

- [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. Rüsseler, 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. Wetting, 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. Wetting, 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.

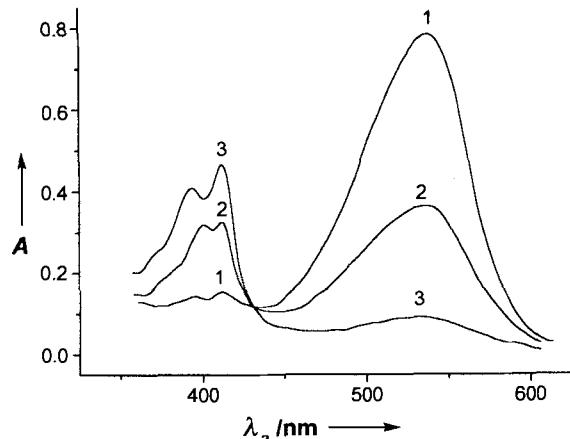
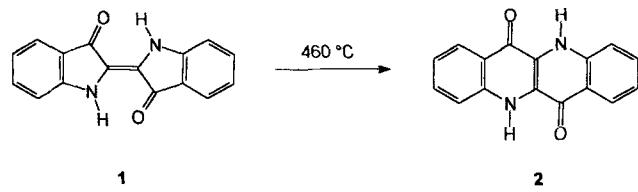


Abb. 1. Reaktionsspektren der Indigo-Isomerisierung in der Gasphase (1: 430 °C, Indigo vollständig verdampft; 2: 480 °C, ca. 5 min nach 1; 3: 500 °C, ca. 10 min nach 1).

Thermische Isomerisierung von Indigo

Günter Haucke* und Gerhard Graneß

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



Die UV/Vis-Reaktionsspektren dieser Isomerisierung zeigen 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^[4]. 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^[5] 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^{-1} , bei **2** 2.3 kJ mol^{-1} . Im elektronisch angeregten S_1 -Zustand ergibt sich dagegen für beide Moleküle eine fast planare Struktur.

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

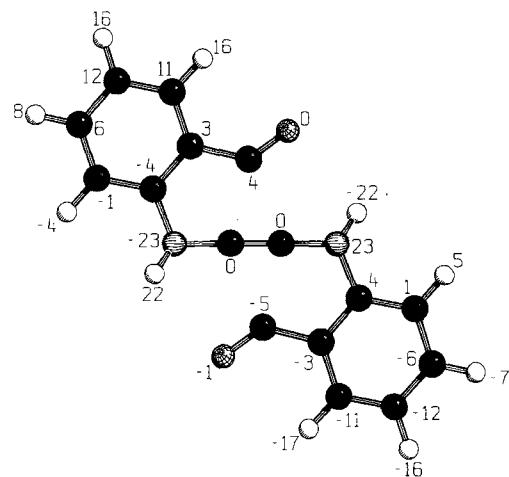
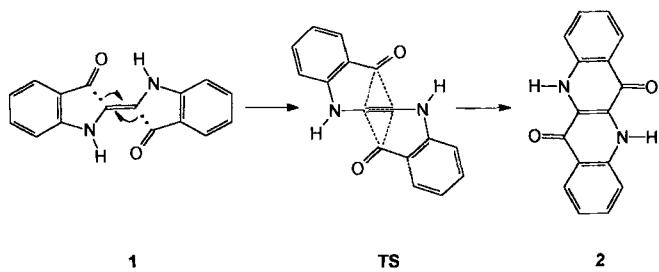


Abb. 2. Struktur des Sattelpunktes der Indigo-Isomerisierung (PM3-Rechnung); die zentrale C-C-Bindung liegt in der Papierebene; die Zahlen geben die Abweichungen senkrecht zur Papierebene in pm an.

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=C-Einheiten wird aus der zentralen



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

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 σ -Bindungen) betrachten^[6]. Ein solcher $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß ist symmetrieverboten. Durch Einbeziehung des π -Elektronensystems von **1** in den viergliedrigen Übergangszustand könnte das Symmetrieverbot aber gelockert werden. Der sehr hohe Wert der Aktivierungsenergie (610 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(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^[7] und auch auf die Unterschiede im Absorptionsverhalten von **1** und **2** wird eingegangen^[8]. Ein Vergleich der Absorption und Fluoreszenz von **1** und **2** könnte zu einem tieferen Verständnis des Chromophorsystems indigoer 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** (λ_a : Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande, λ_f : Maximum der Fluoreszenzbande, Φ_f : Fluoreszenzquantenausbeute, DMSO: Dimethylsulfoxid, TCE: 1,1,2,2-Tetrachlorethan).

Verb.	Medium	λ_a /nm	λ_f /nm	Φ_f
1	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	
2	gasförmig, 460 °C	412	440 [a]	≈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 λ_a als auch λ_f hängen bei **1** viel stärker von der Lösungsmittelpolarität ab als bei **2**; c) Φ_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 wiedergegliedert 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 $5 \times 5 \times 10$ cm³ 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 Newslett.* **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. Matrik, *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 Programm paketen MOPAC 4.00–6.00 und AMPAC 1.00 basiert. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf einem PC 486 DX2-66 durchgeführt. Geometrieeoptimierung 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 Sattelpunktrechnung 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. Süsse, 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 Mercouri G. Kanatzidis*

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