

Heinrich Hermann*) und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, VIII¹⁾

Die Eigenschaften des 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidens, einer Verbindung mit dem Grundchromophorsystem der Thioindigo-Farbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. November 1967)

Der Vergleich der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften des *trans*- und des *cis*-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidens (**6** und **7**) mit denen des Thioindigos (**1**, X = S) und des Thiophenindigos (**2**, X = S) und die für die Indigofarbstoffe typische hypochrome Verschiebung des längstwelligigen UV-Maximums bei Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems von **6** zeigen, daß **6** zur Klasse der Indigofarbstoffe gehört. Das chromophore System in **6** ist damit als der Thioindigo-Grundchromophor anzusehen, wie bereits aus quantenchemischen Rechnungen geschlossen worden war.

Die Lichtabsorption des Indigos (**1**, X = NH) ist im Vergleich zu anderen Molekülen mit ähnlicher Ausdehnung des mesomeren Systems ungewöhnlich langwellig. Diese auffallende Eigenschaft hat seit der Aufklärung der Struktur des Indigos Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen²⁾ über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe der Indigoide gegeben. Trotzdem konnte dieses Problem bis in die neueste Zeit nicht zufriedenstellend geklärt werden, da es nicht gelang, den Indigo eindeutig in eine der bekannten Farbstoffklassen³⁾ einzuordnen und festzustellen, welcher Teilbezirk seines Moleküls für seine langwellige Absorption verantwortlich ist.

Unter Anwendung der einfachen LCAO-MO-Methode nach *Hückel* auf dieses Problem ließ sich zeigen⁴⁾, daß bei einer schrittweisen Verkleinerung des mesomeren Systems des Indigos durch „Abspaltung“ erst der Aromaten, dann auch der beiden peripheren Doppelbindungen von **2** unter Erhalt des zentralen konjugierten Systems in der Reihe **1**, **2**, **3** alle typischen Indigo-Eigenschaften — wie z. B. die tiefe Farbe und das Redoxverhalten — erhalten bleiben.

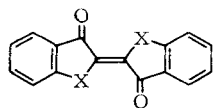
*) *H. Hermann*, Auszug aus der Dissertat., Univ. Göttingen 1966.

¹⁾ VII. Mittel.: *H. Hermann* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **101**, 1708 (1968), vorstehend.

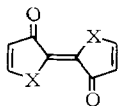
²⁾ Literaturübersicht bei *W. Lüttke* und *M. Klessinger*, Chem. Ber. **97**, 2342 (1964).

³⁾ *S. Dähne*, Z. Chem. **5**, 444 (1965); *S. Dähne* und *D. Leupold*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 618 (1966).

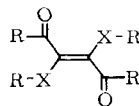
⁴⁾ *M. Klessinger* und *W. Lüttke*, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. **2**, 315 (1963).



1



2

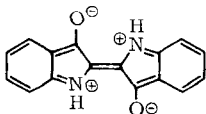


3

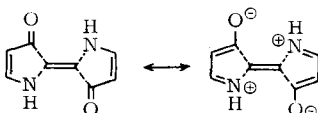
X = NH, S, Se, O

Jede weitere Verkleinerung des Systems 3, etwa durch „Abspaltung“ einer Carbonyl- oder einer Donatorgruppe X oder auch eine Trennung des Moleküls 1 an der zentralen Doppelbindung, führt zum Verlust dieser charakteristischen Eigenschaften. Das zentrale mesomere System 3 ist somit als der Grundchromophor der Indigofarbstoffe aufzufassen. Wie eine Pariser-Parr-Pople-Rechnung für das System 3 zeigt⁵⁾, hängt die Lage seines längstwelligsten π - π^* -Überganges stark von der Konfiguration und der Konformation der Carbonylgruppen ab. Danach ist für den Chromophor 3 mit den Carbonylgruppen in *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration (8), wie sie nach Kristallstrukturanalysen⁶⁾ auch im Indigomolekül selbst vorliegt, die längstwellige Absorption zu erwarten.

Im Widerspruch zu diesen Vorstellungen steht eine neuerdings von *Leupold* und *Dähne*^{7,8)} vertretene Auffassung. Auf der Grundlage von Berechnungen nach einer von ihnen entwickelten MO-Methode, mit der sie die Elektronenstruktur verschiedener Farbstoffsysteme durch Kopplung von Merocyaninen über Hauptvalenzen beschreiben, fassen sie den Indigo als Quadrupolmerocyanin 4 im Sinne von *Kuhn*⁹⁾ auf. Seine spezifische Elektronenverteilung kann danach durch die Kopplung von zwei Heptamethinen über die zentrale Doppelbindung wiedergegeben werden. *Leupold* und *Dähne* betrachten deshalb das System 2 vom Typ des Pyrrolindigos (X = NH)



4



5

als den Stammchromophor der Indigofarbstoffe, da seine Elektronenstruktur – wie die Formulierung 5 anzeigt – noch durch die formale Kopplung zweier Trimethine über die zentrale Doppelbindung beschrieben werden könne. Die Gruppierung 3 lehnen sie als Indigo-Grundchromophor ab, da diese nicht mehr die notwendigen Strukturelemente gekoppelter Merocyanine besitze. Vielmehr sehen sie 3 als substituiertes Polyen an⁸⁾, das nicht für die typischen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der Indigofarbstoffe verantwortlich gemacht werden könne.

⁵⁾ M. Klessinger, *Tetrahedron* [London] **22**, 3355 (1966).

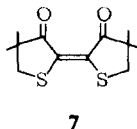
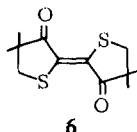
⁶⁾ H. v. Eller-Pandraud, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **5**, 142 (1952); *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **238**, 1894 (1954); **239**, 975 (1954); *Bull. Soc. chim. France* **106**, 1429, 1433, 1438, 1444 (1955); E. A. Gribowa, G. S. Schdanow und G. A. Golder, *Kristallografiya* **1**, 53 (1956), *C. A.* **50**, 13553 (1956).

⁷⁾ D. Leupold und S. Dähne, *Theoret. chim. Acta* **3**, 1 (1965).

⁸⁾ S. Dähne und D. Leupold, *Angew. Chem.* **78**, 1029 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 984 (1966).

⁹⁾ R. Kuhn, *Naturwissenschaften* **20**, 620 (1932).

