

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, XVI¹⁾

Lichtabsorption und Konstitution der Verknüpfungsisomeren des Indigo

Eike Wille und Wolfgang Lüttke*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Windausweg 2

Eingegangen am 12. Juli 1973

Durch die Synthese der beiden verbleibenden Indigoisomeren 3-Oxo-2-(3-oxo-1-isoindolinyliden)indolin (**5**) und 2-Oxo-3-(3-oxo-1-isoindolinyliden)indolin (**6**) wurde die Gruppe der sechs möglichen Verknüpfungsisomeren **4–9** aus den „Hälften“ Phthalimidin (**1**), Indoxyl (**2**) und Oxindol (**3**) vervollständig. An diesen Isomeren und einigen verwandten π -Elektronensystemen, die als Bauelemente dieser Verbindungen angesehen werden können, wurden PPP-Rechnungen ausgeführt. Die Rechnungen zeigten, daß die Absorptionsbanden der Vinylogen des Indigogrundchromophors **7-B** bei sehr langen Wellenlängen auftreten sollten. Anhand dieser Vinylogen und einiger anderer π -Elektronensysteme konnte die Farbe der Verknüpfungsisomeren **4–9** erklärt werden. Diese Vorstellungen über die Farbe der indigoiden Farbstoffe werden im Hinblick auf das Polymethin-Modell diskutiert.

Theoretical and Spectroscopical Investigations on Indigo Dyes, XVI¹⁾

Light Absorption and Constitution of the Combination Isomers of Indigo

With the synthesis of the remaining two indigo isomers 3-oxo-2-(3-oxo-1-isoindolinylidene)indoline (**5**) and 2-oxo-3-(3-oxo-1-isoindolinylidene)indoline (**6**) the series of the six possible combination isomers **4–9** of indigo from the „halves“ phthalimidine (**1**), indoxyl (**2**), and oxindole (**3**) was completed. PPP-calculations were performed on these isomers and some related π -electron systems that may be considered as building blocks of these compounds. The calculations showed that the absorption bands of vinylogs of the basic indigo chromophore **7-B** should occur at very long wave lengths. The colour of the combination isomers **4–9** could be explained on the basis of these vinylogs and some other π -electron systems. These concepts concerning the colour of indigoid dyes are discussed with reference to the polymethine-model.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Indigofarbstoffe interessierte uns, wie die Lichtabsorption der sechs Isomeren **4–9** des Indigo, die formal durch die Verknüpfung der drei Grundmoleküle Phthalimidin (**1**), Indoxyl (**2**) und Oxindol (**3**) zustande kommen, von ihrer Konstitution abhängt.

Von diesen sechs möglichen Isomeren waren bisher nur vier, nämlich Bismetaindolon (**4**)²⁾, Indigo (**7**), Indirubin (**8**)³⁾ und Isoindigo (**9**)⁴⁾ bekannt. Für das hier

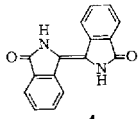
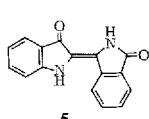
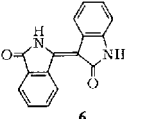
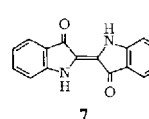
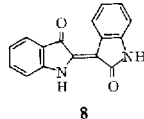
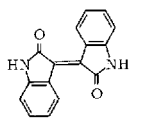
¹⁾ XV. Mittel.: L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 937 (1972).

²⁾ A. Dunet und A. Willemart, C. R. Acad. Sci. **226**, 1286 (1948).

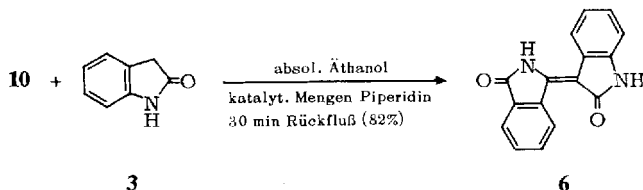
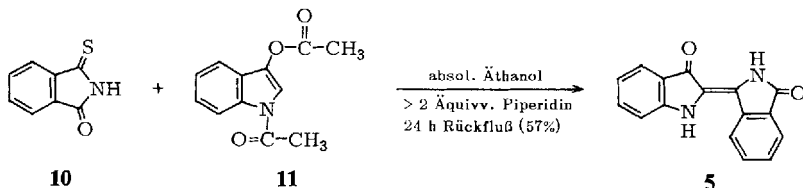
³⁾ A. Wahl und P. Bagard, Bull. Soc. Chim. France **1914**, 329.

⁴⁾ A. Wahl und P. Bagard, Bull. Soc. Chim. France **1909**, 1039.

Tab. 1. Die Verknüpfungsisomeren des Indigo und ihre langwelligste Lichtabsorption λ_{\max} [nm] (lg ϵ). Lösungsmittel DMSO

	1	2	3
1	 4 413(4,47)	 5 516(4,16)	 6 455(3,85)
2		 7 624(4,23)	 8 551(4,04)
3			 9 491(3,66)

betrachtete Problem war es erforderlich, die Eigenschaften aller sechs Verknüpfungsisomeren zu erfassen. Wir haben daher die noch unbekanntnen Verbindungen, das 3-Oxo-2-(3-oxo-1-isoindolyliden)indolin (Phthalorubin) (**5**) und das 2-Oxo-3-(3-oxo-1-isoindolyliden)indolin (Phthalaubin) (**6**) durch Kondensation von Monothio-phthalimid (**10**)⁵ mit *N,O*-Diacetylindoxyl (**11**)⁶ bzw. mit Oxindol (**3**) dargestellt.



⁵ H. D. K. Drew und D. B. Kelly, J. Chem. Soc. **1941**, 631.

⁶ A. Etienne, Bull. Soc. Chim. France **1948**, 651.

Die spektroskopischen Daten von **5** und **6** (siehe exp. Teil) beweisen ihre Konstitution. Die NMR-Spektren erlauben auch eindeutige Rückschlüsse auf ihre Konfigurationen. Danach liegt **5** in DMSO gelöst als *cis-trans*-Gemisch, **6** dagegen nur in der NH-CO-*trans*-Konfiguration vor. Die Deutung der NMR-Spektren war auf der Grundlage von Anisotropie-Effekten möglich, die die CO- bzw. die NH-Gruppe aus der einen Molekülhälfte auf das nächststehende aromatische Proton aus der anderen Molekülhälfte ausüben. Wir nehmen dabei Bezug auf Zuordnungen an strukturverwandten Verbindungen⁷⁻¹¹).

