

WOLFGANG LÜTTKE und MARTIN KLESSINGER

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, I

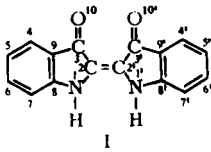
Infrarot- und Lichtabsorptionsspektren einfacher Indigofarbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 26. März 1964)

Die νCO -Banden der IR-Spektren und die Lichtabsorption einiger Indigoide werden im Zusammenhang mit der Ladungsverteilung im molekularen π -Elektronensystem diskutiert. Dabei werden besonders der Einfluß der Oxydationsstufe und der Abwandlung des Fünfring-Heteroatoms sowie die Natur der Wasserstoffbrücken erörtert.

Die Konstitution des Indigo-Moleküls wurde von A. VON BAEYER¹⁾ durch die Formel I gekennzeichnet; an seine Untersuchungen anknüpfend ist seither das Gebiet der



Indigofarbstoffe vor allem unter synthetischen Gesichtspunkten äußerst intensiv bearbeitet worden²⁾. Trotzdem bietet es auch heute noch Probleme, die erneute Untersuchungen mit physikalischen und chemischen Methoden rechtfertigen. Hier ist vor allem die Frage des Zusammen-

hanges der folgenden charakteristischen Eigenschaften des Indigo mit dessen Konstitution zu nennen:

Die Farbe des Indigo ist im Vergleich zu anderen konjugierten Molekülen ähnlicher Größe ungewöhnlich tief und durch Lösungsmittel sehr stark beeinflussbar.

Indigo (II) läßt sich leicht zum Leukoindigo (III) reduzieren und zu Dehydroindigo (IV) oxydieren.

Es wird nur ein Isomeres beobachtet, obwohl die Formel I auf Grund der zentralen $\text{C}=\text{C}$ -Bindung *cis-trans*-Isomerie erwarten läßt.

Indigo ist sehr stabil gegenüber Licht und Wärme, besitzt einen hohen Schmelzpunkt und eine sehr geringe Löslichkeit und zeigt ein anomales chemisches Verhalten der CO-Gruppen (unmittelbare Bildung nur eines Monoxims usw.).

Indigo bildet Wasserstoffbrücken; deren Natur und Auswirkungen auf die Farbeigenschaften sind noch nicht befriedigend geklärt.

Die Indigo-Formel, die, wie man heute durch Kristallstrukturanalysen³⁻⁵⁾ weiß, in der *trans*-Form II zu schreiben ist, macht zwar die Bildung des Reduktionsproduktes Leukoindigo (III) und des Oxydationsproduktes Dehydroindigo (IV) formal verständlich, kann aber alle übrigen oben angeführten Eigenschaften nicht einleuchtend

¹⁾ Zur Geschichte der Indigo-Synthese, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, Sonderheft, S. 55 [1900].

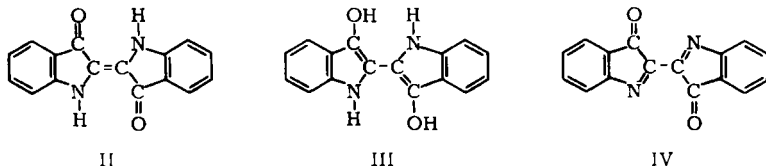
²⁾ K. HOLZACH, Angew. Chem. A 60, 200 [1948].

³⁾ A. REIS und W. SCHNEIDER, Z. Kristallogr. 68, 543 [1928].

⁴⁾ H. v. ELLER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 1894, 239, 975 [1954]; Bull. Soc. chim. France 106, 1429, 1433, 1438, 1444 [1955].

⁵⁾ E. A. GRIBOVA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 102, 279 [1955], C. A. 49, 15353c [1955]; E. A. GRIBOVA, G. S. ZHDANOV und G. A. GOL'DER, Kristallografiya 1, 53 [1956], C. A. 50, 13553c [1956].

erklären. Es hat daher bis in die jüngste Zeit nicht an Versuchen gefehlt, die — letztlich durch die Elektronendichteverteilung bedingte — Struktur des Indigo durch abgewandelte, detailliertere Formeln so genau zu beschreiben, daß die charakteristischen



Indigo-Eigenschaften verständlich werden. Im Vordergrund stand dabei fast immer das Bestreben, die tiefe Farbe des Indigo zu erklären. Da aber die Lichtabsorption sowohl durch den Grundzustand als auch durch den angeregten Zustand bestimmt wird, mußte die bloße Aufzeichnung von einzelnen qualitativ beschreibenden Formelbildern zur Deutung gerade dieser Eigenschaft ohne durchdringenden Erfolg bleiben.

Um die Eigenschaften der Indigoide genauer zu kennzeichnen, haben wir die Ladungsverteilung im π -Elektronensystem und ihre Beeinflussbarkeit durch die Wasserstoffbrücken mittels spektroskopischer Messungen und quantenmechanischer Rechnungen untersucht.

Die vorliegende erste Mitteilung gibt zunächst einen Überblick über die bisherigen Deutungsversuche der für die Indigoide charakteristischen Eigenschaften und berichtet dann über IR-Spektren und Lichtabsorptionsmessungen an verschiedenen Indigoiden; der Darstellung der experimentellen Befunde schließt sich eine qualitative Diskussion auf der Grundlage der MO-Theorie an. Die zweite Mitteilung⁶⁾ behandelt quantenchemische Untersuchungen zur Aufdeckung des chromophoren Stammsystems der Indigoide; in der dritten Mitteilung⁷⁾ werden IR-Daten zur Klärung des Einflusses der Wasserstoffbrücken auf die Farbe des Indigo mitgeteilt. Weitere Arbeiten sollen sich mit dem Substituenteneffekt, mit der Synthese des Stammchromophors sowie mit einer Untersuchung angeregter Zustände zur Ermittlung der thermischen und photochemischen Stabilität beschäftigen.

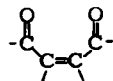
1. BISHERIGE VORSCHLÄGE ZUR FORMULIERUNG DER INDIGO-STRUKTUR

Die Formulierungen der Struktur des Indigo-Moleküls, die das Ziel verfolgen, seine charakteristischen Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen, lassen sich — vereinfacht betrachtet — in drei Gruppen einteilen:

a. Formulierungen auf der Grundlage der klassischen Farbentheorien

P. FRIEDLÄNDER⁸⁾ (1908) sah den Stammchromophor der Indigoide in nebenstehender Gruppierung, die im Indigo und Thioindigo in gleicher Weise vorkommt.

Auch die Darstellung des Selenoindigo⁹⁾ und Oxindigo¹⁰⁾ erbrachte ein Argument dafür, daß die NH-Gruppe im Fünfring durch isoelektronische Gruppen (S, Se, O) ersetzt werden kann, ohne daß die indigoiden Eigenschaften verlorengehen.



⁶⁾ M. KLESSINGER und W. LÜTTKE, *Tetrahedron* [London] **19**, Suppl. 2, 315 [1963].