Mit dem Thioindigo (**1**, $X = S$), dem Thiophenindigo (**2**, $X = S$)¹⁰ und dem kürzlich dargestellten 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**6** und **7**)¹¹



liegen nun alle Vertreter der theoretischen „Abbaureihe“ **1**, **2**, **3** – mit der gleichen Konfiguration und Konformation der Carbonylgruppen – in Substanz vor. Ein Vergleich der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser drei Verbindungen sollte nun eine Entscheidung zwischen den beiden genannten Auffassungen über die Natur des Stammchromophors der Indigofarbstoffe ermöglichen. Dabei gilt es besonders, **6** auf typische Indigo-Eigenschaften zu prüfen wie: ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption, Redoxverhalten, thermische Stabilität, Löslichkeit und die hypsochrome Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei Verlängerung des zentralen $C=C$ -Leitsystems um eine Doppelbindung.

Vergleich der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **6** mit denen des Thioindigos (**1**, $X = S$)

Beim Vergleich der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **6** mit denen des Thioindigos (**1**, $X = S$) stellt man eine weitgehende Parallelität fest:

1. **6** besitzt die für einen Indigo-Grundchromophor geforderte ungewöhnliche langwellige Absorption: Die Lage des langwelligen Maximums von **6** ist, im Vergleich zum Thioindigo, trotz Verkleinerung des mesomeren Systems von 22 auf 10 π -Elektronen nur um 88 $m\mu$ (3580/cm) kurzwellig verschoben, und zwar von 546 nach 458 $m\mu$ (in Chloroform). Wie aus Abbild. 1 hervorgeht, bleibt die für Indigoide charakteristische unsymmetrische Bandenform erhalten, die in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan (Abbild. 2) oder Benzol sogar eine Schwingungsstruktur erkennen läßt.

2. **6** besitzt einen unerwartet hohen Schmelzpunkt von 234°, der nur wenig unter dem des Thioindigos (**1**, $X = S$) mit 280° und sogar über dem des Thiophenindigos (**2**, $X = S$) mit 210° (Zers.) liegt.

3. **6** zeigt die für Indigoide charakteristische geringe Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln.

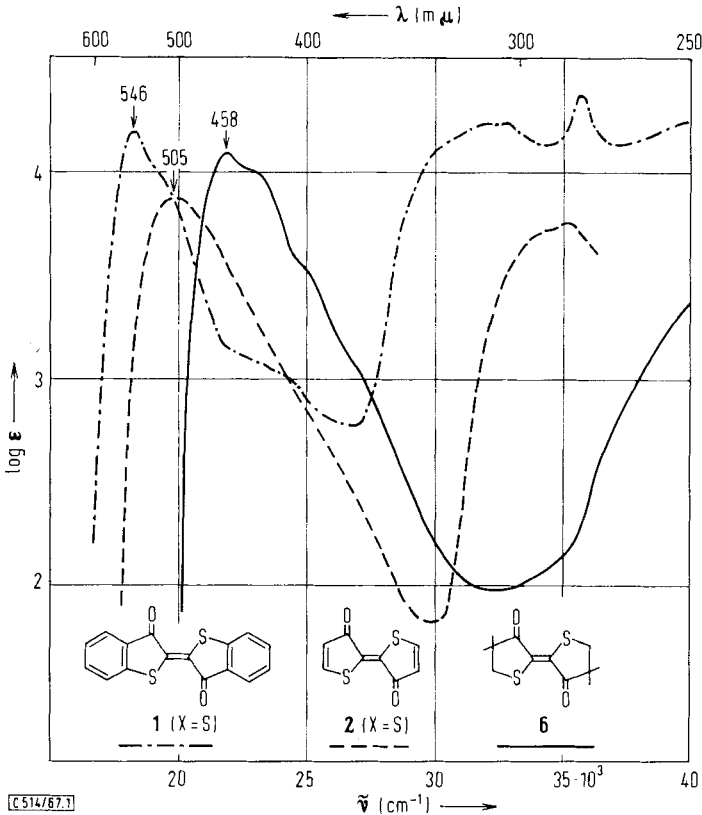
4. **6** läßt sich, wie alle Indigoide, mit Natriumdithionit zu seiner Leukoform – dem 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyl¹¹ – reduzieren, das leicht wieder zu **6** oxydiert werden kann.

5. **6** kann in der für die Klasse der Thioindigoide typischen Weise^{11,12)} bei Bestrahlung von der *trans*- in die *cis*-Form umgelagert werden. Das Bithiolanyliden **6** zeigt in allen hier verwendeten Lösungsmitteln das UV/S-Spektrum eines *trans-cis*-

¹⁰⁾ H. Fiesselmann, Angew. Chem. **71**, 377 (1959); Chem. Ber. **87**, 841 (1954).

¹¹⁾ G. M. Wyman und W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1487 (1951).

¹²⁾ G. M. Wyman und A. F. Zenhäusern, J. org. Chemistry **30**, 2348 (1965).



Abbild. 1. UV/S-Spektrum des Thioindigos (1, X = S), des Thiophenindigos (2, X = S) und des 3.3'-Dioxo-4.4.4',4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidens (6) in Chloroform-Lösung

Gleichgewichtsgemisches (Abbild. 2), erkennbar an der reversiblen Änderung der Intensität der Absorptionsbanden bei Einstrahlung von Licht unterschiedlicher Wellenlänge.

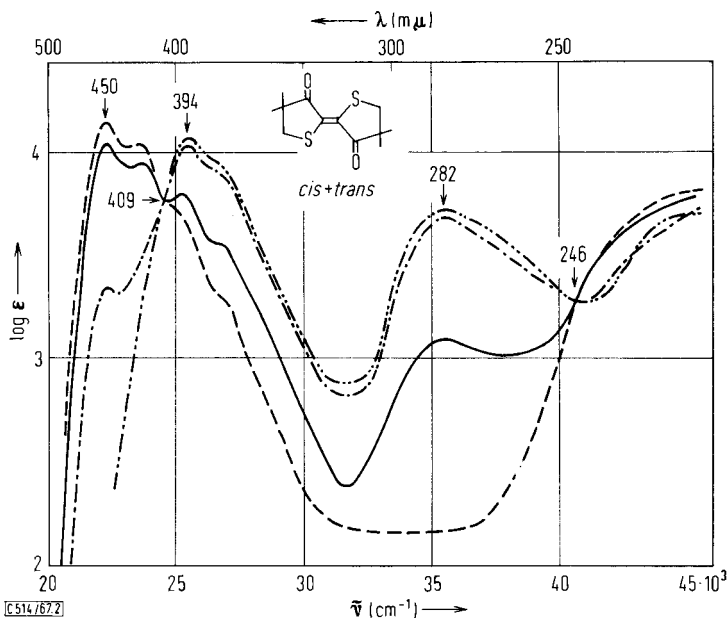
Die Lage dieses *trans-cis*-Gleichgewichtes hängt, wie bereits von Brode und Wyman¹¹⁾ für das Gleichgewicht zwischen *trans*- und *cis*-Thioindigo beobachtet, von der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichtes⁷⁾, vom Lösungsmittel und von der Temperatur ab. Polare Lösungsmittel wie Äthanol oder Chloroform oder Temperaturerhöhung begünstigen die *trans*-Form.

Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums ergibt eine Anreicherung der *cis*-Form 7, Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht eine Zunahme der *trans*-Form 6 (s. Abbild. 2).

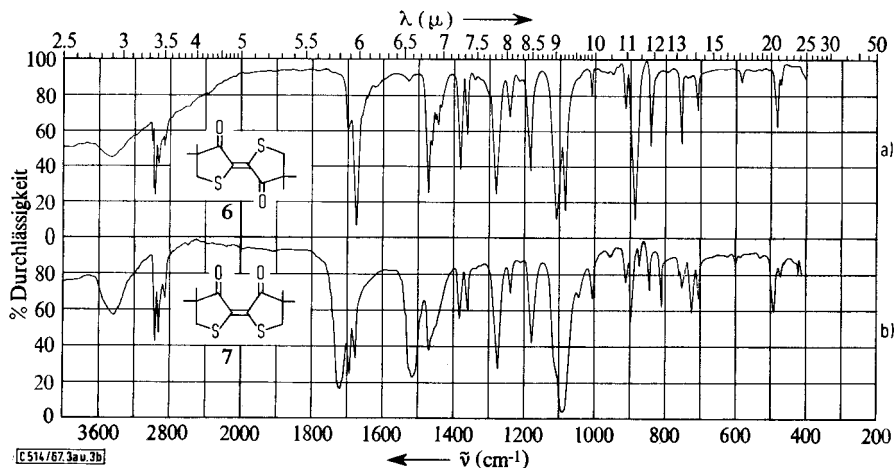
Durch Chromatographie einer Benzol-Lösung an Aluminiumoxid im Dunkeln konnten beide Isomere getrennt werden¹⁾; allerdings gelang es nicht, völlig reines *cis*-Isomeres zu isolieren, da am Aluminiumoxid immer eine langsame Isomerisierung erfolgte. Die UV/S-Spektren der reinen *trans*- bzw. *cis*-Form 6 und 7 wurden

daher nach dem von Brode und Wyman¹¹⁾ für den Thioindigo entwickelten Verfahren aus dem Spektrum des *trans-cis*-Gemisches ermittelt.

Eine Zuordnung der beiden Konformeren zur *trans*- bzw. *cis*-Form war an Hand der IR-Spektren (Abbild. 3) möglich.



Abbild. 2. UV/Spektrum eines Gemisches aus *trans*- und *cis*-3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanylidens (6 und 7) in Cyclohexan-Lösung: Nach Bestrahlung mit UV-Licht (—); nach Bestrahlung mit Tageslicht (· · · · ·); und die daraus berechneten Spektren der reinen Isomeren: *trans* (---) und *cis* (- · - · - · -)



Abbild. 3. IR-Spektren des *trans*- und des *cis*-3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanylidens (6 und 7) in der KBr-Tablette (7 ist geringfügig mit 6 „verunreinigt“, wie aus dem Auftreten der Banden bei 1674 und 888/cm im Spektrum von 7 hervorgeht)

Bei dem Isomeren mit dem dominierenden Absorptionsmaximum bei 450 m μ handelt es sich um die *trans*-Form **6**, da es im IR-Spektrum nur eine — die antisymmetrische — Carbonylfrequenz bei 1674/cm zeigt, wie das für ein zentrosymmetrisches Molekül der Punktgruppe C_{2h} charakteristisch ist; die symmetrische Carbonyl- und die Doppelbindungsfrequenz sind hier (durch das Alternativverbot bedingt) symmetrieverboten.

Im Gegensatz hierzu beobachtet man im IR-Spektrum des Isomeren mit dem Absorptionsmaximum um 400 m μ zwei Carbonylfrequenzen bei 1692 und 1719/cm und eine intensive Doppelbindungsfrequenz bei 1520/cm, wie das nach den Auswahlregeln für das *cis*-Isomere **7** als einem Molekül der Punktgruppe C_{2v} zu erwarten ist.

6. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande von **6** bzw. **7** (s. Tab. 1) ist im Falle organischer Lösungsmittel nur gering. Die Parallelität im Solvatochromieverhalten von **6** und von Thioindigo (1, X = S)¹³ legt den Schluß nahe, daß für beide der gleiche Solvationsmechanismus wirksam ist¹⁴. Abweichungen von diesem Solvatochromieverhalten beobachtet man nur an Lösungen in konz. Schwefelsäure bzw. Trifluoressigsäure, Lösungsmitteln, in denen eine Protonierung des Chromophors eintritt. So zeigt **6** in konz. Schwefelsäure im Vergleich zum Dampfzustand eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Maximums um 187 m μ (5900/cm) von 431 nach 618 m μ (für Chloroform als Lösungsmittel nur

Tab. 1. Lichtabsorptions-Daten^{a)} des *trans*- und *cis*-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**6** und **7**) und Thioindigos (1, X = S) in verschiedenen Lösungsmitteln (λ_{\max} in m μ) im Vergleich mit den aus der PPP-Rechnung gewonnenen Daten