1. Das Farbproblem der Indigoverknüpfungsisomeren 4–9

Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß sich die Indigoisomeren **4–9** in ihrer langwelligen Lichtabsorption erheblich unterscheiden, obwohl sie die gleiche π -Elektronenzahl und gleich viele Donor- und Akzeptor-Gruppen enthalten. Sucht man eine Korrelation zwischen der Anordnung dieser Gruppen und der Lage der langwelligsten Maxima von **4–9**, so ergeben sich drei Typen:

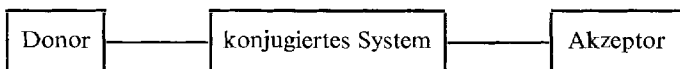
1. Indigo (**7**) absorbiert am langwelligsten. Hier sind *alle* Donor- und Akzeptor-Gruppen voneinander getrennt angeordnet; jede ist für sich mit der zentralen Doppelbindung verknüpft.

2. Indirubin (**8**) und Phthalorubin (**5**) kommen in ihrer langwelligsten Lichtabsorption dem Indigo (**7**) noch am nächsten. **8** und **5** enthalten eine Donor- und eine Akzeptor-Gruppe in unmittelbarer Amidverknüpfung. An die zentrale Doppelbindung grenzen nur eine Donor-, eine Akzeptor- und eine Amidgruppe.

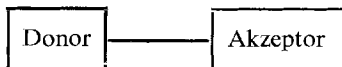
3. Bismetaindolon (**4**), Phthalauren (**6**) und Isoindigo (**9**) absorbieren am kurzwelligsten; hier liegen alle Donor- und Akzeptor-Gruppen nur noch als Amid-Gruppen vor die teils über ihre NH-, teils über ihre CO-Untereinheit mit der Zentral-Doppelbindung verbunden sind.

In Fortführung älterer Vorstellungen von *Martinet*¹²) legen diese Befunde eine Deutung im Sinne des Satzes von der „Inversion der Auxochrome“¹³) nahe. Er besagt vereinfacht:

Für Verbindungen von Typ I



findet man eine relativ langwellige Lichtabsorption. Dagegen weisen alle Verbindungen, in denen Donor- und Akzeptor-Gruppen *direkt* verknüpft sind, besonders vom Typ II,



eine wesentlich kurzwelligere Absorption auf; oft sind diese Verbindungen farblos.

⁷⁾ P. A. Chopard, R. F. Hudson und R. I. G. Searle, *Tetrahedron Lett.* **28**, 2357 (1967).

⁸⁾ E. A. Ruveda und H. A. Gonzales, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1275 (1970).

⁹⁾ A. M. Monro und M. J. Sewell, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1227.

¹⁰⁾ G. W. Gribble und F. P. Bousquet, *Tetrahedron* **27**, 3785 (1971).

¹¹⁾ E. Vander Donckt, R. H. Martin und F. Geerts-Evvard, *Tetrahedron* **20**, 1495 (1965).

¹²⁾ J. Martinet, *Rev. Gen. Mati. Color.* **25**, 17 (1921).

¹³⁾ R. Wizinger, *Chimia* **15**, 89 (1961).

Die durch die tiefe Farbigkeit gegebene Sonderstellung des Indigo (7) erklärt sich dann zwanglos dadurch, daß von den hier betrachteten isomeren Farbstoffen er allein völlig getrennte Donor- und Akzeptor-Gruppen trägt (Typ I). Die Aufhellung der Lichtabsorption beim Übergang zur zweiten und dritten Verbindungsgruppe (8, 5 bzw. 4, 6 und 9) entspricht dem steigenden Ausmaß der Direktverknüpfung von Donor- und Akzeptor-Gruppen, durch die das Prinzip von der „Inversion der Auxochrome“ zunehmend stärker wirksam wird.

Damit ist eine in groben Zügen befriedigende Deutung der Unterschiede in der Lichtabsorption der Isomeren 4–9 gegeben. Bei einer detaillierten Betrachtung auf der Grundlage des Satzes von der „Inversion der Auxochrome“ bleiben jedoch folgende Befunde unerklärt (vgl. dazu Tab. 1):

1. Innerhalb der 2. und 3. Verbindungsgruppe sind noch relativ starke Farbabstufungen festzustellen (8: 551, 5: 516; 9: 491, 6: 455, 4: 413 nm).

2. Selbst die Verbindungen der 3. Gruppe (9, 6 und 4) absorbieren noch ungewöhnlich langwellig.

3. Der Ersatz eines guten Donors durch einen schlechteren (z. B. NH durch O) sollte bei direkter Verknüpfung von Donor und Akzeptor eine Bathochromie hervorrufen¹³⁾. Ein solcher Effekt ist jedoch in der Reihe der Ringheteroanalogen von 4, 5, 6, 8 und 9 nicht zu beobachten, obgleich in diesen Verbindungen direkte Donor-Akzeptor-Verknüpfungen vorliegen (z. B. absorbiert Biphthalyl bei 362 nm, Bismetaindolon bei 413 nm).

Diese Besonderheiten werden verständlich, wenn man beachtet, daß nach der theoretischen Begründung des Satzes von der „Inversion der Auxochrome“¹⁴⁾ seine Aussagen nur dann im strengen Sinne zutreffen, wenn der von der Donor-Gruppe ausgehende Elektronentransfer ausschließlich von der Akzeptor-Gruppe aufgenommen wird. Von den Verknüpfungsisomeren 4, 5, 6, 8 und 9 wird diese Forderung nicht vollständig erfüllt, da ihre Amid-Gruppen in konjugierte Ringsysteme eingebaut sind, wodurch auch ein indirekter Ladungstransfer über die seitlichen Doppelbindungen bzw. die aromatischen Ringe möglich ist.

Ein tieferes Verständnis, das diesen Gesichtspunkten Rechnung trägt, schien uns eher durch die Untersuchung vereinfachter Verbindungen möglich; wir haben daher geprüft, ob ebenso wie für Indigo (7)¹⁵⁾ auch für seine Verknüpfungsisomeren 4, 5, 6, 8 und 9 Stammchromophorsysteme aufgefunden werden können, die eine direkte Erklärung für die Eigenschaften der Grundverbindungen erbringen. Auf diesem Wege erhofften wir außerdem Aufschluß darüber, ob sich die Lichtabsorption der Verknüpfungsisomeren des Indigo durch ein einheitliches Strukturprinzip erklären läßt.