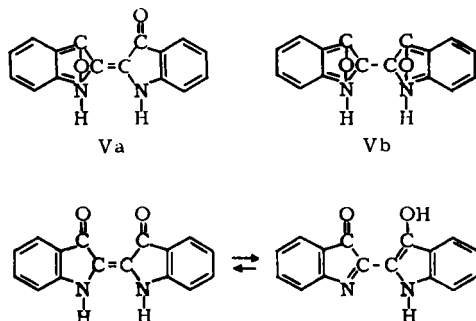
⁷⁾ M. KLESSINGER und W. LÜTTKE, in Vorbereitung.

⁸⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 772 [1908].

⁹⁾ R. LESSER und R. WEISS, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 4284 [1908].

¹⁰⁾ R. STÖRMER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 200 [1909].

M. CLAASZ¹¹⁾ hielt 1912 der Vorstellung von FRIEDLÄNDER entgegen, daß Dibenzoyl-äthylen $C_6H_5-CO-CH=CH-CO-C_6H_5$ praktisch farblos ist. Er führte die Farbigkeit des Indigo im Sinne der Farbentheorie von H. ARMSTRONG¹²⁾ und R. NIETZKI¹³⁾ auf das Vorliegen von einem oder zwei *o*-chinoiden Benzolkernen (V) zurück:

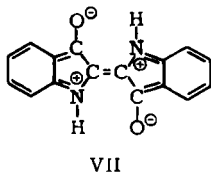


VI

Die Formel Va wie auch die Formulierung als tautomere Verbindung VI durch W. MADELUNG¹⁴⁾ 1914 sollten die unmittelbare Bildung nur eines Monoxims, eines Monoimins usw. veranschaulichen.

b. Formulierungen auf der Grundlage der Mesomerielehre

1932 griff R. KUHN¹⁵⁾ die Betain-Hypothese von CLAASZ wieder auf und formulierte den Indigo als zentrisch symmetrisch gebauten Quadrupol (VII). Im Indigo-Dampf, der ebenso wie die Lösung in siedendem Paraffin rot ist, soll danach die Diketoform (I) vorliegen, während die sonst beobachtete blaue Farbe mit der Tendenz der polaren Form (VII) zur Assoziation hervorgerufen werden soll. G. SCHEIBE, H. DÖRFLING und J. ASSMANN¹⁶⁾ konnten jedoch durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Lichtabsorption nachweisen, daß die rote und die blaue Farbe nicht tautomeren Formen entsprechen und nicht mit dem Assoziationsgrad zusammenhängen, sondern auf einer vom Dipolcharakter des Lösungsmittels abhängigen Solvatochromie beruhen.



VII

Neuere Deutungen auf Grund der Mesomerielehre geben verschiedene Grenzstrukturen an (VIIIa–f). Während J. VAN ALPHEN¹⁷⁾ den *o*-chinoiden Strukturen VIIIe und VIIIf besonderes Gewicht beimaß, hob L. PAULING¹⁸⁾ Grenzformeln mit polarer CO-Gruppe (VIIIc und VIII d) hervor. F. ARNDT und B. EISTERT¹⁹⁾ betonten besonders Struktur VIII b; diese Formu-

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1015 [1912]; **49**, 2079 [1916].

¹²⁾ Proc. chem. Soc. [London] **1882**, 27; **1892**, 101, 189, 195; **1902**, 101.

¹³⁾ Vgl. M. PESTEMER und D. BRÜCK, Ullmanns Enzyklopädie, 3. Aufl., Bd. 7, S. 155, Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1956.

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **405**, 81 [1914].

¹⁵⁾ Naturwissenschaften **20**, 620 [1932].

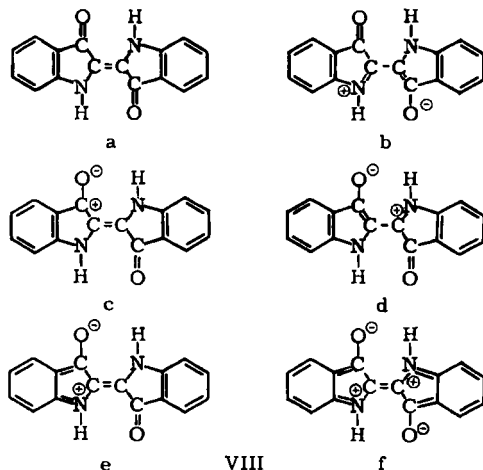
¹⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **544**, 240 [1940].

¹⁷⁾ Chem. Weekblad **35**, 435 [1938]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 289 [1940]; **60**, 138 [1941].

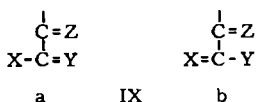
¹⁸⁾ Proc. nat. Acad. Sci. USA **25**, 577 [1939].

¹⁹⁾ B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, S. 173, Verlag G. Enke, Stuttgart 1938.

lierung des Indigo wird heute meist angegeben. Sie hat dazu geführt, daß der Indigo gelegentlich zu den Merocyaninen gezählt wird (vgl. H. A. STAAB²⁰⁾). Jedoch ist für Merocyanine mit einer so kurzen CC-Kette eine erheblich kürzerwellige Absorption zu erwarten; das wurde durch die Rechnungen nach der freien Elektronengas-Methode von H. W. MAEYER und W. D. TREADWELL²¹⁾ bestätigt. G. LEHMANN und O. NEUNHOEFFER²²⁾ schlossen daraus auf die Bedeu-



tung der Benzolringe für die Farbigkeit und kamen auf die Formulierung *o*-chinoider Strukturen zurück. H. KUHN und Mitarbb.²³⁾ haben bei ihrer Behandlung des Indigo mit dem Elektronengas-Modell die Verzweigung des π -Elektronensystems berücksichtigt und gute Ergebnisse für die Lichtabsorptionsdaten erhalten. E. B. KNOTT²⁴⁾ diskutierte die Mesomerie des Indigo-Moleküls erneut auf Grund der von ihm aufgestellten Farbregele. Danach sind alle Verbindungen mit der Gruppierung IX „unerwartet“ tief farbig, sofern das Resonanzsystem IX entartet oder nahezu entartet ist.



c. Formulierungen unter Berücksichtigung besonderer inner- (oder zwischen-)molekularer Kräfte

R. ROBINSON²⁵⁾ (1921) nahm für den Indigo eine durch Nebervalenzkräfte stabilisierte *trans*-Struktur an und drückte dies durch die Formel X aus. TH. POSNER²⁶⁾ faßte 1926 den Indigo als inneres Chinhydron XI auf.

²⁰⁾ Einführung in die theoretische organ. Chemie, S. 340, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

²¹⁾ Helv. chim. Acta 35, 1461 [1952].

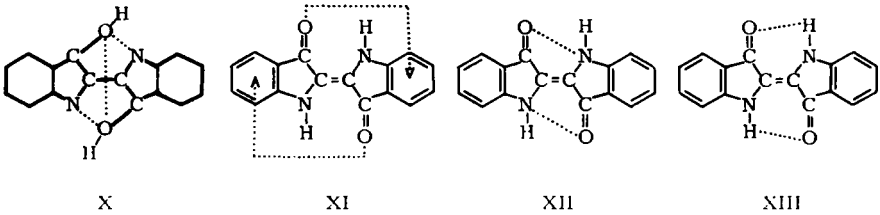
²²⁾ G. LEHMANN, Dissertat. Humboldt-Univ. Berlin 1958.