	Thioindigo (1, X = S)		Bithiolanyliden 6 bzw. 7					%		<i>cis</i> ^{c)}
	<i>trans</i> (6)	<i>cis</i> (7)	<i>trans</i> (6)	<i>cis</i> (7)	isosbest. Punkt	Punkt		TL	UV	
	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\max} (log ϵ)	λ_{\max} (log ϵ)	ϵ_1/ϵ_2 ^{b)}	λ_1 (log ϵ)	λ_2 (log ϵ)		
PPP-Rechnung ⁵⁾	—	—	453 <i>f</i> = 0.34	398 0.27	263 0.12	2.25	—	—	—	—
Dampf	508 ¹⁵⁾	—	431	—	—	—	—	—	—	—
Cyclohexan	537 ¹³⁾	—	450 (4.13)	394 (4.05)	282 (3.68)	2.38	409 (3.75)	245 (3.25)	86	31
Benzol	545 ¹³⁾	486 ¹¹⁾	454 (4.10)	400 (4.10)	287 (3.76)	2.19	415 (3.81)	—	82	22
Äthanol	542 ¹³⁾	—	453 (4.09)	407 (4.09)	289 (3.72) [†]	2.30	421 (3.89)	247 (3.30)	69	22
Chloroform	548 ¹³⁾	491 ¹¹⁾	458 (4.07)	406 (4.08)	289 (3.77)	2.08	420 (3.82)	—	65	17
Essigsäure	539 ¹³⁾	—	450	399	—	—	418	—	42	5
KBr	552 ¹⁵⁾	—	473—483 ^{d)}	—	—	—	—	—	—	—
Trifluoressigsäure	—	—	483	522	350	—	492	384	30	—
Schwefelsäure (konz.)	642 ¹⁶⁾	—	618	529	357	—	560	390	—	—

a) Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur die Lage des längstwelligsten Überganges (0—0-Übergang) einer Bande angegeben; Schwingungsstruktur oder kurzwellige Schultern siehe l. c.¹¹⁾.

b) Quotient aus ϵ_{\max} der Übergänge bei 400 und 280 m μ für **7**.

c) Prozent *cis*-Anteil im *trans/cis*-Gemisch (**6** und **7**) nach Bestrahlung mit Tageslicht (TL), bis keine Änderung des Spektrums mehr beobachtbar ist, und Prozent *cis*-Anteil bei Bestrahlung mit UV-Licht (UV).

d) λ_{\max} wird mit zunehmendem Verreibungsgang nach kürzeren Wellen verschoben.

13) M. A. Mostoslavkii, V. A. Izmailskii und M. M. Shapkina, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1731 (1962); C. A. **58**, 2021 (1963).

14) ν_{\max} von **1** (X = S) gegen ν_{\max} von **6** (in cm⁻¹) aus Tab. 1 in den verschiedenen Lösungsmitteln gegeneinander aufgetragen, gibt eine Gerade mit der Steigung 1; s. a. W. M. Schubert, H. Steady und J. M. Craven, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1353 (1960).

27 $m\mu$, 1380/cm), die wesentlich größer ist, als sie für Thioindigo (134 $m\mu$ (3300/cm), von 508 nach 642 $m\mu$) gefunden wird. Im Gegensatz zum Thioindigo führt diese Protonierung von **6** aber nicht zu einer Stabilisierung der *trans*-Form¹⁵⁾, sondern es findet innerhalb kurzer Zeit eine quantitative Umlagerung der *trans*- in die *cis*-Form statt, leicht erkennbar an dem Farbumschlag der Lösung in konz. Schwefelsäure von Tiefblau nach Rot. Durch Bestrahlung mit Licht kürzerer Wellenlänge ist eine Rückumlagerung der protonierten Form von *cis*- nach *trans* — wie in den anderen Lösungsmitteln — nicht möglich. Es ist anzunehmen, daß sowohl die *trans*- als auch die *cis*-Form in konz. Schwefelsäure als doppelt protonierte Spezies vorliegen¹⁶⁾.

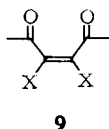
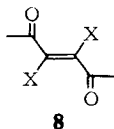
In Trifluoressigsäure-Lösung zeigt die *trans*-Form eine relativ schwache, die *cis*-Form eine so starke bathochrome Verschiebung, daß eine Umkehrung der Reihenfolge der längstwelligen Absorptionsmaxima von **6** und **7** eintritt: die *cis*-Verbindung absorbiert jetzt bei wesentlich längeren Wellen ($\lambda_{\max} = 522 m\mu$) als die *trans*-Verbindung ($\lambda_{\max} = 483 m\mu$).

Verglichen damit zeigen **6** und **7** in Essigsäure das normale Solvatochromieverhalten wie in den anderen organischen Lösungsmitteln (s. Tab. 1). Daraus ist zu schließen, daß auch in Trifluoressigsäure eine Protonierung stattfindet. Das Spektrum der *cis*-Form **7** in Trifluoressigsäure entspricht nach Lage und Form der Banden dem Spektrum von **7** in konz. Schwefelsäure, so daß anzunehmen ist, daß **7** auch in Trifluoressigsäure in doppelt protonierter Form vorliegt. Wegen ihrer geringeren Bandenverschiebung dürfte die *trans*-Verbindung **6** in monoprotionierter Form vorliegen.

Bei Einwirkung von Tageslicht auf Lösungen von **6** und **7** in Trifluoressigsäure stellt sich ein *cis-trans*-Gleichgewicht ein, das zu etwa 70% auf der Seite der *trans*-Form liegt. Bestrahlung mit UV-Licht führt zu quantitativer Zersetzung. In Essigsäure ist dagegen eine reversible *trans-cis*-Isomerisierung möglich.

Vergleich der UV/S- und IR-spektroskopischen Daten von **6** und **7** mit der PPP-Rechnung

Die vorstehend beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften von **6** und **7** stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der PPP-Rechnung für den Indigo-Grundchromophor^{4,5,17)}. Ein Vergleich dieser für einen Chromophor **3** mit Schwefel als Heteroatom in Lösung beobachteten Daten ist deshalb möglich, weil die spektroskopischen Eigenschaften des Indigos in der Gasphase gut mit denen des Thioindigos in kondensierter Phase übereinstimmen¹⁵⁾. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, liefert die PPP-Rechnung für den Chromophor **3** mit *trans-s-cis-s-cis*- (**8**) bzw. *cis-s-cis-s-cis*-Konformation (**9**) der Carbonylgruppen die gleiche Lage des längstwelligen Überganges, wie sie für **6** und **7** experimentell erhalten wird.



¹⁵⁾ M. Klessinger und W. Lüttke, Chem. Ber. **99**, 2136 (1966).

¹⁶⁾ W. R. Brode und G. M. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4267 (1951).

¹⁷⁾ W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. **78**, 638 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 598 (1966).

