

RUDOLF PUMMERER und GÜNTHER MARONDEL

Indigofarbstoffe, VII¹⁾

Über den optischen Nachweis der reversiblen Bildung von *cis*-Formen symmetrischer und unsymmetrischer Indigoide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 30. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag in freundschaftlicher Verehrung gewidmet

Am Selenoindigo konnte durch Orangebelichtung eine Änderung des Absorptionsspektrums im Sinne einer *cis*-Umlagerung beobachtet werden: Umschlag der Lösungsfarbe von Blaurot nach Gelblichrot. Die Rückumlagerung geht viel langsamer vor sich als beim *cis*-Thioindigo, läßt sich aber durch Belichten mit einer 25-Watt-Lampe im Lauf weniger Minuten herbeiführen, was als Vorlesungsversuch brauchbar erscheint. — Die Veränderung des Oxindigos durch Gelbbelichtung erfolgt auch im Sinne einer *cis*-Umlagerung, ist aber nicht reversibel, so daß diese Tatsache nicht gesichert ist. Unsymmetrische Indigoide wie Indigrot oder Thioindigoscharlach ([Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo) ließen sich nicht umlagern, wohl aber Cibascharlach G ([Thionaphthen-(2)]-[acenaphthene-(1)]-indigo), der keine NH-Gruppe enthält.

ISOLOGE SYMMETRISCHE INDIGOIDE

In der VI. Mitteil.¹⁾ haben wir die teilweise reversible Umlagerung dreier *N,N'*-alkylierter Indigofarbstoffe beschrieben, die sehr rasch wieder die *trans*-Form zurückbilden. Beim Thioindigo, der zuerst von G. M. WYMAN und W. R. BRODE²⁾ in die *cis*-Form umgelagert wurde, geht die Rückumlagerung erst innerhalb vieler Stunden vor sich. Sie dauert in Chloroform bei Raumtemperatur im Dunkeln ca. 32 Stdn. und wird, wie wir fanden, auch nicht durch Belichtung mit einer 25-Watt-Lampe merklich beschleunigt. Dagegen gelang dies zu unserer Überraschung in wenigen Minuten bei Lösungen, die einen *cis*-Anteil an dem sonst sehr ähnlichen Selenoindigo enthalten.

Es hat uns interessiert, zu untersuchen, welchen Einfluß das Heteroatom in Indigoiden auf die Umlagerungsfähigkeit ausübt. Deshalb haben wir auch Seleno- und Oxindigo in unsere Untersuchungen einbezogen, deren Absorption vergleichend mit *N,N'*-Dimethyl-indigo und Thioindigo in Abbild. 1 dargestellt ist. Selenoindigo, der einen ganz ähnlichen blauroten Farbton wie Thioindigo zeigt, läßt sich durch viertelstündiges Belichten seiner Chloroformlösung mit einer Projektormlampe von 375 Watt

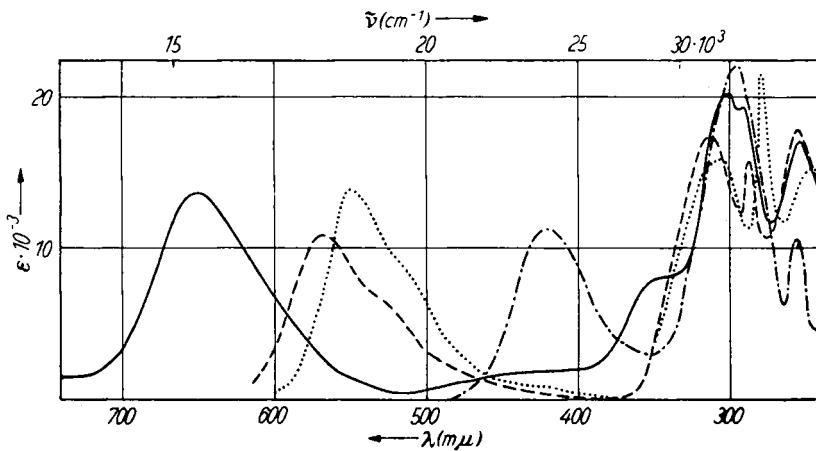
¹⁾ VI. Mitteil.: R. PUMMERER und G. MARONDEL, Liebigs Ann. Chem. 602, 228 [1957]; vgl. auch Dissertat. G. MARONDEL, Univ. Erlangen 1957.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 1487 [1951]; J. Res. nat. Bur. Standards 47, 170 [1951]; zu *N,N'*-Dimethyl-indigo vgl. auch J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 4007 [1956].