²³⁾ H. KUHN, Chimia [Zürich] 7, 232 [1953]; 9, 237 [1955], und Privatmitteilung.

²⁴⁾ J. Soc. Dyers Colourists 67, 302 [1951].

²⁵⁾ J. Soc. Dyers Colourists 37, 77 [1921].

²⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1799 [1926].



W. MADELUNG und O. WILHELMI²⁷⁾ sowie H. SCHOLL²⁸⁾ gaben 1924 zwei Formeln (XII und XIII) an, die innermolekulare Wasserstoffbrücken zum Ausdruck bringen, wie sie auch S. E. SHEPPARD²⁹⁾ und N. S. DOKUNICHIN³⁰⁾ auf Grund der starken langwelligen Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums beim Übergang von Lösungen zum festen Zustand forderten. W. R. BRODE, E. G. PEARSON und G. M. WYMAN³¹⁾ sowie R. PUMMERER und G. MARONDEL³²⁾ erklärten den Befund, daß zwar Thioindigo, Selenindigo und *N,N'*-Dimethyl-indigo, nicht aber Indigo selbst durch Bestrahlung mit der Wellenlänge der langwelligsten Bande im Sichtbaren in die *cis*-Form umgewandelt werden können, durch innermolekulare Wasserstoffbrücken. Im Gegensatz hierzu fanden D. N. SCHIGORIN, N. S. DOKUNICHIN und E. A. GRIBOVA³³⁾ die ν NH-Schwingungsfrequenz von Indigodampf bei 3405/cm, während sie im Spektrum der kristallisierten Substanz bei 3275/cm liegt; dies deutet eher auf das Vorliegen zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken (XIV). Auch J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN³⁴⁾ sowie P. W. SADLER³⁵⁾ deuten IR- und UV-Spektren sowie die minimale Löslichkeit und den Schmelzpunkt des Indigo durch die Annahme von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken. Die Kristallstrukturanalysen von v. ELLER⁴⁾ sowie GRIBOVA⁵⁾ ergaben für die zwischenmolekularen wie die innermolekularen N...O-Abstände den gleichen Wert von 2.83 Å, so daß hieraus keine Schlüsse auf die Art der Wasserstoffbrücken gezogen werden können.

2. IR-MESSUNGEN

IR-Untersuchungen können bei vielatomigen Molekülen wie Indigo (30 Atome, 84 Normalschwingungen) wenn überhaupt, dann nur unter erheblichem Aufwand zu einer vollständigen Zuordnung aller beobachteten Banden zu den (mechanisch möglichen) Normalschwingungen führen. Wir beschränken uns daher hier auf die Diskussion der ν NH- und der ν CO-Frequenz. Da sich die π -Elektronenverteilung des Gesamtmoleküls einheitlich unter Beteiligung aller Atome und ihrer π -Orbitale ein-

²⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 234 [1924].

²⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 234 [1924], Anm.

²⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 2937 [1942].

³⁰⁾ N. S. DOKUNICHIN und E. LEVIN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **35**, 110 [1942], C. A. **37**, 1928^h [1943].

³¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 1034 [1954].

³²⁾ Chem. Ber. **93**, 2834 [1960].

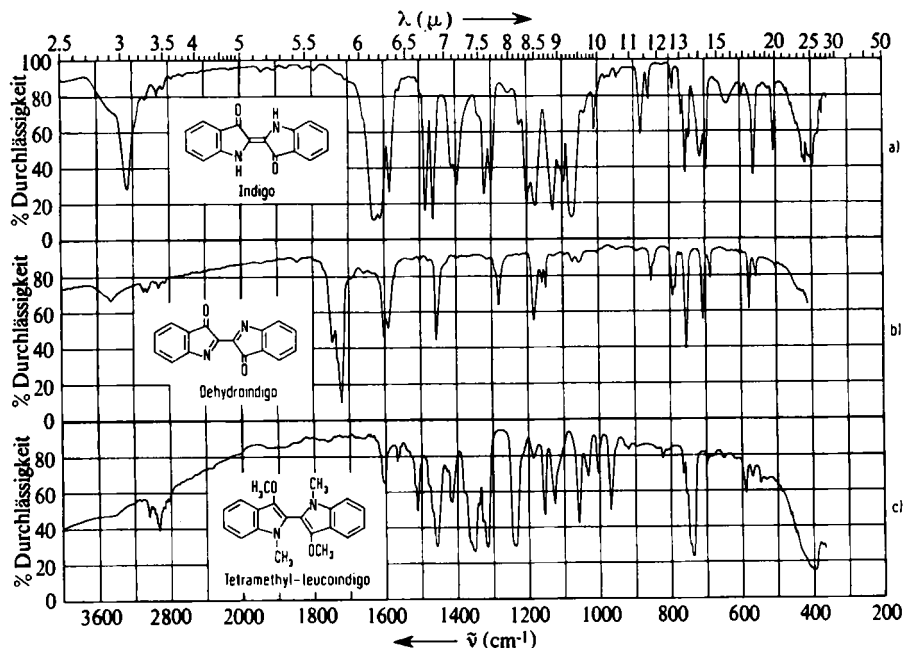
³³⁾ J. physik. Chem. (UdSSR) **29**, 867 [1955]; C. A. **51**, 858^h [1957].

³⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 2387 [1956].

³⁵⁾ S. J. HOLT und P. W. SADLER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **148**, 495 [1958]; P. W. SADLER, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1094 [1960].

stellt, ist bereits aus der spektralen Lage dieser beiden Banden ein Maß für die Ladungsverteilung im Grundzustand und ein Anhalt für die Auswirkung der (inner- oder zwischenmolekularen) Wasserstoffbrücken auf die Ladungsverteilung zu erwarten.

In Abbild. 1 sind die IR-Spektren von Indigo, Dehydroindigo und *N,N'.O,O'*-Tetramethyl-leukoindigo im festen Zustand wiedergegeben; sie zeigen, daß die CO-Frequenz des Indigo (1626/cm) im Vergleich zu ähnlichen Fünfringcarbonylverbindungen (z. B. Cyclopentanon: $\nu_{\text{CO}} = 1742/\text{cm}$) sehr niedrig liegt. Die CO-Frequenz des Dehydroindigo wird dagegen — zunächst überraschend — bei 1724/cm gefunden; einen ähnlichen hohen Zahlenwert zeigt auch dessen Di-*N*-oxyd, das Diisatogen ($\nu_{\text{CO}} = 1712/\text{cm}$). Beim Tetramethyl-leukoindigo beobachtet man mit $\nu_{\text{CO}} = 1239/\text{cm}$ einen ähnlichen Wert wie bei phenolischen Ring-Substituent-Schwingungen (z. B. Anisol 1248/cm). Es liegt nahe, die ungewöhnlich niedrige ν_{CO} -Frequenz des Indigo auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen; hierfür spricht auch die im kristallisierten Indigo bei 3246/cm beobachtete breite ν_{NH} -Bande.