2. PPP-Rechnungen an den Isomeren 4–9 und an einigen ihrer formalen „Abbauprodukte“

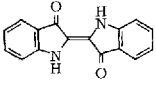


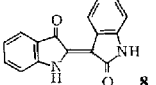


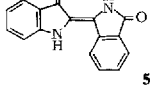


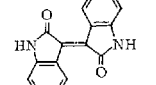


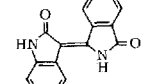


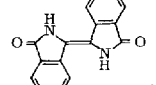


Um die Stammchromophor-Systeme der Verknüpfungsisomeren aufzusuchen, gingen wir nach dem gleichen Verfahren wie beim Indigo (7) vor¹⁵⁾:

¹³⁾ R. Grinter und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **45**, 2496 (1962).

¹⁴⁾ M. Klessinger und W. Lüttke, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

Tab. 2. Langwelligste Lichtabsorption λ_{\max} (nm) der Verknüpfungsisomeren 4–9 und ihrer Pyrrol- und Stamm-Verbindungen 4-A–9-A bzw. 4-B–9-B
R: PPP-Rechnungsdaten

M: Meßdaten von den Verbindungen selbst oder von nahestehenden Derivaten [Lösungsmittel (a) = DMSO, (b) = Chloroform, (c) = Äthanol, (d) = Methanol]

Indol-Stufe	Pyrrol-Stufe	Stamm-Stufe
 <p>7</p> <p>R: 521 M: 624 (a)</p>	 <p>7-A</p> <p>R: 502 M: 528 (b) ¹⁹⁾</p>	 <p>7-B</p> <p>R: 463 M: 480 (c) ²⁰⁾</p>
 <p>8</p> <p>R: 479 M: 551 (a)</p>	 <p>8-A</p> <p>R: 485</p>	 <p>8-B</p> <p>R: 355 M: 371 (c) ²¹⁾</p>
 <p>5</p> <p>R: 468 ²²⁾ M: 516 (a)</p>	 <p>5-A</p> <p>R: 457</p>	 <p>5-B</p> <p>R: 364</p>
 <p>9</p> <p>R: 426 M: 491 (a)</p>	 <p>9-A</p> <p>R: 460 M: 560 (c) ²³⁾</p>	 <p>9-B</p> <p>R: 252 M: 215 (c) ²⁸⁾</p>
 <p>6</p> <p>R: 410 M: 455 (a)</p>	 <p>6-A</p> <p>R: 439</p>	 <p>6-B</p> <p>R: 258</p>
 <p>4</p> <p>R: 408 M: 413 (a)</p>	 <p>4-A</p> <p>R: 396 M: 371 (d) ²⁸⁾</p>	 <p>4-B</p> <p>R: 275</p>

16) M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* **5**, 236 (1966).

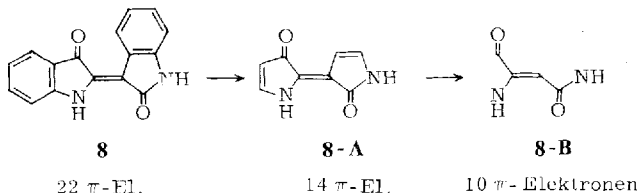
17) M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* **5**, 251 (1966).

18) M. Klessinger, *Tetrahedron* **22**, 3355 (1966).

Es wurden unter Verwendung des von *Klessinger* eingerichteten Programms^{16,17,18)} (s. Abschnitt 8) mit der PPP-Methode Berechnungen der Lichtabsorption durchgeführt von

1. den Ausgangsverbindungen **4–9**,
2. den entsprechenden Systemen **4-A–9-A** ohne Benzolringe, aber mit den seitlichen Doppelbindungen,
3. den Molekülen **4-B–9-B** nach Abtrennung der in **4-A–9-A** verbliebenen peripheren Doppelbindungen.

Eine solche „Abbau-Reihe“ sei am Beispiel des Indirubins (**8**) erläutert:



Tab. 2 faßt die Ergebnisse der Rechnungen zusammen; zum Vergleich sind dort alle verfügbaren Meßdaten entsprechender Verbindungen hinzugefügt.

Wie schon in der Indigo-„Abbaureihe“²⁰⁾ findet man auch hier eine befriedigende Übereinstimmung zwischen PPP- und den vorhandenen Meßdaten. Wir begründen daher die weiteren Überlegungen und Folgerungen allein auf die PPP-Rechenergebnisse.

Bei der Suche nach den Stammchromophor-Systemen sind diese Daten daraufhin zu prüfen, ob bei der Verkleinerung der π -Elektronensysteme die spektrale Lage der langwelligsten Lichtabsorptionsbande praktisch konstant bleibt, oder ob sie sich sprunghaft kurzwellig verschiebt. Lagekonstanz deutet darauf hin, daß trotz des Abbaus peripherer Doppelbindungsgruppen ein intaktes Stammchromophor-System in den betreffenden Verbindungen vorliegt. Sprunghafte Hypsochromie zeigt an, daß die beim Abbau abgetrennten Gruppen zum Gesamtchromophor-System des Moleküls gehört haben.

Man entnimmt den PPP-Daten der Tab. 2, daß weitgehende Lagekonstanz lediglich für die Reihe **7, 7-A** und **7-B** besteht. In allen übrigen Fällen wird nur für die beiden ersten Glieder jeder Zeile (die Indol- und die Pyrrolverbindungen) eine relativ geringe

¹⁹⁾ 4,4',5,5'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bipyrrrolin-3,3'-dion (Tetramethylpyrrolindigo): *H. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **736**, 1 (1970).

²⁰⁾ 4,4,4',4'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bipyrrrolidin-3,3'-dion: *E. Wille* und *W. Lüttke*, Angew. Chem. **83**, 853 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 803 (1971).

²¹⁾ 5,5,5',5'-Tetramethyl- $\Delta^{2,3'}$ -bipyrrrolidin-3,2'-dion: *E. Wille*, Dissertation, Univ. Göttingen 1973.

²²⁾ λ_{\max} (PPP) der NH,NH-*cis*-Konfiguration: 461 nm.