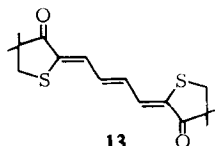
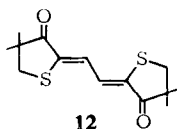
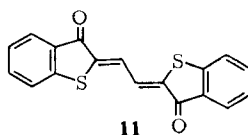
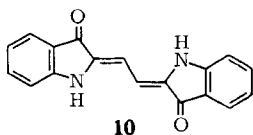
Die beobachtete hypsochrome Verschiebung $\Delta\lambda = 54 \text{ m}\mu$ ($2980/\text{cm}$, in Benzol) beim Übergang von der *trans*-Form **6** (mit der Konformation **8**) zur *cis*-Form **7** (mit der Konformation **9**) stimmt mit dem berechneten Wert $\Delta\lambda = 55 \text{ m}\mu$ ($3080/\text{cm}$) und dem für die entsprechenden Isomeren des Thioindigos beobachteten Wert $\Delta\lambda = 59 \text{ m}\mu$ ($2300/\text{cm}$, in Benzol)¹¹) gut überein. Auch das übrige UV/S-Spektrum wird von der PPP-Rechnung richtig beschrieben. So beobachtet man für **6** keine weitere Absorption bis zu einer Endabsorption unterhalb $250 \text{ m}\mu$.

Entsprechend ist auch nach der Rechnung erst bei $200 \text{ m}\mu$ eine neue Absorptionsbande zu erwarten. Dagegen sollte im Spektrum des *cis*-Isomeren **7** eine Bande bei $263 \text{ m}\mu$ auftreten, die auch bei $282 \text{ m}\mu$ zu beobachten ist. Das Verhältnis der ϵ_{max} -Werte des ersten und zweiten Absorptionsmaximums von **7** stimmt mit dem Verhältnis der für diese Übergänge berechneten Oszillatorstärken recht gut überein (s. Tab. 1).

Weiterhin war nach der PPP-Rechnung für **7** eine höhere Carbonylfrequenz zu erwarten als für **6** (ber. Bindungsgrad $p_{\text{C=O}} = 0.81$ (**8**), 0.85 (**9**)). Die beobachtete Abstufung in den Carbonylfrequenzen von **6** und **7** (beob. $\nu_{\text{C=O}}$ $1674/\text{cm}$ (**6**), $1720/\text{cm}$ (**7**), $\Delta\nu_{\text{C=O}}$ $46/\text{cm}$, in Chloroform) steht damit im Einklang. Bemerkenswert ist hier noch, daß das Ausmaß der kurzwelligen Verschiebung der Carbonylfrequenz beim Übergang von **6** zu **7** von der gleichen Größe ist wie im Falle der Isomeren des Thioindigos ($\nu_{\text{C=O}}$ $1656/\text{cm}$ (**1**, X = S, *trans*), $1702/\text{cm}$ (**1**, X = S, *cis*); $\Delta\nu = 46/\text{cm}$, in Chloroform)¹²).

Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems im Chromophor **6** um eine bzw. zwei Doppelbindungen

Einen weiteren Beweis dafür, daß **6** zu den Indigofarbstoffen gehört, liefert das Verhalten des chromophoren Systems in **6** bei Verlängerung des zentralen Leit-systems um eine oder mehrere Doppelbindungen. Bereits von *Klessinger* und *Lüttke*⁴) betont und auch von *Leupold* und *Dähne*⁷) als besonders charakteristisch für die Klasse der Indigofarbstoffe herausgestellt ist die Tatsache, daß Indigo (**1**, X = NH) wie auch Thioindigo (**1**, X = S) bei Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems um eine Doppelbindung wie in **10** und **11**¹⁸) nicht, wie es bei Cyaninen, Merocyaninen oder Polyenen der Fall ist¹⁹), eine bathochrome, sondern eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums zeigen.



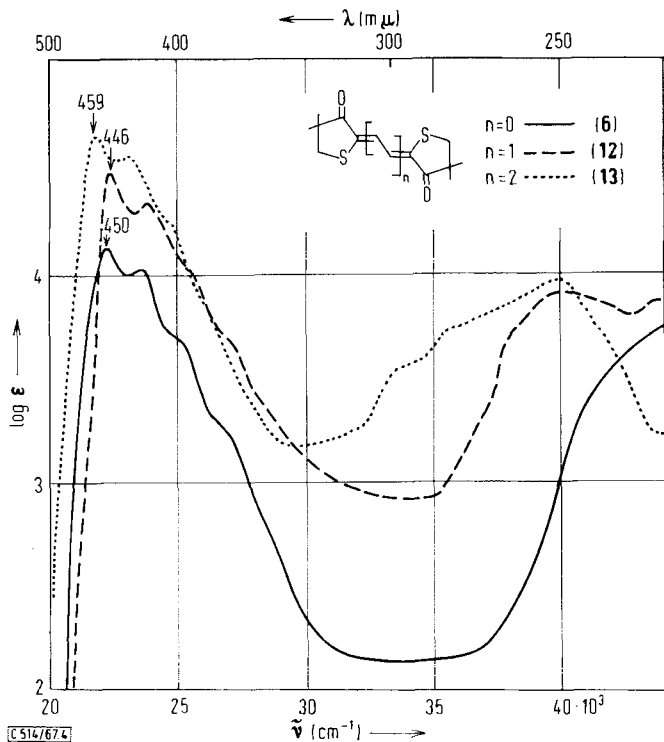
¹⁸) P. Friedländer und F. Risse, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1919 (1914).

¹⁹) S. S. Malhotra und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3812; P. Nayler und M. C. Whiting, ebenda **1955**, 3037.

Um dies für den Chromophor **3** experimentell zu prüfen, stellten wir durch Kondensation von Glyoxal mit 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3) das 1.2-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-thiolanyliden-(2)]-äthan (**12**) dar.