mit vorgeschaltetem Orangefilter nach Gelblichrot verändert (Abbildung 2), wobei eine sehr starke Verschiebung des Hauptmaximums im Sichtbaren um $70 \text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellen auftritt. Diese Lösung zeigt eine ganz ähnliche Absorption wie die von *cis*-Thioindigo, hält sich im Dunkeln noch viel länger als diese, unterscheidet sich von ihr aber dadurch, daß sie durch filterloses Belichten mit einer gewöhnlichen 25-Watt-Lampe in wenigen Minuten zur blauroten Ausgangslösung rückumgelagert wird. Das Farbenspiel läßt sich beliebig wiederholen und eignet sich für einen Vorlesungsversuch, da es im ganzen nur etwa 20 Min. in Anspruch nimmt.

Beim gelben Oxindigo tritt bei Gelbelichtung, die so gewählt ist ($\lambda > 420 \text{ m}\mu$), daß sie mit dem Absorptionsmaximum im Sichtbaren zusammenfällt, zwar auch eine Verschiebung des Hauptmaximums um $10 \text{ m}\mu$ nach kürzeren Wellen ein, die wir bei einer *cis*-Umlagerung erwarten müßten, es war aber nicht möglich, eine Rückumlagerung herbeizuführen oder abzuwarten. Daher können wir keine bestimmte Aussage machen (Abbildung 3). W. LÜTTKE und M. KLESSINGER³⁾ kommen auf Grund quantenmechanischer Überlegungen und auf Grund der Beobachtung, daß die C=O-Frequenz des Oxindigos einen höheren Wert als diejenige anderer analoger Indigoide aufweist, allerdings zu der Auffassung, daß der *cis*-Oxindigo vielleicht gar nicht rückumlagerbar sei. Die Bestätigung dieser Ansicht durch präparative Untersuchung der umgelagerten Lösung steht noch aus.

Unsere geglückten Umlagerungsversuche mit dem vor einigen Jahren von HANS FIESSELMANN und Mitarbeitern dargestellten Thiophenindigo und mit einigen seiner Substitutionsprodukte werden von H. FIESSELMANN mitgeteilt. Der Wegfall der zwei Benzolkerne ist hier nicht von großem Belang, aber immerhin bemerkbar. Man kann hieraus schließen, daß die Benzolkerne an der Mesomerie des Thioindigos in beschränktem Umfang teilnehmen.

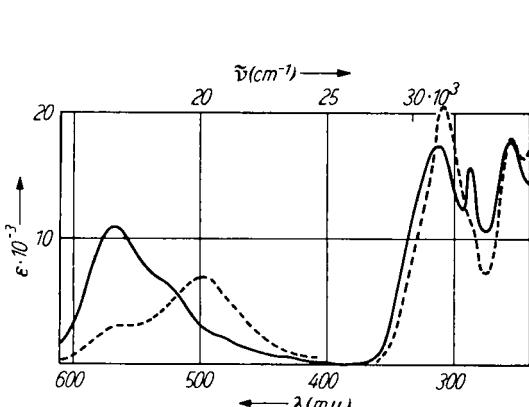


Abbild. 1

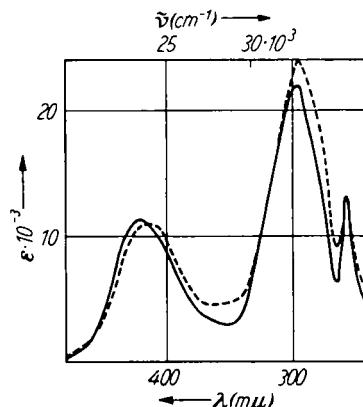
Absorptionsspektren in Chloroform. — *N,N'*-Dimethyl-indigo ($2.71 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), - - - Sele-noindigo ($1.33 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), Thioindigo ($2.13 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), - - - - Oxindigo ($2.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}$)

³⁾ Diplomarb. M. KLESSINGER, Univ. Freiburg i. Br. 1959.

Von viel stärkerem Einfluß auf Farbtiefe und Mesomerie ist das Heteroatom der Indigoide, wie aus Abbild. 1 hervorgeht. Vom *N,N'*-Dimethyl-indigo (λ_{\max} 650 m μ) über Indigo (λ_{\max} 608 m μ), Selenoindigo (λ_{\max} 570 m μ) und Thioindigo (λ_{\max} 550 m μ) zum Oxindigo (λ_{\max} 420 m μ) rückt das Absorptionsmaximum im Sichtbaren nach kürzeren Wellen.