²³⁾ Für **9-A** lassen sich nur bedingt vergleichbare Derivate angeben: *N,N'*-Dimethyl-5,5'-diphenyl-Derivat ($M: \approx 560$ nm in Tab. 2)²⁴⁾, verschiedene *N,N'*-Dialkyl-5,5'-diaryl-Derivate²⁵⁾, ein *N,N'*-Diphenyl-4,4'-diaz-5,5'-dimethyl-Derivat (Pyrzoblauf)²⁶⁾ und eine isologe Verb. mit S anstelle von N und *tert*-Butyl-Gruppen in 5,5'-Stellung, MD: 495(c)²⁷⁾.

²⁴⁾ *A. Treibs*, *K. Jacob* und *A. Dietl*, Liebigs Ann. Chem. **702**, 112 (1967).

²⁵⁾ *W. Ried* und *J. Valentin*, Chem. Ber. **101**, 2117 (1968).

²⁶⁾ *L. Knorr*, Liebigs Ann. Chem. **238**, 171 (1887).

²⁷⁾ *A.-B. Hörnfeld*, Acta Chem. Scand. **21**, 1952 (1967).

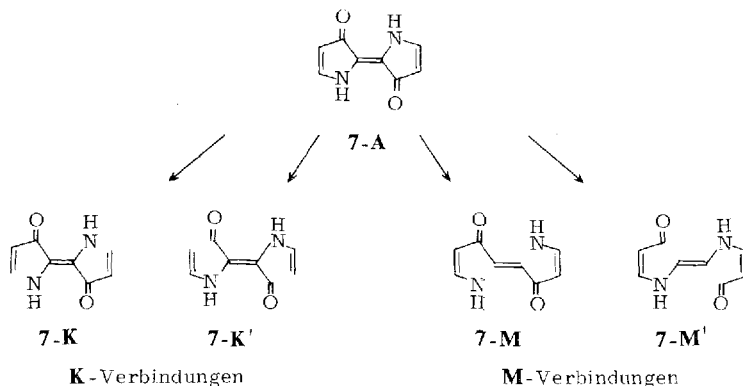
²⁸⁾ Fumarsäure-diamid.

²⁹⁾ 3,4,3',4'-Tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bipyrrrolidin-5,5'-dion: *H. Bauer*, Chem. Ber. **100**, 1701 (1967).

Veränderung von λ_{\max} gefunden, während beim Übergang zum letzten Glied **B** stets ein starker hypsochromer Sprung beobachtet wird. Mit Ausnahme von **7-B** besitzen somit alle aufgeführten Verbindungen **B** keine Stammchromophor-Eigenschaften. Vielmehr sind nach dem bisherigen Stand der Analyse für die Reihen **8**, **5**, **9**, **6** und **4** jeweils die Verbindungen **A** als farbgebende Grundsysteme anzusehen; hier erfolgt der Ladungsaustausch zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppen sowohl über die zentrale Doppelbindung als auch in Konkurrenz dazu über die peripheren Doppelbindungen. In der Verbindungsreihe **B** ist dagegen der Ladungsfluß nur über das Zentralsystem möglich.

3. PPP-Rechnungen an aufgetrennten Pyrrolindigo-Isomeren

Um in der ganzen **A**-Reihe den Einfluß der peripheren Wechselwirkung auf die Lichtabsorption festzustellen, wurden nunmehr PPP-Rechnungen an Verbindungen vorgenommen, bei denen in jedem Fünfring je eine formale Einfachbindung aufgetrennt ist. Das Vorgehen sei am Beispiel des Pyrrolindigo (**7-A**) bei lediglich symmetrischer Schnittführung erläutert:



Berücksichtigt man für die sechs Isomeren **4-A**—**9-A** sämtliche, auch die unsymmetrisch gelegten Zweifachsnitte, so gibt es insgesamt 78 Möglichkeiten, die Trennschnitte zu legen. Sucht man für die Gesamtheit Korrelationen zwischen Lichtabsorption und Strukturmerkmalen, so sind drei Gruppen von Verbindungen hervorzuheben:

1. Die zehn Vinylogen des Stammchromophorsystems **7-B** absorbieren am langwelligsten, im Mittel bei 607 nm. Die Bandenlage hängt im Einzelfall von der Anordnung der äußeren Doppelbindungen (siehe z. B. die **K**-Verbindungen³⁰⁾ **7-K**, **7-K'**, **9-K** und **4-K** in Tab. 3) und außerdem stark von der Konfiguration und der Konformation der π -Elektronensysteme ab.

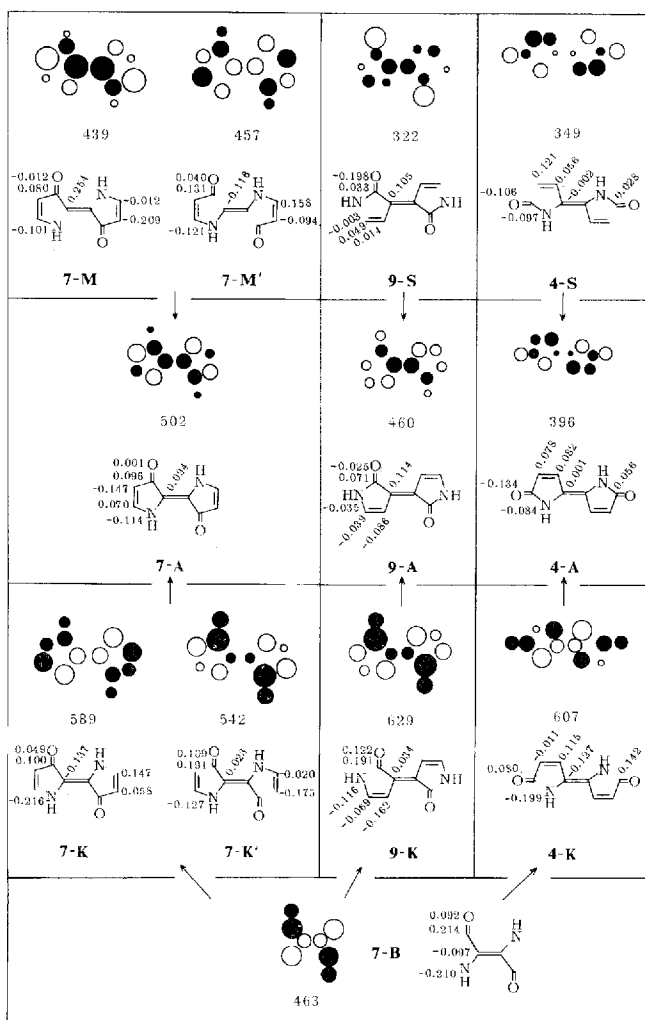
2. Die drei Verbindungen, die zwei über eine zentrale Doppelbindung verknüpfte Merocyaninsysteme enthalten, absorbieren im Mittel bei 447 nm (siehe z. B. die **M**-Verbindungen³⁰⁾ **7-M** und **7-M'** in Tab. 3, auch Merocyaninsysteme genannt).