Tab. 2. Vergleich der Lichtabsorptions-Daten von Thioindigo (**1**, X = S); 1.2-Bis-[3-oxo-2.3-dihydro-thionaphthyliden-(2)]-äthan (**11**); Indigo (**1**, X = NH); 1.2-Bis-[3-oxo-indoliny-liden-(2)]-äthan (**10**); *trans*-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**6**); 1.2-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-thiolanyliden-(2)]-äthan (**12**) und 1.4-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-thiolanyliden-(2)]-buten-(2) (**13**) (λ_{\max} in m μ)

	1 (X = NH) λ_{\max}	10 λ_{\max}	1 (X = S) λ_{\max}	11 λ_{\max}	6 λ_{\max} ϵ	12 λ_{\max} ϵ	13 λ_{\max} ϵ
Dampf	540	—	508 ¹⁵⁾	471	431 —	414 —	— —
Cyclohexan	—	—	537	—	450 13400	446 31500	454 46800
Benzol	—	—	545	—	454 12600	455 26500	— —
Äthanol	610 ²⁾	593 ²⁾	542	—	453 12300	451 26200	464 40000
Chloroform	—	—	546	—	458 11700	456 21600	— —
Dimethylformamid	620 ⁴⁾	597 ⁴⁾	541 ⁴⁾	520 ⁴⁾	452 —	452 —	— —
KBr	660 ²⁾	605 ²⁾	552	—	473 —	456 —	464 —



Abbild. 4. UV/S-Spektrum des *trans*-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylids (**6**) und seiner an der zentralen Doppelbindung um eine bzw. zwei Doppelbindungen verlängerten Homologen **12** und **13** (in Cyclohexan)

Es zeigt, im Vergleich zu **6**, tatsächlich die für Indigoide charakteristische hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums (Tab. 2). Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt beim Vergleich der UV/S-Spektren von **6** und **12** in der Gasphase, während in Lösung — durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bedingt — nur eine kleine hypsochrome oder gar keine Verschiebung beobachtbar ist. Erst bei Vergrößerung des mesomeren Systems auf 14 π -Elektronen durch Verlängerung des mittleren Leitsystems um eine weitere Doppelbindung, wie in **13**, erhält man im Vergleich zu **6** eine geringfügige Verschiebung nach längeren Wellen (s. Tab. 2).

Wie aus Abbild. 4 hervorgeht, bleibt die indigo-typische unsymmetrische Bandenform bei Kettenverlängerung erhalten; sie läßt auch hier, wie im Spektrum von **6**, in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Benzol eine Schwingungsstruktur erkennen.

Andererseits beobachtet man für **12** und **13** im Vergleich zu **6** eine starke Intensitätserhöhung des längstwelligen Maximums, wie man das bei Kettenverlängerung erwartet, ferner zeigt sich, daß auch hier die Intensität (ϵ_{\max}) mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels abnimmt.

Diskussion

Wie der vorstehend durchgeführte Vergleich der chemischen und der spektroskopischen Eigenschaften von **6** mit denen des Thioindigos (**1**, $X = S$) und besonders die für Indigoide typische hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums bei Kettenverlängerung gezeigt hat, gehört **6** eindeutig zur Klasse der Indigofarbstoffe. Damit ist experimentell klar gezeigt, daß das chromophore System **3** als Stammkörper der Indigofarbstoffe anzusehen und die periphere Kopplung dieses zentralen Systems mit einer Doppelbindung (wie in **2**) oder einem Aromaten (wie in **1**) lediglich als „Substituenteneffekt“ bezüglich dieses Systems aufzufassen ist. Danach kann der von *Leupold* und *Dähne*^{7,8)} durchgeführte Versuch, die elektronische Struktur des Indigos durch Kopplung von Polymethinen über die zentrale Doppelbindung — wie in **5** gezeigt — zu beschreiben und die daraus gezogene Folgerung, daß es sich bei dem System **2** um den Grundchromophor der Indigoide handelt, nicht das Richtige treffen.

Aus einer Gegenüberstellung der experimentellen Daten in der „Abbaureihe“ Thioindigo (**1**, $X = S$), Thiophenindigo (**2**, $X = S$) und **6** mit den MO-Daten für die Farbstoffsysteme **1**, **2** und **3** ergibt sich, daß bereits die einfachste MO-Rechnung (die sog. Kohlenstoffnäherung⁴⁾) den Gang der beobachteten spektroskopischen Eigenschaften qualitativ richtig wiedergibt (Tab. 3): Man erhält den von der Rechnung vorausgesagten stetigen, aber im Vergleich zur Verkleinerung des π -Elektronensystems doch nur geringfügigen Abfall in der Wellenlänge der Lichtabsorption (ΔE) und für **2** ($X = S$) die niedrigste Carbonylfrequenz (entspr. $\nu_{C=O}$) in dieser Reihe. Die durch den Gang der Carbonylfrequenzen aufgezeigte nicht gleichmäßige Abschwächung des indigoiden Charakters ist auch bei anderen Eigenschaften zu erkennen: So zeigt sich, daß **6** in seinem chemischen und spektroskopischen Verhalten wesentlich besser mit dem Thioindigo übereinstimmt als der Thiophenindigo (**2**), dessen π -Elektronensystem *Leupold* und *Dähne* als den Grundchromophor der Indigofarbstoffe ansehen. So besitzt Thiophenindigo eine wesentlich geringere thermische Stabilität als Thio-

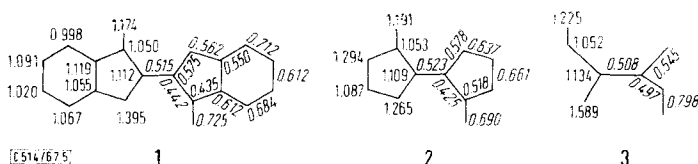
Tab. 3. Vergleich der HMO-Daten (Kohlenstoffnäherung⁴⁾) mit den experimentellen Daten von Thioindigo (**1**, X = S), Thiophenindigo (**2**, X = S) und 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**6**) (λ_{\max} in μm , ν_{\max} in cm^{-1})

	Berechnet		Experimentell						
	ΔE [β]	$\rho_{\text{C}=\text{O}}$ ^{a)}	in CHCl_3 λ_{\max} (ν_{\max})	<i>trans</i> in H_2SO_4 λ_{\max}	Schmp.	<i>cis</i> in CHCl_3 λ_{\max}	isosbest. Punkt λ_{\max}	ϵ	
1 (X = S)	0.224	0.725	546 ¹⁶⁾ (18300)	1650	642	280°	490 ¹¹⁾	510 ¹¹⁾	8900
2 (X = S)	0.242	0.690	505 (19800)	1641	556	210° (Zers.)	476	478	5700
6	0.261	0.798	458 (21800)	1674	618	234°	406	420	6620

^{a)} Zur Definition des Bindungsindex siehe A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 165, Wiley, New York 1961.