Abbild. 1. Infrarotspektren von a) Indigo, b) Dehydroindigo und c) Tetramethyl-leukoindigo im festen Zustand (in KBr)

Üblicherweise läßt sich die Auswirkung von Wasserstoffbrücken auf die CO-Frequenz (und damit auf die Ladungsverteilung) durch vergleichende IR-Messung der kristallisierten und der gelösten Substanz ermitteln. Diesen Weg konnten wir hier nicht einschlagen, weil es nicht gelang, ein unpolares oder schwach polares, für IR-Messungen brauchbares Lösungsmittel zu finden, in dem Indigo (ohne Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel zu bilden) so weit löslich ist, daß sich eine eventuelle

Verschiebung der νNH - und der νCO -Bande mit Sicherheit feststellen läßt. Wir haben deshalb die spektrale Lage der Carbonylfrequenz des kristallisierten Indigo mit derjenigen des *N*-Methyl- und des wasserstoffbrückenfreien *N,N'*-Dimethyl-indigo verglichen.

Tab. 1. νCO -Frequenzen und Lichtabsorptionsdaten von Indigo und -derivaten; Variation von Oxydationszustand und *N,O*-Substitution

| | IR-Spektren | | Lichtabsorption | |
|---|--|---------|--|--------------------|
| | νCO (cm^{-1}) krist. (in KBr) | Äthanol | λ_{max} ($\text{m}\mu$) Tetrachlor- äthan | krist. (in KBr) |
| Indigo | 1626 | 610 | 620 | 660 |
| Dehydroindigo | 1724 | 447 | — *) | 488 |
| <i>N,N',O,O'</i> -Tetramethyl- leukoindigo | 1239 | 306 | — *) | n. b. **) |
| <i>N,N',O,O'</i> -Tetraacetyl- leukoindigo | 1214 | 304 | 308 | n. b. |
| <i>N</i> -Methyl-indigo | 1634 | 631 | 646 | 655 |
| <i>N,N'</i> -Dimethyl-indigo | 1639 | 656 | 663 | 672 |
| <i>N,N'</i> -Diacetyl-indigo | 1689 | 557 | 562 | 562 |
| Diisatogen | 1712 | 472 | 476 | 495 |

*) Zersetzung. **) n. b. == nicht beobachtet.

Aus diesen Daten ist abzulesen, daß die *N*-Methylierung die CO-Frequenz nur unbedeutend verändert, daß dagegen die Abwandlung des Oxydationszustandes einen erheblichen Einfluß besitzt. Die Lage der CO-Frequenz wird danach nicht so sehr durch inner- oder zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenkräfte, als vielmehr durch die Oxydationsstufe des Farbstoffmoleküls als Ganzes bestimmt. Es dürfte sich hier um einen charakteristischen Zug aller Indigofarbstoffe handeln; hierfür spricht, daß bei substituierten Indigoiden ein gleichartiger Unterschied der CO-Frequenz wie bei Indigo/Dehydroindigo beobachtet wird (vgl. Tab. 3).

Eine weitere Möglichkeit, den Einfluß der Wasserstoffbrücken zu bestimmen, schien uns der Vergleich der CO-Frequenz des Indigo mit denjenigen von Thio-, Seleno- und Oxindigo zu bieten, d. h. mit Verbindungen, bei denen die NH-Gruppe durch eine isoelektronische Gruppe ohne Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken ersetzt ist.

Tab. 2 zeigt, daß die CO-Frequenz offenbar stark von der elektronischen Natur des Heteroatoms im Fünfring bestimmt wird, so daß sich hieraus keine direkten Schlüsse auf die Wasserstoffbrücken ziehen lassen. Die CO-Frequenz liegt um so niedriger, je bereitwilliger das Heteroatom im Fünfring als Elektronendonator gegenüber der Carbonylgruppe als Elektronenakzeptor fungiert, und um so höher, je fester es sein freies Elektronenpaar an sich fixiert. Es liegt also ein ähnliches Verhalten vor wie in vinylogenen Säureamiden und ähnlichen Systemen vom Typ

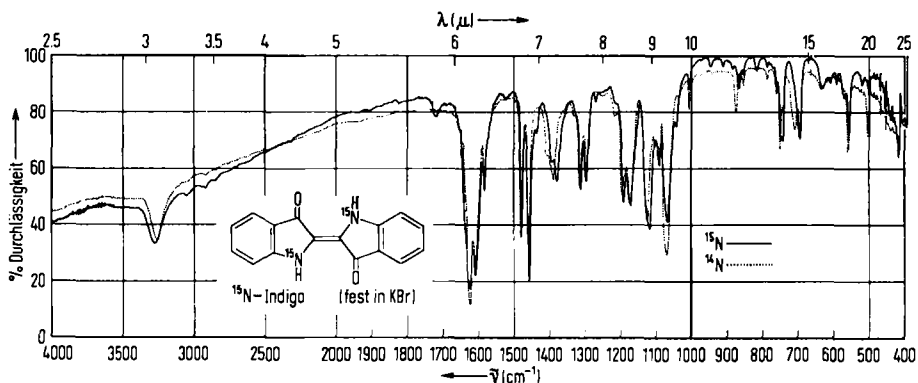


Hiernach ist die Ursache der tiefen CO-Frequenz des Indigo in der relativ freien Beweglichkeit des einsamen Elektronenpaares am NH-Stickstoff zu suchen.

Tab. 2. ν CO-Frequenzen und Lichtabsorptionsdaten von Indigo sowie Seleno-, Thio- und Oxindigo

| | IR-Spektren | Äthanol | Lichtabsorption | |
|--------------|---|---------|---|--------------------|
| | ν CO (cm ⁻¹) krist. (in KBr) | | λ_{\max} (m μ) Tetrachlor- äthan | krist. (in KBr) |
| Indigo | 1626 | 610 | 620 | 660 |
| Selenoindigo | 1642 | 562 | 570 | 660 |
| Thioindigo | 1656 | 543 | 551 | 562 |
| Oxindigo | 1692 | 432 | 432 | 455 |

Daß der in Tab. 2 wiedergegebene Gang der ν CO-Frequenz nicht durch die Masse des Ringheteroatoms, sondern durch seine Elektronegativität zustande kommt, zeigt das IR-Spektrum des hierzu dargestellten, beiderseits mit ¹⁵N markierten Indigo.

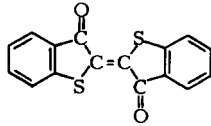
Abbild. 2. Infrarotspektren von — ¹⁵N- und ···· ¹⁴N-Indigo im festen Zustand (in KBr)

Obwohl die Masse der ¹⁵NH-Gruppe hier um eine Einheit höher ist, bleibt die Lage der CO-Frequenz unverändert. Der Übergang vom Indigo zum Oxindigo führt nicht, wie bei bloßer Massenvergrößerung des Heteroatoms erwartet werden könnte, zu einer Abnahme, sondern wegen der höheren Elektronegativität des Fünfring-O-Atoms zu einer kräftigen Zunahme der ν CO-Frequenz.