³⁰⁾ Die Benennung erfolgte nach dem charakteristischen Strukturelement: Die **K**-Verbindungen benannten wir nach dem in ihnen vorliegenden *Knott*-Chromophor³¹⁾, die **M**-Verbindungen nach dem Merocyanin-Chromophor, die **S**-Verbindungen nach der darin enthaltenen Säureamid-Gruppierung.

3. Die 21 Verbindungen, die zwei Säureamidgruppen, zudem eine zentrale und zwei weitere Doppelbindungen in unterschiedlicher Verknüpfung enthalten, zeigen die kurzwelligste Absorption, im Mittel bei 341 nm (siehe z. B. die S-Verbindungen³⁰ 9-S und 4-S in Tab. 3, auch Diamid-trien-Verbindungen genannt).

Außerdem lassen sich noch drei weitere Gruppen (K-M, K-S und M-S) angeben; sie sind Mischtypen der drei genannten Verbindungsklassen und zeigen entsprechend ihrem Typ intermediäre Absorptionswerte.

Tab. 3. Errechnete PPP-Daten — langwelligste Lichtabsorption λ_{\max} [nm] und Ladungsdichteänderungen Δ^*_q ($S_0 \rightarrow S_1$) — der drei symmetrischen Pyrrolindigo-Isomeren 7-A, 9-A, 4-A und einige ihrer Untersysteme vom Typ K, M bzw. S



Um die eingangs gestellten Fragen anhand dieses Materials zu beantworten, betrachten wir exemplarisch die drei symmetrischen Isomeren **4-A**, **7-A**, **9-A** und einige ihrer zweifach aufgetrennten Produkte (**K**-, **M**- und **S**-Verbindungen) in ihrem Zusammenhang mit dem Indigo-Grundchromophor **7-B** (s. Tab. 3).

Wir ziehen dazu einerseits die Lage der langwelligsten Lichtabsorption λ_{\max} , andererseits die Veränderung der Ladungsverteilung bei der Elektronenanregung Δ_q^* ($S_0 \rightarrow S_1$)³²⁾ heran. Die Ziffern an den Formeln bezeichnen die Zu- oder Abnahme der Ladung im Anregungsvorgang; diese Zahlen sind außerdem symbolisch als Kreise dargestellt, wobei ein leerer Kreis Abnahme, ein ausgefüllter Kreis Zunahme an Ladung beim Elektronenübergang bedeutet.

Charakteristisch für den Stammchromophor **7-B** ist:

- a) die langwellige Lichtabsorption bei relativ kleinem π -Elektronensystem
- b) die „gekreuzte“ Ladungsumordnung bei der Anregung.

Diese beiden Charakteristika des Indigo-Grundchromophors **7-B** bleiben auch bei seinen Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **9-K** und **4-K** bestehen. Sind die beiden gegenüber **7-B** hinzugekommenen Doppelbindungen mit den Carbonylgruppen verknüpft, so übernehmen sie zusätzlich die Funktion eines Elektronen-Akzeptors. Dagegen fungieren Doppelbindungen, die mit der Aminogruppe von **7-B** verbunden sind, als Elektronen-Donor.

Die Anfügung oder Zwischenschaltung zweier Vinylgruppen beim Indigo-Grundchromophor **7-B** bewirkt hiernach zwar quantitative, aber keine grundsätzlich verschiedenartigen Veränderungen. In den Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **9-K** und **4-K** bestehen somit die typischen Eigenschaften des Indigo-Grundchromophors **7-B** fort.

Erst bei der Überführung dieser vier Vinylogen in die drei zyklischen Systeme **7-A**, **9-A** und **4-A** ändert sich dieses Bild: Der Ringschluß zwischen Donor- und Akzeptor-Gruppen — sowohl direkt zu den Amidgruppen in **9-A** und **4-A** als auch indirekt über die seitliche Doppelbindung in **7-A** — ist mit einer hypsochromen Verschiebung des langwelligsten Übergangs verbunden. Weiterhin beobachtet man, daß sich die Ladungsumordnungsmuster sowohl in der Horizontalreihe der drei Pyrrolindigoisomeren **7-A**, **9-A** und **4-A** als auch in den Vertikalreihen beim Übergang von den Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **9-K** und **4-K** zu den drei Isomeren **7-A**, **9-A** und **4-A** zum Teil erheblich verändern. Diese Befunde deuten auf stärkere Abweichungen vom charakteristischen Indigo-Grundchromophor-Typ hin.

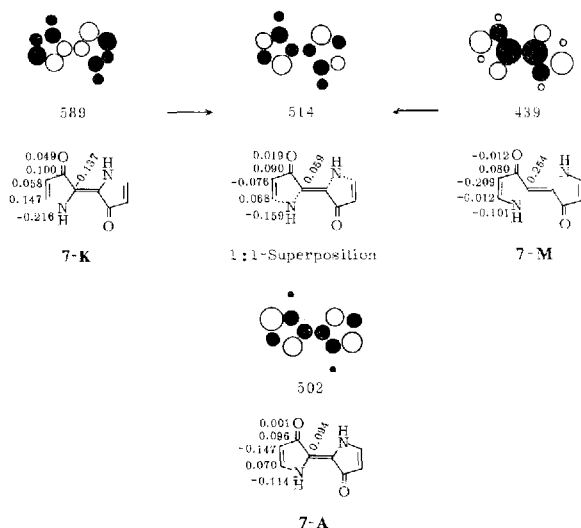
Von den beiden geschilderten Verknüpfungsarten ist die Hypsochromie bei direkter Donor-Akzeptor-Verknüpfung qualitativ zufriedenstellend durch den Satz von der „Inversion der Auxochrome“ zu erklären. Unklar bleibt nur die Ursache für das Ausmaß der kurzwelligen Verschiebung bei den einzelnen Verbindungen; so tritt beim Schritt von **9-K** (629 nm) nach **9-A** (460 nm) eine Hypsochromie um 169 nm, bei **4-K** (607 nm) nach **4-A** (396 nm) aber um 211 nm ein. Die Hypsochromie bei indirektem Ringschluß über die seitliche Doppelbindung von **7-A** ist nicht unmittelbar vorauszusehen.