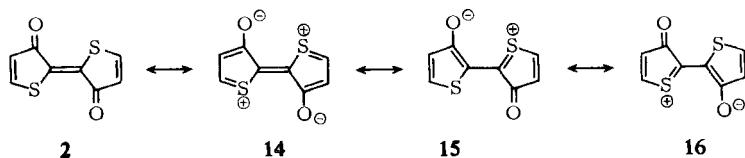
indigo und als **6**, denn er zersetzt sich bereits bei 210°, während **6** bei 234° schmilzt und bis 320° keinerlei Anzeichen eines Zerfalls zeigt. Außerdem zersetzt sich **2**, im Gegensatz zu **6** und Thioindigo, langsam bereits bei der Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. III) in Benzol. Zwar wird in Chloroform als Lösungsmittel noch die von der Theorie geforderte Reihenfolge in der Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums in der Reihe Thioindigo, Thiophenindigo und **6** beobachtet, in konz. Schwefelsäure dagegen absorbiert der Thiophenindigo am kürzestwelligen (s. Tab. 3). Auch bei der *cis-trans*-Isomerisierung verhält sich Thiophenindigo nicht wie Thioindigo oder **6**. Nach Bestrahlung von Thiophenindigo mit Licht der Wellenlänge seines längstwelligen Absorptionsmaximums in Chloroform oder anderen Lösungsmitteln lagert sich die gebildete *cis*-Verbindung im Dunkeln wieder zur *trans*-Form um, während Lösungen von *trans-cis*-Gemischen des Thioindigos oder von **6** bei Raumtemperatur im Dunkeln stabil sind.

Durch Verknüpfung der Donator- und Akzeptorgruppen im Grundchromophor über eine zusätzliche periphere mesomeriefähige Doppelbindungsbrücke im Fünfring — wie in **2** — tritt offenbar eine Abschwächung des Indigo-Charakters durch „Mesomerie-Nebenschluß“ ein. Wie aus dem Moleküldiagramm der einfachen MO-Rechnung für die Reihe **1**, **2** und **3** hervorgeht (s. Abbild. 5), steht die äußere Doppelbindung



Abbild. 5. Moleküldiagramme (HMO-Rechnung, Kohlenstoffnäherung⁴⁾) von Indigo (**1**), Pyrrolindigo (**2**) und dem Indigo-Grundchromophor (**3**)

in **2** in wesentlich stärkerer Wechselwirkung mit dem zentralen chromophoren System **3** als die Benzolringe in **1**, was in der Schreibweise der Mesomerielehre als eine erhöhte Beteiligung der mesomeren Struktur **14** am Grundzustand von **2** neben den Grenzstrukturen **15** und **16**⁴⁾ ausgedrückt werden kann.



Struktur **14** entspricht gerade der nach Ansicht von *Leupold* und *Dähne*^{7,8)} für indigoides Verhalten verantwortlichen Grenzstruktur **5**. Nach den hier vorgelegten experimentellen Ergebnissen ist daher aber die Beteiligung der Struktur **14** am Grundzustand des Thiophenindigos wohl weniger die Ursache für besonders ausgeprägtes indigoides Verhalten als vielmehr verantwortlich für den nicht stetigen Abfall der Indigo-Eigenschaften in der Reihe **1**, **2**, **3** und damit auch für die Abschwächung anderer für die Thioindigoide charakteristischer Eigenschaften.

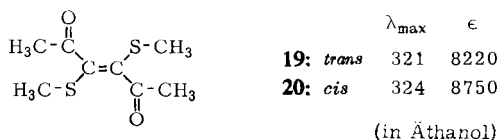
Durch die stärkere Beteiligung von **14** am Grundzustand läßt sich z. B. auch die im Vergleich zum Thioindigo niedrigere Carbonylfrequenz des Thiophenindigos erklären. Gestützt wird diese Interpretation dadurch, daß man bei den Thioindoxyleen



von **1** ($X = S$) und **2** ($X = S$), dem 3-Oxo-2,3-dihydro-benzothiophen (**17**) und dem 3-Oxo-2,3-dihydro-thiophen (**18**) bereits den gleichen Gang in den Carbonylfrequenzen ($\nu_{C=O}$ 1750/cm²⁰) für **17**, 1665/cm²¹⁾ für **18**) findet, was beweist, daß hier die Wechselwirkung zwischen Heteroatom und Carbonylgruppe über die periphere Doppelbindung von **18** wesentlich stärker ist als über das aromatische System²²⁾ in **17**.

Vergleich von **6** mit anderen Chromophoren gleichartiger Verknüpfung

Die vollständige Koplanarität des mesomeren Systems, wie sie in **6** und **7** durch den Einbau je einer Donator- und Akzeptorgruppe in einem Fünfring erreicht wird, ist entscheidend für das Auftreten der typischen Indigo-Eigenschaften des chromophoren Systems **3**. Dies zeigt ein Vergleich der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **6** und **7** mit denen des *trans*- und *cis*-3,4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dions-(2,5) (**19** und **20**)^{17,23)}.



²⁰⁾ *S. J. Hell, A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan* und *P. W. Sadler*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1217.

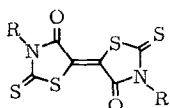
²¹⁾ *M. C. Ford* und *D. Macky*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4985.

²²⁾ *L. J. Bellamy*, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, S. 137, Methuen & Co. Ltd., John Wiley & Sons, Inc., London, New York 1958.

²³⁾ *H. Hermann* und *W. Lüttke*, in Vorbereitung.

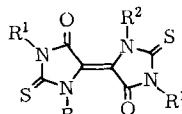
Trotz gleichartiger Verknüpfung und Konfiguration der Donator- und Akzeptorgruppen mit der zentralen Doppelbindung wie in **6** und **7** haben **19** und **20**, durch sterische Wechselwirkung der Methylgruppen am Schwefel und an der Carbonylgruppe bedingt, ihren indigoiden Charakter vollständig verloren: sie verhalten sich UV/S- und IR-spektroskopisch wie α,β -ungesättigte β -Alkylmercapto-ketone.

Mangelnde Koplanarität verändert den Indigo-Charakter des mesomeren Systems stärker als die Anwesenheit von Substituenten in Nachbarstellung zum Donator- und Akzeptoratom. Dies geht aus einem Vergleich der Eigenschaften von **6** mit den von *Nederlof*²⁴⁾ bzw. *Götze* und *Kampfer*²⁵⁾ dargestellten Birhodaninen (**21**) und dimeren Hydantoinen (**22**) hervor.