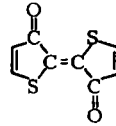
Wenn somit die Elektronenverteilung im Indigo-Molekül vorwiegend von der Natur des Heteroatoms im Fünfring bestimmt wird, stellt sich die Frage, wie sie von Substituenten im Benzolring abhängt. Die Daten der Tab. 3 legen dar, daß sich das Anfügen von Substituenten als peripherer Eingriff zwar deutlich, aber doch erheblich geringer auf die CO-Frequenz auswirkt als die Variation des Fünfring-Heteroatoms.

Die bloß periphere, somit nur sekundäre Wirkung der Substituenten spricht dafür, daß die Benzolringe für die wesentlichen Züge des Indigo von geringerer Bedeutung sind als die zentrale Atomgruppierung des Moleküls. Direkt läßt sich dies durch den Vergleich der Eigenschaften des Thioindigo (XV) mit denen des durch H. FIESSELMANN³⁶⁾ dargestellten Bis-thiophen-indigo (XVI) beweisen.

³⁶⁾ Angew. Chem. 71, 377 [1959]; Dissertat. W. BÖHM, Univ. Erlangen 1960.



XV



XVI

Die ν_{CO} -Frequenz des Bis-thiophen-indigo (1639/cm) liegt noch deutlich tiefer als die des Thioindigo (1656/cm). Der Indigocharakter, der sich in der anomal tiefen Lage der CO-Bande ausdrückt, bleibt somit auch im Bis-thiophen-indigo erhalten. Zumindest für die Ladungsverteilung der Indigofarbstoffe im Grundzustand sind daher die Benzolringe ohne wesentliche Bedeutung. *o*-Chinoide Grenzstrukturen dürften somit nicht nennenswert zur Gesamtmesomerie der Indigoide beitragen.

Tab. 3. ν_{CO} -, ν_{NH} -Frequenzen und Lichtabsorptionsdaten von Indigo und -derivaten; Einfluß von Ringsubstituenten

| | IR-Spektren | | | Lichtabsorption | | |
|--|---|--|--|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|
| | ν_{CO} (cm ⁻¹) Indigo krist. (in KBr) | ν_{NH} (cm ⁻¹) Dehydro- derivat krist. (in KBr) | ν_{NH} (cm ⁻¹) Indigo krist. (in Hosta- flonöl) | λ_{max} (m μ) | | |
| | | | | Äthanol | Tetra- chlor- äthan | krist. (in KBr) |
| Indigo | 1626 | 1724 | 3246 (br) | 610 | 620 | 660 |
| 4,4'-Dichlor-indigo | 1634 | 1733 | 3295 (br) | 612 | 616 | 625 |
| 5,5'-Dichlor-indigo | 1629 | 1733 | 3285 (br) | 615 | 620 | 635 |
| 5,5'-Dibrom-indigo | 1639 | n. b. **) | 3285 (br) | 616 | 620 | 623 |
| 6,6'-Dichlor-indigo | 1631 | n. b. | 3276 (br) | 570 | 590 | 545 *) |
| 7,7'-Dichlor-indigo | 1653 | 1733 | 3389 | 590 | 606 | 620 |
| 5,7,5',7'-Tetrachlor-indigo | 1650 | 1745 | 3385 | 615 | 620 | 615 |
| 5,7,5',7'-Tetrabrom-indigo | 1661 | 1736 | 3372 | 620 | 621 | 624 |
| Octachlorindigo | 1653 | n. b. | 3395 | 606 | 616 | 625 |
| 1,2-Bis-[3-oxo-indoliny- liden-(2)]-äthan | 1661 | n. b. | 3170 (br) | 593 | 605 | 605 |

*) Breite Schulter nach langen Wellen. **) n. b. = nicht beobachtet.

Tab. 4. ν_{CO} -Frequenzen und Lichtabsorptionsdaten von Bis-thiophen-indigo und -derivaten

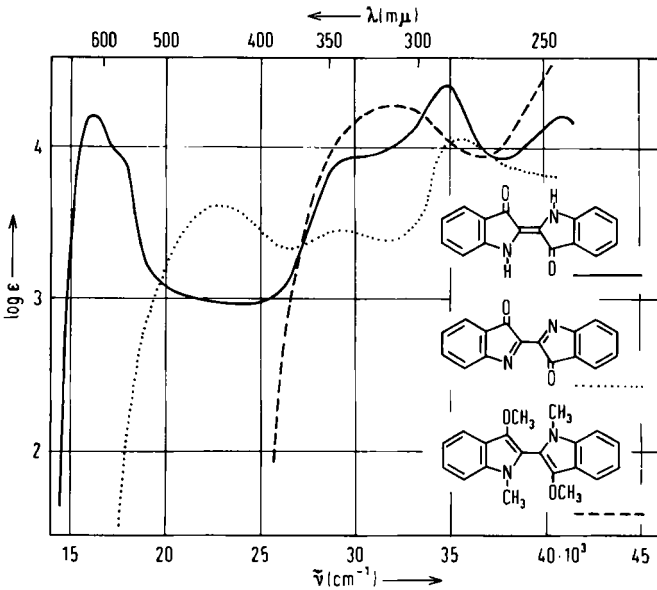
| | IR-Spektren | | Lichtabsorption | |
|-----------------------------------|---|---------|---|--------------------|
| | ν_{CO} (cm ⁻¹) krist. (in KBr) | Äthanol | λ_{max} (m μ) Tetrachlor- äthan | krist. (in KBr) |
| Bis-thiophen-indigo | 1639 | 502 | 506 | 552 |
| 5,5'-Dimethyl-bis-thiophen-indigo | 1639 | 484 | 455 *) | 474 |
| 5,5'-Diphenyl-bis-thiophen-indigo | 1634 | 506 | 512 | 500 |

*) Zersetzung.

3. LICHTABSORPTIONSMESSUNGEN

Die Strukturabwandlungen, deren Auswirkungen auf die Carbonylschwingungsfrequenz eben geschildert wurden, machen sich auch im Elektronenspektrum der Indigoide bemerkbar. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der Variation der Oxydationsstufe des Farbstoffs und der Abwandlung des Fünfring-Heteroatoms. Auch das Anfügen von Substituenten an die Benzolringe ist hier zu nennen; es wirkt sich auf die Lage der langwelligsten Absorptionsbande, wie schon SADLER³⁵⁾ nachwies, nur geringfügig aus (vgl. Tab. 3).

Wie die Gegenüberstellung der Elektronenspektren von Indigo, Dehydroindigo und Leukoindigo zeigt, entsprechen den Unterschieden in der Oxydationsstufe besonders große Änderungen in der Lichtabsorption (vgl. Abbild. 3); im letzten Abschnitt wird gezeigt, daß sich dieser Befund schon durch qualitative MO-Betrachtungen verständlich machen läßt.