³¹⁾ E. B. Knott, J. Soc. Dy. Col. **67**, 302 (1951); J. Chem. Soc. **1951**, 1024.

³²⁾ E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 1. Bd.: Grundlage und Handhabung, 1. Aufl., S. 319, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

Eine bessere Wiedergabe der Eigenschaften von **7-A** – Lichtabsorption und Ladungsumordnung -- erhält man, wenn man eine „Mittelwertbildung“ der Lichtabsorption von **7-K** und **7-M** vornimmt und die Ladungsumordnungsmuster von **7-K** und **7-M** mit gleichen Anteilen überlagert (s. Tab. 4).

Tab. 4. Überlagerung der Ladungsumordnungen Δq ($S_0 \rightarrow S_1$) von **7-K** und **7-M** zu gleichen Anteilen, Mittelwertbildung der langwelligsten Lichtabsorption λ_{\max} [nm] von **7-K** und **7-M**; Δq^* ($S_0 \rightarrow S_1$) und λ_{\max} von **7-A** zum Vergleich



2. Das Ladungsumordnungsmuster des *Pyrrolisindigo* (**9-A**) zeigt trotz direkter Donor-Akzeptor-Verknüpfung eine ähnliche Charakteristik wie das Vinyloge **9-K**; insbesondere fällt auf, daß die seitliche Doppelbindung von **9-A** wie auch die entsprechende Doppelbindung des Vinylogen **9-K** im Anregungsvorgang als Elektronenlieferant auftritt. Die normale Funktion der Amino- und der Carbonyl-Gruppe als Elektronen-Donor- bzw. -Akzeptor ist noch in abgeschwächter Form vorhanden. Das Diamid-trien-Muster **9-S**, vor allem erkenntlich an der hohen Ladungsabgabe des Carbonyl-Sauerstoffs im Anregungsvorgang, findet man im *Pyrrolisindigo* (**9-A**) nur noch schwach ausgeprägt wieder.

Die Lichtabsorption von **9-A** entspricht keineswegs dem Diamid-trien-Typ **9-S**, wie man wegen der Anwesenheit von Amidgruppen in **9-A** vermuten könnte. Die relativ langwellige Lichtabsorption von **9-A**, 460 nm, kann nur auf den Beitrag des Vinylogen **9-K**, 629 nm, zurückgeführt werden.

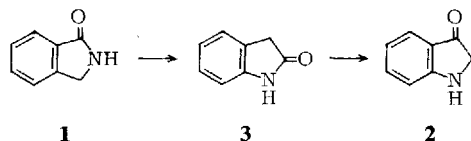
3. Beim *Pyrrrolbismetaindolon* (**4-A**) ist unverkennbar, daß die Lichtabsorption und das Ladungsumordnungsmuster sehr stark von der Diamid-trien-Gruppierung **4-S** bestimmt wird. Die Ladungsumordnung der Vinylog-Teilstruktur **4-K** ist in **4-A** nur noch schwach zu erkennen. Bei **4-A** wie auch bei **4-S** fällt auf, daß die seitliche Doppelbindung eine Akzeptorfunktion ausübt, während die Amidgruppe insgesamt eher als Donator wirkt, wobei im Unterschied zu **9-S** auch die NH-Gruppe von **4-S** einen größeren π -Elektronenteil beisteuert.

Diese Feststellungen gelten nicht nur für die eben erörterten, sondern sinngemäß für alle Pyrrolindigo-Isomeren (s. dazu den nächsten Abschnitt 5): Nur in dem Ausmaß, wie die Eigenschaften der Vinylog-Typen in den zyklischen Verbindungen erhalten bleiben, findet man Lichtabsorptionen im Sichtbaren. Überwiegt dagegen in den zyklischen Verbindungen das Verhalten des entsprechenden Diamid-trien-oder (in schwächerem Ausmaß) das des entsprechenden Merocyanin-Typs, so beobachtet man nur eine relativ kurzwellige Lichtabsorption.

Dies läßt sich anschaulich auf folgende Weise deuten: Das Lichtabsorptionsverhalten der zyklischen Verbindungen kommt durch das Gegeneinanderwirken zweier Faktoren zustande. Einerseits bewirkt Anwesenheit der Gruppierung des Indigo-Stammchromophors **7-B** oder erst recht seiner Vinylogen langwellige Absorption, andererseits führt Amid-Verknüpfung durch Auxochromie-Inversion, aber auch peripherer Mercyanin-Ringschluß (durch eine nur hier mögliche „vinyloge Auxochromie-Inversion“) zur Hypsochromie. Das farberzeugende Prinzip des Indigo und seiner Verknüpfungsisomeren ist somit der Indigo-Stammchromophor und seine vinylogen Erweiterungen. Dieses Prinzip kommt jedoch nur dann farbbegebend zur Geltung, wenn der Einfluß des zweiten oben genannten Faktors gering ist.

5. Zusammenhänge zwischen der Lichtabsorption der Pyrrolindigo-Isomeren und ihrer „Hälften“




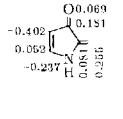
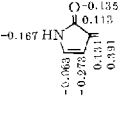
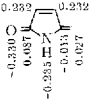
Wie eingangs gezeigt, lassen sich die Indigo-Verknüpfungsisomeren formal aus jeweils zwei (gleichen oder unterschiedlichen) „Hälften“ **1**, **2** und **3** aufbauen. Es erscheint interessant zu prüfen, ob auch die Eigenschaften dieser „Hälften“ mitbestimmend sind für das Verhalten der daraus zusammengesetzten „Dimeren“. Es fällt auf, daß die drei am langwelligsten absorbierenden Verknüpfungsisomeren **7**, **8** und **5** jeweils einen Indoxyl-Teil (**2**) enthalten. Unter den drei Indigoisomeren **9**, **6** und **4**, bei denen Donor- und Akzeptor-Gruppen ausschließlich als Amid vorliegen, absorbieren diejenigen am langwelligsten, die einen Oxindol-Teil (**3**) besitzen. Die Anwesenheit eines Phthalimidin-Restes (**1**) in den Isomeren **5**, **6** und **4** ist offensichtlich mit einer relativ kurzwelligen Absorption verbunden. Ordnet man die Teile **1**, **2** und **3** in der Weise, wie sie eine zunehmende Farbigkeit in den Isomeren **4–9** hervorgerufen, so ergibt sich folgende Aufreihung:



Es stellt sich die Frage, wie der Befund, daß auch die Untereinheiten **1**, **2** und **3** als Träger von Farbigkeit auftreten können, mit den bisher entwickelten Vorstellungen zu vereinbaren ist.