Abbild. 2. Selenoindigo.
— in Chloroform ($1.33 \cdot 10^{-5} \text{ m}$),
--- nach 20 Min. langer Belichtung
mit Orangefilter ($\lambda > 550 \text{ m}\mu$)



Abbild. 3. Oxindigo.
— in Chloroform ($2.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}$),
--- nach 20 Min. langer Gelb-
belichtung ($\lambda > 420 \text{ m}\mu$)

Über den Zusammenhang zwischen unseren und seinen Arbeiten stellt uns Herr Dr. W. LÜTTKE freundlicherweise folgende Privatmitteilung zur Verfügung: „Alle Befunde von PUMMERER und Mitarbeitern sowie von BRODE, WYMAN und Mitarbeitern sprechen deutlich dafür, daß die Neigung der Indigoide zur *cis-trans*-Isomerisation hauptsächlich bedingt ist durch die Art und die Stellung des Heteroatoms (NH, NCOR, S, Se, O) im Fünfringteil des Moleküls. Dabei wird offenbar mit steigender Elektronegativität dieses Fünfringgliedes die Umlagerung der normalerweise vorhandenen *trans*- in die *cis*-Form erleichtert. Ein Sonderfall liegt vor, sobald mindestens eine zur Bildung einer intramolekularen $-\text{NH} \cdots \cdots \text{O}=\text{C}-$ Brücke befähigte NH-Gruppe im Fünfring enthalten ist: hierdurch wird eine *trans-cis*-Umlagerung unmöglich.“

Da nach Messungen von W. LÜTTKE und M. KLESSINGER^{3,4)} auch die Carbonyl-Valenz-Schwingungsfrequenz im Infraroten und die Lage der langwelligsten Lichtabsorptionsbande im Sichtbaren charakteristisch von der Natur des Fünfringheteroatoms abhängen, liegt die Annahme auf der Hand, daß alle drei eben angeführten Eigenschaften der Indigoide vom Mesomerieverhalten im Grundzustand, die Isomerisation und die Lichtabsorption zudem auch von der Mesomerie des angeregten Zustandes abhängen. Diese Annahme erfährt eine Bestätigung durch die quantenchemische Behandlung der Indigoide nach der Molecular Orbital-Methode, die kürzlich von W. LÜTTKE und M. KLESSINGER^{3,4)} durchgeführt wurde. Dabei ergab

⁴⁾ Vortrag W. LÜTTKE Darmstadt; vgl. Angew. Chem. 72, 421 [1960].

sich nämlich, daß der π -Bindungsgrad im ersten angeregten Elektronenzustand wesentlich geringer ist als im Elektronengrundzustand.“

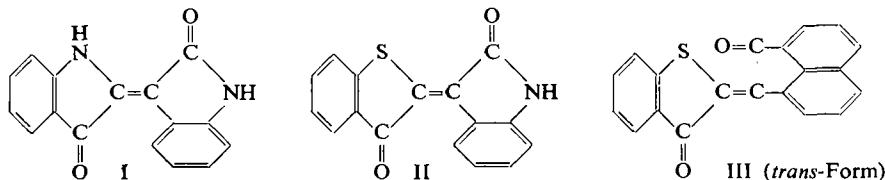
Thermische Umlagerungsversuche an Indigolösungen. P. FRIEDLÄNDER und L. SANDNER⁵⁾ haben *N,N'*-Oxalyl-indigo durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf eine heiße Indigolösung in Nitrobenzol dargestellt. Voraussetzung für die Bildung dieses *cis*-Derivats sollte die Anwesenheit von wenigstens etwas *cis*-Indigo in der heißen Lösung sein. Bei Thioindigolösungen konnten WYMAN und BRODE²⁾ durch thermische Einwirkung eine Verschiebung des *cis-trans*-Gleichgewichts nach *cis* nachweisen.