Abbild. 3. Lichtabsorptionsspektren von Indigo (—) in Äthanol, Dehydroindigo (· · · · ·) und Tetramethyl-leukoindigo (---) in Cyclohexan

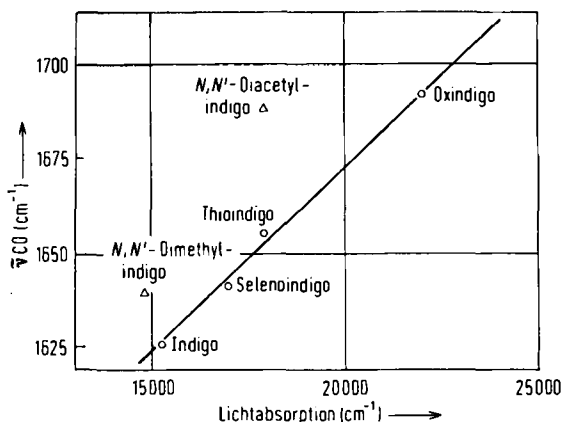
Die Auswirkung der Variation des Fünfring-Heteroatoms auf die Ladungsverteilung im Grundzustand ist an der Lage der νCO-Frequenz im IR-Spektrum zu erkennen. Da die Lichtabsorption sowohl durch den Grundzustand als auch durch den angeregten Zustand bestimmt wird, stellt sich die Frage, wie die Ladungsverteilung im angeregten Zustand durch das Heteroatom beeinflusst wird. Hier lassen sich drei Extremfälle unterscheiden:

1) Das Heteroatom übt auf die Ladungsverteilung des Grundzustandes und des angeregten Zustandes die gleiche Wirkung aus; die Energie dieser Zustände muß dann in gleicher Weise beeinflusst werden, die Lichtabsorption sollte nicht von der Natur des Heteroatoms abhängen.

2) Das Heteroatom beeinflusst die Ladungsverteilung des angeregten Zustandes nicht; die Lichtabsorption sollte in diesem Fall nur von dem Einfluß des Heteroatoms auf den Grundzustand bestimmt werden.

3) Das Heteroatom wirkt sich auf die Ladungsverteilung – und damit auf die Energie – des Grundzustandes und des angeregten Zustandes in entgegengesetzter Weise aus; die Lichtabsorption wird dann von der Ladungsverteilung des Grundzustandes *und* der des angeregten Zustandes bestimmt.

Die Messungen zeigen nun, daß sich die langwelligste Bande bei Ersatz der NH-Gruppen durch Se, S oder O zunehmend nach niedrigeren Wellenlängen verschiebt. Um zu unterscheiden, welcher von den eben diskutierten drei Fällen vorliegt, ist in Abbild. 4 die CO-Frequenz gegen die Frequenz des langwelligsten Lichtabsorptionsmaximums aufgetragen. Für die einfachen Indigoide findet man zwischen diesen beiden



Abbild. 4. Zusammenhang zwischen CO-Frequenz und Frequenz des langwelligsten Lichtabsorptionsmaximums (alle Daten aus Messungen an kristallisierten Substanzen in KBr)

Größen eine lineare Beziehung. Das kann im Sinne des Extremfalles 2) gedeutet werden, d. h. der Einfluß unterschiedlicher Ringheteroatome kann so beschrieben werden, als mache er sich nur im Grundzustand bemerkbar: Die niedrige CO-Frequenz und die tiefe Farbe des Indigo beruhen auf der gleichen Ursache, auf dem π -Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselspiel von Ringheteroatom und Carbonylgruppe, wie es durch die mesomeren Grenzformeln VIIIa und VIIIb angedeutet wird. Die Benzolringe beteiligen sich hiernach praktisch nicht an der Mesomerie.

Diese Vorstellung findet eine Stütze im Vergleich der Spektren von Thioindigo und Bis-thiophen-indigo (Tab. 2 und 4). Für *N,N'*-Dimethyl- und *N,N'*-Diacetyl-indigo gilt die in Abbild. 4 wiedergegebene lineare Beziehung zwischen CO-Frequenz und Lichtabsorption nicht. Wir vermuten, daß die Anomalie dieser beiden Verbindungen auf eine bathochrome Verschiebung durch sterische Hinderung zurückgeht, wie sie von K. J. BRUNINGS und A. H. CORWIN³⁷⁾ für eine Reihe von Polymethinfarbstoffen gefunden und von HEILBRONNER eingehend diskutiert wurde. Dieses Problem soll in einer späteren Arbeit ausführlich behandelt werden.

³⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 [1942].

4. ZUR FRAGE DER WASSERSTOFFBRÜCKEN

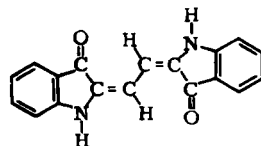
Wie schon erwähnt, ist es wegen der Schwerlöslichkeit des Indigo nicht möglich, die Natur und den Einfluß der Wasserstoffbrücken auf die IR-Frequenzen durch Vergleich der Lösungsspektren mit den Spektren der kristallisierten Verbindungen zu ermitteln. Doch läßt sich dies schon aus der Lage und Form der im festen Zustand gemessenen NH-Banden von Indigo und substituierten Indigoiden ablesen. Die untersuchten Indigoide lassen sich nach der Lage ihrer ν NH-Frequenzen (vgl. Tab. 3) in zwei Gruppen unterteilen:

1. Mit sehr breiter ν NH-Bande zwischen 3250 und 3300/cm.
2. Mit verhältnismäßig scharfer ν NH-Bande bei 3400/cm.

Da die ν NH-Frequenz dieser letzteren Indigoide der von SCHIGORIN³³⁾ am Indigo-Dampf gemessenen ν NH-Frequenz von 3405/cm entspricht, deutet dieser Wert auf eine freie, nichtassoziierte NH-Gruppe; dagegen spricht die längerwellige ν NH-Bande bei den Indigoiden der ersten Gruppe eindeutig für das Vorliegen von Wasserstoffbrücken.

Nun tragen alle Indigoide der zweiten Gruppe voluminöse Substituenten in 7.7'-Stellung; bei den Angehörigen der ersten Gruppe ist diese Stellung dagegen unsubstituiert. Durch die 7.7'-ständigen Substituenten wird die Ausbildung von Wasserstoffbrücken verhindert; wie HOLT und SADLER³⁵⁾ gezeigt haben, liegt hierin ein Argument für zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken.

Gestützt wird diese Annahme durch die ν NH-Frequenz von 1.2-Bis-[3-oxo-indolyliden-(2)]-äthan (XVII). Die Geometrie dieses Moleküls, wie man sie unter Annahme von 120°-Valenzwinkeln an den C-Atomen (sp^2 -Hybridisierung) und plausiblen Bindungslängen (C=C 1.36 Å, C—C 1.46 Å) erhält, ergibt einen innermolekularen N...O-Abstand, der mit ca. 4.8 Å fast doppelt so groß ist wie im Indigo. Innermolekulare Wasserstoffbrücken können deshalb für diese Verbindung mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Dagegen scheint die Tatsache, daß sich das O-Atom und das H-Atom der



XVII

NH-Gruppe in diesem Molekül im Gegensatz zum Indigo im gleichen Abstand von der Moleküllängsachse befinden, für die Ausbildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken besonders günstig zu sein; die ν NH-Frequenz von 3170/cm entspricht einer besonders festen Brückenbindung.