Für unsere Betrachtungen zogen wir wiederum exemplarisch die drei symmetrischen Pyrrolindigo-Isomeren **7-A**, **9-A** und **4-A** heran, denen wir als Untereinheiten die drei entsprechenden Methylene-pyrrolinone **2-A**, **3-A** und **1-A** gegenüberstellten (s. Tab. 5).

Tab. 5. Errechnete PPP-Daten — langwelligste Lichtabsorption λ_{\max} [nm] und Ladungsdichteänderungen Δq_i^+ ($S_0 \rightarrow S_1$) — der drei Methylenpyrrolinone **2-A**, **3-A** und **1-A**

		
374	338	291
 <p style="text-align: center;">2-A</p>	 <p style="text-align: center;">3-A</p>	 <p style="text-align: center;">1-A</p>

Vergleicht man die Ladungsumordnungsmuster der drei „Hälften“ **2-A**, **3-A** und **1-A** mit den zugehörigen „Dimeren“ **7-A**, **9-A** und **4-A** (s. Abschnitt 3), so findet man eine ausgeprägte Ähnlichkeit. Man kann hieraus folgern, daß die Elektronenstruktur der drei Isomeren **7-A**, **9-A** und **4-A** weit mehr durch die relative Anordnung der Ringelemente (NH, CO und zwei C=C-Doppelbindungen) in **2-A**, **3-A** und **1-A** als durch die Verknüpfung von **2-A**, **3-A** und **1-A** zu den „Dimeren“ festgelegt ist. Anders verhält es sich mit den Farbeigenschaften:

Die „Hälften“ **2-A**, **3-A** und **1-A** sind nur insoweit Träger von Farbigkeit, als sie aufgrund ihrer Elektronenstruktur befähigt sind, den charakteristischen indigoiden Typ des Grundchromophors **7-B** bzw. seiner Vinylogen aufzubauen.

Wir haben geprüft, ob sich das hier vorgelegte „Aufbauprinzip“ auch auf andere Farbstoffe anwenden läßt. Die Gruppe der Pechmann-Farbstoffe³⁶⁾ und deren kurzwelliger absorbierenden Gerüstisomeren scheint ein geeignetes Untersuchungsobjekt dafür zu sein. Wir möchten uns vorbehalten, zu einem späteren Zeitpunkt darüber zu berichten.

6. Die Lichtabsorption der Benzofornen 4–9

Wie bereits ausgeführt, besitzen die Benzolringe nur eine untergeordnete Bedeutung für die Farbigkeit der Indigo-Isomeren **4–9**. Wir haben versucht, diese bislang nur aus Lichtabsorptionsvergleichen gewonnene Aussage (s. S. 3245) weiter zu konkretisieren.

Wenn unsere Vorstellung zutrifft, so ist zu fordern, daß die Anellierung zweier Benzolringe an die seitlichen Doppelbindungen der Pyrrolindigo-Isomeren nur eine schwache Änderung ihrer Elektronenstruktur bewirkt. Wir haben geprüft, wie groß die Veränderungen sind, die durch die Dibenz-Anellierung der Pyrrolsysteme **4-A–9-A** zu **4–9** eintreten. Dazu zogen wir die Ladungsumordnungsmuster der drei symmetrischen Isomeren **7**, **9** und **4** heran, die wir mit denen von **7-A**, **9-A** und **4-A** aus Tab. 3 verglichen.

³⁶⁾ E. Klingsberg, Chem. Rev. **54**, 59 (1954).

Die besonders langwellige Lichtabsorption des Indigo entsteht nach *Dähne* durch einen Kopplungseffekt mehrerer Polymethin- (bzw. Merocyanin-) Einheiten^{37,35}; dadurch bedingt soll es innerhalb der Polymethin-Ketten zu einer Annäherung an den idealen Chromo-Zustand kommen, der an den folgenden Kriterien zu erkennen ist^{41,38}:

1. Ein beträchtlicher Anteil der Ladung des Donors geht bereits im Grundzustand auf die Kettenatome und besonders auf die Akzeptor-Endgruppe über.

2. Entlang der Polymethin-Kette wechseln sich die Defekt- und Überschuß- π -Elektronenladungen δq_μ ständig ab⁴².

3. Im Grundzustand ist ein hoher Bindungsausgleich entlang der Polymethin-Einheiten festzustellen. Diese Bindungsanordnung verändert sich beim Übergang zum ersten Anregungszustand nur unwesentlich.

Wir haben versucht, diese Merkmale am Pyrrolindigo (**7-A**), am 1,4,5,8-Tetrahydro-1,5-naphthyridin-4,8-dion (**7-F**) sowie an deren zugehörigen Indigo-Grundchromophor-Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **7-E**, **7-E'** festzustellen (s. Tab. 7) und machten dabei die Beobachtung, daß zwischen den Moleküleigenschaften der Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **7-E**, **7-E'** und der Isomeren **7-A**, **7-F** deutliche Unterschiede bestehen:

Die Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **7-E**, **7-E'** zeigen keine Alternanz der Defekt- und Überschußladungen entlang den Positionen 1,5,4,3,6 (äußere Kette) und 1,2,2a,3(a),6(a) (zentrale Kette). Dies hängt einerseits mit der schon geschilderten Funktion der seitlichen Doppelbindungen zusammen (s. Abschnitt 3), andererseits ist dies durch den symmetrischen Aufbau der Vinylogen bedingt³⁸. Bei **7-K**, **7-K'**, **7-E**, **7-E'** tritt im Grundzustand nur eine mäßige Ladungsverschiebung von der Donor- zur Akzeptorgruppe ein. Diese Eigenart besitzt bereits der Indigo-Grundchromophor **7-B**, die Stammverbindung der Vinylogen²⁰. Die Vinylogen **7-K**, **7-K'**, **7-E**, **7-E'** zeigen insgesamt nur einen geringen Bindungsausgleich; beim Übergang zum ersten Anregungszustand sind teilweise recht erhebliche Bindungsänderungen zu beobachten.