Wir haben Indigolösungen in Nitrobenzol und Anilin auf 100° erwärmt und eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbande um 10 m μ nach kürzeren Wellen beobachtet. Wegen der Eigenabsorption des Nitrobenzols läßt sich hier nur ein kleiner Abschnitt des Absorptionsspektrums einwandfrei messen. Beim Anilin kommt man etwas weiter (Abbild. 4) und erreicht die Wellenlänge 430 m μ , die für die Absorption von *cis*-Indigofarbstoffen wie *N,N'*-Äthylen-indigo wie auch Oxalylindigo wichtig ist. Bei der Anilinlösung von Indigo konnten wir bei λ 430 m μ eine reversible Steigerung der Extinktion durch Erwärmung auf 100° feststellen von $\epsilon = 1.49 \cdot 10^3$ auf $\epsilon = 1.82 \cdot 10^3$. Man kann diesen kleinen Effekt nicht als voll beweisend, aber doch vielleicht als einen wahrscheinlichen Hinweis auf die Anwesenheit von *cis*-Indigo in der warmen Anilinlösung ansehen. Das Anilin könnte auch lockernd auf eine Wasserstoffbrücke wirken.

UNSYMMETRISCHE INDIGOIDE

Der große Widerstand, den Indigo der Umlagerung in die *cis*-Form entgegensezt, ist von BRODE und Mitarbeitern⁶⁾ wie von uns auf das Vorliegen von zwei Wasserstoffbrücken zwischen NH···O=C zurückgeführt worden. Im Monomethyl- und Monoäthylindigo konnten wir auch keine Umlagerung erzielen, obwohl hier ähnlich wie beim [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo nur *eine* Wasserstoffbrücke vorliegen kann.

Aus diesem Grunde hat es uns interessiert, auch unsymmetrische Indigoide, nämlich Indigrot (I, [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo) und Thioindigoscharlach (II, [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo) zu untersuchen. Beim erstenen Farbstoff wäre eine *intra-molekulare* Wasserstoffbrücke möglich, beim zweiten dagegen nicht.



Der Versuch zeigte, daß *keiner* der beiden Farbstoffe durch Belichtung mit unseren Mitteln umgelagert wird. Wenn wir von allen Hypothesen absehen, so genügt auch hier wie oben die Anwesenheit *einer* NH-Gruppe in geeigneter Stellung zur Verhinderung der Umlagerung. Bei den Indigoiden I und II hat die NH-Gruppe

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 648 [1924].

⁶⁾ W. R. BRODE, E. G. PEARSON und G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1034 [1954].

im Isatinkern allerdings Säureamidcharakter wie im Isatin selbst, unterliegt also vermutlich auch der Säureamidmesomerie, wenn wir von der hier nicht nachgewiesenen Isomerie absehen. Beim Indigrot ist wie beim Indigo von W. VAUBEL⁷⁾ nachgewiesen worden, daß es in *p*-Toluidin mit dem doppelten Molekulargewicht gelöst ist.

Beim [Thionaphthen-(2)-[acenaphthen-(1)]-indigo (III) (Cibascharlach G) ist uns die reversible Umlagerung durch Gelbelichtung gelungen (Abbild. 5), er folgt also dem Beispiel des Thioindigos. Bemerkenswert ist, daß dieser umlagerbare Farbstoff keine NH-Gruppe enthält.

Wir haben uns vergewissert, daß einwandfreie *cis*-Verbindungen wie Oxalylindigo oder *N,N'*-Styrolindigo⁸⁾ durch Gelb- bzw. Orangebelichtung in ihrer Absorption nicht verändert werden. Daß Indigrot und Thioindigoscharlach etwa reine *cis*-Verbindungen wären und deshalb keine Umlagerung erleiden, ist unwahrscheinlich wegen des fast gleichen Abstandes der Hauptbanden von Indigrot im Sichtbaren und UV wie bei *trans*-Thioindigo. Wenn keine *intra*-molekularen Wasserstoffbrücken möglich sind, wären allenfalls *inter*-molekulare Brücken als Hemmung der Umlagerung in Betracht zu ziehen. Auch die mesomere polare Grenzform der Säureamide kann zur Assoziation neigen. Die Dimerisation des Indigrots in Lösung könnte in ihrer Struktur der des Isatins ähnlich sein, die nach der Kristallstrukturanalyse von G. GOLDSCHMIDT und F. J. LLEWELLYN⁹⁾ über zwei $\text{—NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Brücken in 1,2-Stellung verläuft.