Tab. 3 zeigt auch, daß sich die CO-Frequenzen der Indigoide der ersten und zweiten Gruppe sehr deutlich unterscheiden. Diejenigen Indigoide, für die auf Grund der ν NH-Frequenzen zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken angenommen werden, besitzen eine CO-Frequenz um 1630/cm; die Indigoide, bei denen die Ausbildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken durch voluminöse Substituenten in 7.7'-Stellung verhindert ist, zeigen dagegen eine CO-Frequenz von 1650 bis 1660/cm.

Diese Daten legen den Schluß nahe, daß die Wasserstoffbrücken im Indigo die ν NH-Bande um 100 bis 150 und die ν CO-Bande um 25–30/cm gegenüber dem Normwert nach kleineren Wellenzahlen verschieben. Diese Verschiebungen liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie bei sekundären Säureamiden beobachtet werden.

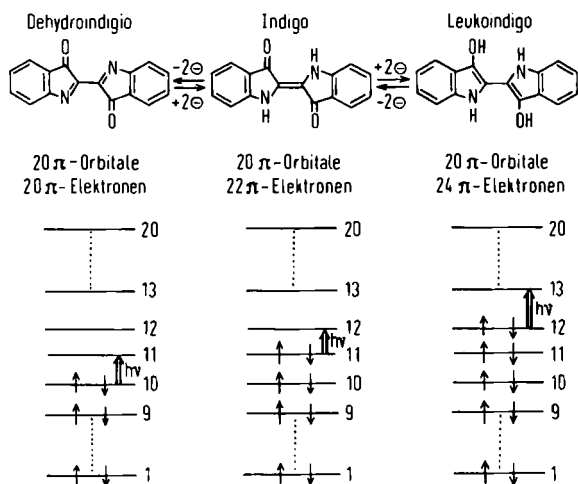
5. DISKUSSION

Die Gegenüberstellung der spektroskopischen Eigenschaften des Indigo, seines Oxydationsproduktes Dehydroindigo und seines Reduktionsproduktes Leukoindigo mit der π -Elektronenanordnung dieser Verbindungen legt nahe, die beobachteten Unterschiede durch qualitative Betrachtungen auf der Grundlage der MO-Theorie zu deuten. Die Anzahl der molekularen π -Elektronenzustände (π -Orbitale) ist durch die Zahl der Atome gegeben, welche das konjugierte System aufbauen. Diese Anzahl ist bei allen hier betrachteten Verbindungen 20. Im Gegensatz zu der Anzahl der π -Orbitale ist ihre Besetzung in den drei Verbindungen jedoch verschieden (vgl. hierzu Abbild. 5); beim Indigo liefert jedes C- und O-Atom je ein π -Elektron, die beiden NH-Gruppen jedoch zwei; insgesamt enthält Indigo somit 22 π -Elektronen, die sich entsprechend dem PAULI-Prinzip auf die 11 energetisch tiefsten der 20 Orbitale verteilen.

Oxydiert man Indigo zu Dehydroindigo, so werden ihm hierbei zwei π -Elektronen entzogen, die pyrrolähnlichen N-Atome gehen nun in pyridinähnliche über und tragen jetzt nur noch je ein π -Elektron. Das Molekül enthält daher nur noch 20 π -Elektronen, die sich paarweise auf die 10 tiefsten Orbitale verteilen.

In der reduzierten Form, dem Leukoindigo, steuern beide N-Atome und beide O-Atome je zwei Elektronen ihrer freien Elektronenpaare zum molekularen π -Elektronensystem bei, so daß jetzt die 12 tiefsten π -Orbitale von insgesamt 24 π -Elektronen besetzt sind.

Diese Unterschiede in der Besetzung der π -Orbitale machen nun die Unterschiede in der ν CO-Frequenz und in der Lichtabsorption verständlich (vgl. Abbild. 5).



Abbild. 5. Besetzung der π -Elektronenzustände in Indigo, Dehydroindigo und Leukoindigo (schematisch)

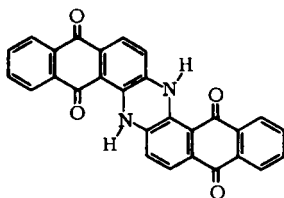
Beim Dehydroindigo werden im wesentlichen nur bindende Zustände besetzt; hier haben wir daher eine ν CO-Frequenz, wie sie etwa normalen ungesättigten Fünfringketonen entspricht. Beim Indigo wird zusätzlich ein weiteres π -Orbital besetzt; die

damit verbundene Abnahme der νCO -Frequenz zeigt, daß die entsprechende Wellenfunktion in der CO-Bindung eine Knotenebene besitzt und daher dort lockernd wirkt. Im Leukoindigo wird außerdem noch der nächsthöhere π -Zustand besetzt; die νCO -Frequenz sinkt nochmals kräftig ab, etwa auf den Wert einer phenolischen CO-Einfachbindung. Auch diese Wellenfunktion wirkt also infolge einer Knotenstelle in der CO-Bindung dort lockernd. Damit werden auch die Unterschiede der drei Verbindungen in der Lichtabsorption verständlich: Die langwelligsten Banden dieser drei Substanzen entsprechen jeweils anderen Elektronenübergängen:

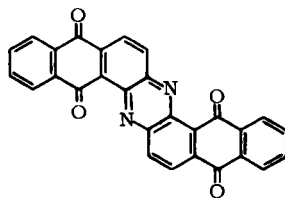
| | |
|--|--------|
| beim Dehydroindigo ist es der Übergang | 10—11 |
| beim Indigo | 11—12 |
| beim Leukoindigo | 12—13. |

Daß die Rumpfpotentiale der verschiedenen Moleküle und damit auch die energetischen Abstände jeweils ein wenig voneinander verschieden ausfallen, ändert nichts am Grundsätzlichen dieser Betrachtung.

Die hier vorgeschlagene Vorstellung macht verständlich, welche π - π^* -Übergänge für die Farbe der Indigoide und ihrer Leuko- und Dehydroverbindungen maßgebend sind. Sie ist jedoch keineswegs auf Indigofarbstoffe beschränkt, sondern gilt mutatis mutandis für alle Küpenfarbstoffe; so erklärt sie zwanglos die Befunde WYMANs sowie von DURIE und SHANNON³⁸⁾ am Indanthrenblau, die für die νCO -Frequenz des Indanthrons (XVIII) 1650, aber bei der Dehydroverbindung XIX 1673/cm fanden.



