als auch zurück zu **1** führen.

Nimmt man Orbitalsymmetriebetrachtungen zu Hilfe, so kann man diesen Prozeß auch als dyotrope Umlagerung (intramolekulare symmetrische Wanderung zweier  $\sigma$ -Bindungen) betrachten<sup>[6]</sup>. Ein solcher  $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß ist symmetrieverboten. Durch Einbeziehung des  $\pi$ -Elektronensystems von **1** in den viergliedrigen Übergangszustand könnte das Symmetrieverbot aber gelockert werden. Der sehr hohe Wert der Aktivierungsenergie ( $610 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) für den berechneten Übergangszustand **TS** spricht aber eher dafür, daß ein stufenweiser Prozeß vorliegt. Eine analoge Isomerisierung konnte auch bei 5,5'-Dibromindigo, 4,5,4',5'-Tetra- und 5,7,5',7'-Tetrabromindigo beobachtet werden. Thioindigo und Thionaphthenindolindigo(2,2') zeigen keine Isomerisierung. Beim Erhitzen von **1** in einem Lösungsmittel tritt praktisch keine Isomerisierung auf (in DMSO konnten lediglich Spuren von **2** anhand der sehr intensiven Fluoreszenz von **2** nachgewiesen werden).

Die spektroskopischen Eigenschaften (UV/Vis-Absorption und Fluoreszenz) von **1** sind vielfach untersucht und diskutiert worden<sup>[7]</sup> und auch auf die Unterschiede im Absorptionsverhalten von **1** und **2** wird eingegangen<sup>[8]</sup>. Ein Vergleich der Absorption und Fluoreszenz von **1** und **2** könnte zu einem tieferen Verständnis des Chromophorsystems indigoider Farbstoffe führen.

In Tabelle 1 sind experimentelle Absorptions- und Fluoreszenzdaten zusammen mit quantenchemisch berechneten Werten der beiden Strukturisomere gegenübergestellt. Die auffälligsten

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete spektroskopische Daten von **1** und **2** ( $\lambda_a$ : Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande,  $\lambda_f$ : Maximum der Fluoreszenzbande,  $\Phi_f$ : Fluoreszenzquantenausbeute, DMSO: Dimethylsulfoxid, TCE: 1,1,2,2-Tetrachlorethan).

Verb.	Medium	$\lambda_a/\text{nm}$	$\lambda_f/\text{nm}$	$\Phi_f$
<b>1</b>	gasförmig, 385 °C	539	564	<0.01
	Benzol	598	632	0.0016
	Acetonitril	596	642	0.00096
	DMSO	619	666	0.0011
	TCE	605	653	0.0018
	berechnet	422	502	
<b>2</b>	gasförmig, 460 °C	412	440 [a]	$\approx 0.1$
	Benzol	437	445	0.64
	Acetonitril	437	443	0.60
	DMSO	446	454	0.86
	TCE	443	449	0.58
	berechnet	368	408	

[a] Schulter bei ca. 420 nm.

Unterschiede sind: a) **1** absorbiert wesentlich langwelliger als **2**; b) sowohl  $\lambda_a$  als auch  $\lambda_f$  hängen bei **1** viel stärker von der Lösungsmittelpolarität ab als bei **2**; c)  $\Phi_f$  von **1** ist um mehr als zwei Größenordnungen geringer als von **2**; d) sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum von **2** zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, und **2** weist eine deutlich geringere Stokes-Verschiebung auf (besonders deutlich in Benzol) als **1**. Vergleicht man die experimentell bestimmten Daten mit den quantenchemisch berechneten, so erkennt man, daß zwar grob qualitativ die Unterschiede zwischen **1** und **2** richtig widergespiegelt werden, daß aber quantitativ die Übereinstimmung

nicht gut ist, insbesondere wird der längstwellige Übergang von **1** als zu kurzwellig berechnet.

### Experimentelles

Die Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beschriebenen Verbindungen in der Gasphase wurde in einem heizbaren Probenhalter durchgeführt. Dieser hatte die Abmessungen von  $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}^3$  und war mit niederohmigen Heizelementen ausgerüstet. Zur Temperaturregelung und -kontrolle wurden Thermoelemente verwendet. Die Substanzen (etwa 0.3 mg) wurden in ein Glasrohr von 1.5 cm Durchmesser und ca. 5 cm Länge eingefüllt und nach mehrmaligem Spülen mit Argon unter Vakuum abgeschmolzen. Der Probenhalter hatte drei zueinander senkrechte Öffnungen, die mit optischen Fenstern abgeschlossen waren und in Höhe der optischen Achsen lagen. Die Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Eingegangen am 19. Juli 1994 [Z 7142]

**Stichworte:** Indigo · Isomerisierungen · semiempirische Rechnungen · Spektroskopie

- [1] G. M. Wyman, *EPA News*, **1994**, 50, 9.
- [2] P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Akademie-Verlag, Berlin, **1983**, S. 13.
- [3] N. Kuramoto, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1979**, 257.
- [4] A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508. Eine verbesserte Synthese findet sich bei E. E. Jaffe, H. Matrick, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4004.
- [5] VAMPC 4.56 von B. Wiedel, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena, **1993**. Es handelt sich dabei um eine PC-Version von Tim Clarks VAMP 4.5 für Convex C220, welche auf den Programmpaketen MOPAC 4.00–6.00 und AMPAC 1.00 basiert. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf einem PC 486 DX2-66 durchgeführt. Geometrieoptimierung erfolgte mit den Keywords PM3 PRECISE EF (eigenvector following) für  $S_0$  und  $S_1$ . Mit den so erhaltenen Geometrien wurden mit C.I. = 5 (100 CIs) und 1 SCF INTENS die elektronischen Übergänge berechnet. Die Sattelpunktberechnung erfolgte mit den Keywords SADDLE XYZ, die Berechnung der thermodynamischen Daten mit FORCE THERMO (600).
- [6] M. T. Reetz, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2189; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 16, 33.
- [7] a) M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, 19, Suppl. 2, 315; b) G. Haucke, R. Paetzold, *Nova Acta Leopold.* **1978**, Suppl. 11, 1–123; c) G. Miehe, P. Süss, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 964.
- [8] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, **1980**, S. 115–136.

## Die neuartigen Kupfer-Polytelluride $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_{14}$ und $(\text{K}_{0.60}\text{Ba}_{0.40})\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.58}\text{Te}_{14}$ : diskrete Cluster oder ausgedehnte Festkörper?\*

Xiang Zhang, Jon L. Schindler, Tim Hogan, Joyce Albritton-Thomas, Carl R. Kannewurf und Mercuri G. Kanatzidis\*

Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen der Chemie der Anionen  $\text{Te}_x^{2-}$  und  $\text{Q}_x^{2-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) ist die Neigung der ersteren zur Assoziatbildung über bindende  $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Wechselwirkungen, was auf die diffuseren Te-Orbitale zurückzuführen ist.

[\*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, Dr. X. Zhang  
Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)  
Telefax: Int. + 517/353-1793

J. L. Schindler, T. Hogan, J. Albritton-Thomas, Dr. C. R. Kannewurf  
Department of Electrical Engineering and Computer Science  
Northwestern University  
Evanston, IL 60208-3118 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-92-02428 und DMR-91-20521). M.G.K. ist A.P. Sloan Foundation Fellow (1991–1993) und Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1993–1995).