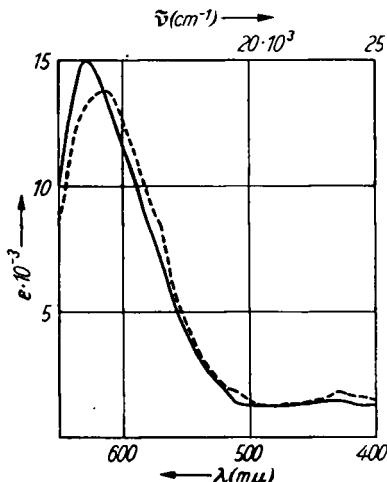


Abbildung 4. Indigo. ——— in Anilin ($1.53 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), ——— nach 10 Min. langem Erwärmen der Lösung auf 100°

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3588 [1906]; C. **1902** I, 936; Chemiker-Ztg. **25**, 726 [1901].

⁸⁾ R. PUMMERER und H. FIESSELMANN, I. Mitteil.: Liebigs Ann. Chem. **544**, 206 [1940].

⁹⁾ Acta crystallogr. [Copenhagen] **3**, 297 [1958]. Eine Kristallstruktur des Indigrots verdanken wir H. v. ELLER-PANDRAUD, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **246**, 787 [1958]; C. **1958**, 8005.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

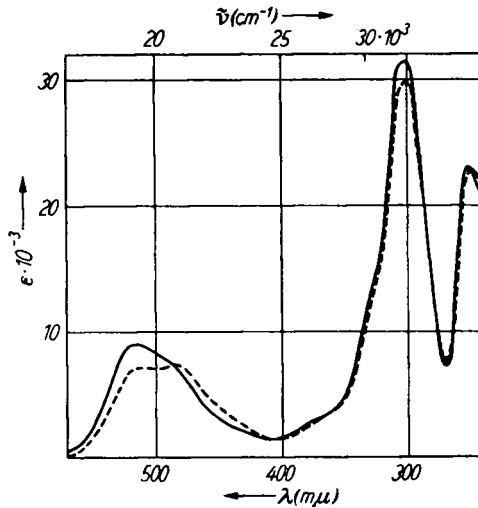
Die Belichtungen geschahen für Selenoindigo in Chloroform mit vorgeschaltetem SCHOTT-schen Glasfilter OG2 ($d = 2$ mm, $\lambda > 550$ m μ) 20 Min. lang mit einer Projektorlampe 375 Watt. Gemessen wurde danach die Absorption im Zeiss-Opton-Spekrograph M4Q mit Quarzküvette ($d = 1$ cm). Das Chloroform war nach M. PESTEMER gereinigt¹⁰⁾.

Die Belichtung von Oxindigo geschah ebenfalls in Chloroform mit Wellenlängen $\lambda > 420$ m μ . Hier war auch bei Belichtung mit einer 25-Watt-Lampe keine Reversibilität des Absorptionspektrums zu beobachten. Beim Selenoindigo rief diese Belichtung (bei einer Lampenentfernung von 30–40 cm) in 3–4 Min. den Farbenrückumschlag von Gelblichrot nach Blaurot hervor. Es gelang uns nicht, das Belichtungsprodukt von Oxindigo an Aluminiumoxyd WOELM von Oxindigo zu trennen, da offenbar bei beiden Zersetzung eintrat. Cellulose, Silicagel, Talkum adsorbierten nicht.

Indigrot, zweimal aus Anilin umkristallisiert, wurde mit Gelblicht $\lambda > 480$ m μ (SCHOTTSches Glasfilter GG 2, 2 mm) bzw. mit solchem von $\lambda > 520$ m μ (SCHOTTSches Glasfilter GG 11, 2 mm) 20 Min. mit der Projektorlampe belichtet, ohne daß eine Veränderung des Absorptionsspektrums eintrat.

[Thionaphthen-(2)-[indol-(3)]-indigo, zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, wurde mit Gelblicht $\lambda > 480$ m μ und $\lambda > 520$ m μ sowie Orangelicht $\lambda > 550$ m μ belichtet ohne Veränderung der Absorption.

Cibascharlach G wurde mit vorgeschaltetem Gelblichtfilter $\lambda > 480$ m μ belichtet und zeigte eine reversible Änderung der Absorption, wobei das Maximum im Sichtbaren von 510 m μ auf 480 m μ , also um 30 m μ nach kürzeren Wellen verschoben wurde, wie es bei einer *cis*-Umlagerung zu erwarten war.



Abbild. 5. Cibascharlach G. —— in Chloroform ($1.90 \cdot 10^{-5} \text{ m}$), - - - nach 20 Min. langer Gelbelichtung ($\lambda > 480$ m μ)

¹⁰⁾ Angew. Chem. 63, 118 [1951].