**21**

R	$\lambda_{\max}^{24)}$ (m μ)	log ϵ
C ₂ H ₅	449	4,56
CH ₂ CH=CH ₂	431	4,56
CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	433	4,46

(in Äthanol)

**22**

R ¹	R ²	$\lambda_{\max}^{25)}$ (m μ)	log ϵ
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	472	4,46

(in Methanol)

Verbindungen vom Typ **21** und **22** gehören, wie die im Molekül vorliegende, für den Indigochromophor typische Gruppierung nahelegt, gleichfalls zur Klasse der Indigofarbstoffe. Ihre Eigenschaften werden daher im wesentlichen durch diese Gruppierung bestimmt. So lassen sie sich reversibel zu ihrer Leukoform reduzieren, besitzen einen sehr hohen Schmelzpunkt und zeichnen sich vor allem durch eine ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption aus. Das Birhodanin **21** mit R = C₂H₅ absorbiert nur geringfügig kürzerwellig als der Thioindigo-Grundchromophor **6**. Die Veränderung der Lage des längstwelligen Maximums von **21** in Abhängigkeit vom Rest R läßt sich als Substituenteneffekt der Aminogruppe auf die Carbonylgruppe deuten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Fiesselmann*, Erlangen, für Überlassung einer Probe des Thiophenindigos, Herrn Dipl.-Chem. *G. Kunz*, Göttingen, für die Aufnahme der UV/S-Dampfspektren, Herrn Prof. Dr. *G. Spittler* für die Massenspektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Gewährung von Sachbeihilfen.

24) *A. Nederlof*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 75 (1963).

25) *J. Götze* und *H. Kampfer*, *Chem. Ber.* **99**, 1851 (1966).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gitter-Spektrometer Modell 125, die Lichtabsorptionsspektren mit einem Perkin Elmer-Spektrophotometer Modell 137 UV aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A 60-Gerät (Lösungsmittel Deuteriochloroform) und die der Massenspektren mit einem Atlas CH 4-Gerät. Als Lichtquellen für die *trans-cis*-Isomerisierung wurde eine normale Osram-Birne (100 W) und der Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (mit Schwarzfilter) der Quarzlampengesellschaft Hanau verwendet.

1.2-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-thiolanyliden-(2)]-äthan (12): Eine Lösung von 2.0 g 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3)²⁶, 0.45 g Glyoxal (1.5 g einer 30proz. wäßr. Lösung) und 2.5 g Piperidin in 30 ccm Äthanol ließ man 3 Tage bei Raumtemp. stehen, dampfte dann i. Vak. zur Trockne ein und chromatographierte den Rückstand in Benzol an Aluminiumoxid (Akt.-St. III). Ausb. 1.7 g (78%). Aus wenig Äthanol erhielt man bei höherer Temperatur und hoher Konzentration an **12** orangefarbene Blättchen und bei langsamer Kristallisation aus verd. Lösung rote Nadeln. Schmp. 192°.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1690 (s); $\nu_{C=C}$ 1535/cm (m).

NMR: $-\text{CH}_3$ s τ = 8.77; $-\text{CH}_2-$ s 6.96; $=\text{CH}-$ s 2.97 im Verhältnis 6 : 2 : 1.

UV/S: Dampf λ = 414, 399 m μ sh; Cyclohexan λ = 446, 419, 397 sh, 375 sh; 251 m μ (log ϵ 4.49; 4.37; 4.07; 4.03; 3.91); Benzol λ = 455, 432, 407 m μ sh (log ϵ 4.42; 4.34; 4.05); Äthanol λ = 451, 435 sh; 251, 225 m μ (log ϵ 4.42; 4.31; 3.87; 3.94); Chloroform λ = 456, 433; 411 sh; 256 m μ (log ϵ 4.33; 4.33; 4.10; 3.61); KBr λ = 456, 436 m μ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$ (282.3) Ber. C 59.56 H 6.43 S 22.70 Gef. C 59.73 H 6.47 S 22.94

Massenspektrum: 282 (Molpeak, 48%), 198 (100%), 183 (18%), 142 (10%), 114 (38%).

1.4-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-thiolanyliden-(2)]-buten-(2) (13): Zu 10 g 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3)²⁶ und 2.5 g Piperidin in 50 ccm Äthanol gab man eine 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmte Suspension von 10 g 2.5-Dimethoxy-2.5-dihydro-furan (Vorstufe für Fumaraldehyd²⁷) in 20 ccm Wasser. Die Reaktionslösung erwärmte sich sehr stark und färbte sich dunkel. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther extrahiert, die Ätherauszüge wurden mehrmals mit verd. Salzsäure sowie Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde das zurückbleibende Öl an trockenem Aluminiumoxid (Akt.-St. II) mit Benzol chromatographiert. Die erste orangefarbene Zone trennte man ab, verdampfte das Lösungsmittel und versetzte das orangefarbene Öl (Lösung von **13** in nicht umgesetztem 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3)) solange mit Petroläther (40°), bis nichts mehr ausfiel.

Aus Äthanol/Wasser (1 : 1) orangefarbene Blättchen vom Schmp. 203°. Ausb. 300 mg.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1695 (s); $\nu_{C=C}$ 1572/cm (s).

NMR: $-\text{CH}_3$ s τ = 8.77; $-\text{CH}_2-$ s 6.96; $=\text{CH}-$ m 3.12 im Verhältnis 3 : 1 : 1.

UV/S: Cyclohexan λ = 459, 430, 408 sh, 384 sh; 282 sh, 250 m μ (log ϵ 4.67; 4.59; 4.21; 3.88; 3.72; 3.95); Äthanol λ = 464, 448 sh; 285 sh, 255 m μ (log ϵ 4.60; 4.54; 3.67; 3.99).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (308.3) Ber. C 62.25 H 6.57 S 20.81 Gef. C 62.46 H 6.50 S 20.80

Massenspektrum: 308 (Molpeak, 95%), 193 (39%), 252 (6%), 224 (48%), 196 (5%), 168 (19%); 153 (19%), 140 (100%), 96 (30%).

²⁶ R. M. Acheson, J. A. Bartrop, M. Hichens und R. E. Hichens, J. chem. Soc. [London] **1961**, 650.

²⁷ D. L. Hufford, D. S. Tarbell und T. R. Koszalka, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3014 (1952).