XVIII



XIX

Der Frequenzunterschied zwischen der νCO -Frequenz des Farbstoffes und seiner Dehydroform ist hier nicht so groß wie bei Indigo und Dehydroindigo, doch kann dies zwanglos auch auf das größere und stärker in sich geschlossene π -Elektronensystem des Indanthrenblaus zurückgeführt werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Die Lage der νCO -Bande der Indigoide und die Lichtabsorption werden beide im wesentlichen durch die π -Elektronenverteilung des Moleküls bestimmt. Die niedrige νCO -Frequenz ist daher als ein Charakteristikum der indigoïden Struktur anzusehen. Die Unterschiede in der νCO -Frequenz und Lichtabsorption von Indigo, Dehydroindigo und Leukoindigo finden ihre zwanglose Erklärung in der stufenweisen Besetzung der molekularen π -Elektronenzustände.

Die Benzolringe im Indigo-Molekül beteiligen sich nur geringfügig an der für die Farbigekeit und die CO-Frequenz verantwortlichen Mesomerie; dagegen wird die Ladungsverteilung durch die Natur des Fünfring-Heteroatoms bestimmt. Die CO-

³⁸⁾ G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4599 [1956]; R. A. DURIE und J. S. SHANNON, Austral. J. Chem. **11**, 189 [1958].

Frequenz liegt um so tiefer und die Lichtabsorption um so langwelliger, je bereitwilliger das Heteroatom als Elektronendonator fungiert. Die π -Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung läßt sich gewissermaßen einem „Tauziehen“ um die freien Elektronen des Ringheteroatoms zwischen diesem einerseits und dem Carbonylsauerstoff andererseits vergleichen. Die Untersuchung der ν NH- und ν CO-Frequenzen des Indigo und einiger substituierter Indigoide hat gezeigt, daß im festen Zustand zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen, die die CO-Frequenz von 1650 bis 1660 nach 1626/cm und die NH-Frequenz von 3400 nach 3246/cm verschieben.

Wir danken den Herren Prof. R. PUMMERER (Erlangen) für anregende Korrespondenz, Prof. H. FIESSLMANN (Erlangen) für die Überlassung der Thiophenindigoide sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und den FARBERWERKEN HOECHST für einige technisch dargestellte Indigofarbstoffe. Den cand. chem. U. LINDEMANN, G. KUNZ, H. MEIER und E. WILLE danken wir für die Herstellung und Reinigung einiger Präparate.

Diese Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, nachhaltig gefördert. Diesen Institutionen sind wir hierfür zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

¹⁵N-Indigo: 2.2 g *Phthalimid-kalium* (Isomet-Corporation, Palisades Park, N. J., USA, 96.7% ¹⁵N) wurden nach HOFMANN abgebaut. Die entstandene *Anthranilsäure* (1.2 g = 73% d. Th., Schmp. 142°) wurde mit *Chloressigsäure* in die *Phenylglycin-o-carbonsäure* übergeführt (1.2 g = 70% d. Th.) und mit *Acetanhydrid* und Natriumacetat zum *Diacetylxindoxyl* umgesetzt. Nach Verseifung mit 0.1 n NaOH wurde der *Indigo* durch Oxydation mit Luftsauerstoff ausgefällt, durch Auskochen mit Pyridin gereinigt und bei 190°/10⁻⁴ Torr sublimiert. Ausb. 0.4 g (59% d. Th.).

Die halogensubstituierten Indigoide³⁹⁾, ihre Dehydroderivate⁴⁰⁾, *N.N'.O.O'*-Tetramethylleukoindigo⁴¹⁾, *N.N'.O.O'*-Tetraacetyl-leukoindigo⁴²⁾ und Diisatogen⁴³⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Indigo ließ sich besonders glatt mit dem von R. KUHN und J. HAMMER⁴⁴⁾ beschriebenen aktiven Bleioxyd zu Dehydroindigo⁴⁵⁾ oxydieren. Nach Hochvakuumsublimation (10⁻⁴ Torr) bei 125° zeigte das IR-Spektrum keine Banden der Ausgangsverbindung Indigo mehr.

Die *IR-Spektren* wurden mit Perkin Elmer Spektrometer Modell 21 (NaCl-Prisma) bzw. Modell 125 (Gitter) an KBr-Preßlingen gemessen. Zur genauen Bestimmung der ν NH-Frequenzen wurden Hostaflonöl-Suspensionen verwendet; die Messungen wurden mit einem Leitz-Spektrometer mit LiF-Prisma durchgeführt, das NH₃-Spektrum zur Eichung jeweils mitregistriert.

Die *Lichtabsorptionsspektren* wurden mit einem Perkin Elmer-Spektralphotometer Modell 137 UV gemessen. Die Konzentration der Lösungen betrug 10 mg/l (Schichtdicke 1 cm), so-

³⁹⁾ B. J. HOLT und P. W. SADLER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 148, 481 [1958]; P. W. SADLER, J. Amer. chem. Soc. 78, 1251 [1956].

⁴⁰⁾ L. KALB und L. VOGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 2117 [1924].

⁴¹⁾ R. PUMMERER, F. MEININGER, G. SCHROTT und H. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 590, 195 [1954].

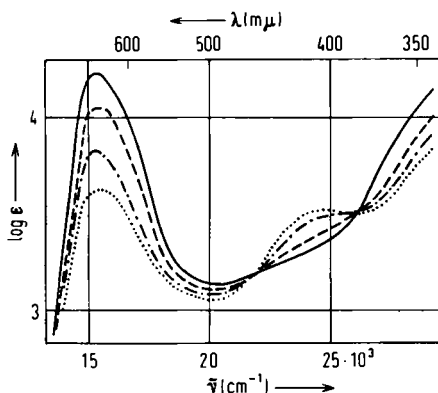
⁴²⁾ TH. POSNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1815 [1926].

⁴³⁾ A. v. BAEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 52 [1882].

⁴⁴⁾ Chem. Ber. 83, 413 [1950].

⁴⁵⁾ L. KALB, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3652 [1909].

fern dies die Löslichkeit erlaubte. Für die Messungen der kristallinen Verbindungen nach der KBr-Preßtechnik wurden 0.01–0.1 mg auf 200 mg KBr verwendet. Für alle gemessenen Indigoide liegt die Intensität der langwelligsten Absorptionsbande zwischen $\log \epsilon = 4$ und 5, so daß es sich ohne Frage um $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge handelt. Wir haben darauf verzichtet, die Extinktionskoeffizienten anzugeben; denn einerseits ist die Löslichkeit vieler Indigoide so gering, daß es schwierig ist, Lösungen definierter Konzentration herzustellen, andererseits reagieren die Indigoide mit chlorierten Lösungsmitteln bzw. deren Zersetzungsprodukten und werden nach kurzer Zeit entfärbt (vgl. Abbild. 6).



Abbild. 6. Zersetzung des *N*-Methyl-indigo in symm.-Tetrachloräthan (jeweils im Abstand von 2 Min. registriert)

Ähnliches hat auch G. M. WYMAN festgestellt (Privatmitteil.): er fand, daß je nach Art des Lösungsmittels der beobachtete Extinktionskoeffizient mit der Zeit ab- oder auch zunimmt, je nachdem, ob der Farbstoff sich zersetzt oder kolloidale Aggregate in Einzelmoleküle dissoziieren.