Obwohl diese Charakteristik der Vinylogen keinesfalls dem Polymethin-Zustand entspricht, liegt ihre errechnete Lichtabsorption weit im langwelligeren Gebiet.







Im Gegensatz zu den Vinylogen stellt man bei den beiden ringgeschlossenen Verbindungen **7-A**, **7-F** entlang den Positionen 5,4,3,6 eine gewisse, wenn auch ungleichgewichtige Alternanz der Defekt- und Überschußladungen fest. Für beide Isomeren ist kennzeichnend, daß ein größerer Ladungstransfer von der Donor- auf die Akzeptorgruppe eintritt. Ihre π -Elektronenstruktur ist dadurch stärker polar als die der Vinylogen. Von allen aufgeführten Verbindungen zeigt **7-F** den größten Bindungsausgleich und die stärkste Polarität und entspricht damit in seiner gesamten Charakteristik noch am ehesten einem Polymethin. Entgegen den daraus abzuleitenden Schlußfolgerungen absorbiert diese Verbindung jedoch recht kurzwellig [$\lambda(\text{PPP})_{\text{ber.}} = 317 \text{ nm}$].

Die aufgezeigten Zusammenhänge führen somit zu der Erkenntnis, daß die Farbe der Indigo-Strukturverwandten nicht mit dem Polymethin-Konzept zu erklären ist; sie beruht vielmehr auf einem besonderen Anordnungstyp, wie er im Grundchromophor **7-B** und seinen vinylogenen Erweiterungen vorliegt.

⁴¹) S. *Dähne* und D. *Leupold*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 618 (1966).

⁴²) $\delta q_\mu = q_\mu - Z_\mu$, wobei Z_μ die absolute Ladung des seiner π -Elektronen entblößten Zentrums μ ist.









Tab. 7. PPP-Daten von den beiden Isomeren 7-A und 7-F sowie von deren Untersystemen 7-K, 7-K', 7-E und 7-E': Bindungsordnungen p_{μ} , Überschuß- und Defekt-Ladungen δq_{μ} im Grundzustand; Änderungen der Bindungsordnungen p_{μ} beim Übergang zum 1. Anregungszustand

						
λ_{\max} [nm]	542	589	502	317	617	573
Positionen	Überschuß- und Defektladungen im Grundzustand					
μ		0.497	0.502	0.577	0.499	
3		-0.266	-0.244	-0.230	-0.268	
4	0.138	-0.024	0.139	0.082	-0.027	0.128
5	0.019	-0.018	-0.020	-0.028	-0.018	0.022
1	-0.359	-0.229	-0.395	-0.447	-0.235	-0.371
2	0.063	0.040	0.018	0.046	0.049	0.074
2a	0.063	0.040	0.018	0.046	0.049	0.074
3(a)	-0.326	-0.266	-0.244	-0.230	-0.268	-0.319
6(a)	0.465	0.497	0.502	0.577	0.499	0.467
	Bindungsordnungen im Grundzustand					
	Änderungen der Bindungsordnungen beim Übergang zum 1. Anregungszustand					
6,3		0.760	-0.077	0.735	-0.068	0.703
3,4		0.322	0.086	0.440	-0.019	0.468
4,5		0.942	-0.097	0.804	-0.075	0.772
5,1				0.485	0.045	0.535
1,2	0.431	0.174	0.459	0.056	0.464	0.113
2,2a	0.678	-0.174	0.692	-0.205	0.664	-0.115
2(a),3(a)	0.380	-0.103	0.316	0.096	0.386	-0.066
3(a),6(a)	0.822	-0.147	0.735	-0.068	0.703	-0.029
					0.763	-0.086
					0.326	0.088
					0.939	-0.097
					0.453	0.172
					0.667	-0.192
					0.376	-0.004
					0.763	-0.086
					0.882	-0.075
					0.442	0.065
					0.432	0.039
					0.671	-0.188
					0.381	0.105
					0.820	-0.122

8. Das Rechenverfahren

Es wurde das von *Klessinger*¹⁸⁾ eingerichtete PPP-Programm benutzt; dabei übernahmen wir die darin intern festgelegten PPP-Parameter unverändert. Lediglich bei den geometrischen Daten nahmen wir einige Veränderungen vor. Zur Eingabe einer idealisierten Geometrie benutzten wir die folgenden Bindungslängen und Winkel (Tab. 8).

Tab. 8. Bindungslängen und innere Winkel zur Eingabe einer idealisierten Geometrie

Art der Bindung	Bindungslänge [Å]		
formale C—C-Doppelbindung	C=C	1.39	
formale C—C-Einfachbindung	C—C	1.42	
C—N-Bindung eines Enamins		1.38	
C—N-Bindung eines Amids		1.33	
C—O-Bindung eines Vinylketons		1.22	
C—O-Bindung eines Amids		1.23	
innere Winkel	im	5-Ring	6-Ring
an der CO-Gruppe		106°	119°
an der exocyclischen Doppelbindung		109°	
am Stickstoff			126°
im Benzol			120°

Die exocyclischen Bindungen (C=O und C=C_{zentral}) wurden jeweils in die Winkelhalbierenden der beiden angrenzenden Bindungen gelegt. Für den anellierte Benzolring behielten wir die getroffenen Festlegungen der C—C-Bindungslängen bei, wobei der gemeinsamen Bindung zwischen Benzol- und Heteroatomring Doppelbindungscharakter zuerkannt wurde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigs-
hafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 225, die NMR-Spektren mit einem Varian-HA 100-Gerät aufgenommen (TMS innerer Standard). Die UV/S-Spektren erhielten wir mit dem Modell 14 der Firma Cary Instruments. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt und sind nicht korrigiert.

3-Oxo-2-(3-oxo-1-isoindolinyliden)indolin (Phthalarubin) (5): Durch eine Lösung von 20.0 g *N,O*-Diacetyloxyl (**11**) (92.0 mmol) und 20.0 g Monothiophthalimid (**10**) (1.33×92.0 mmol) in 200 ml absol. Äthanol ließ man $1/2$ h einen mäßigen Strom von reinem, trockenem Stickstoff fließen, öffnete dann kurz das Reaktionsgefäß und gab 18.0 g (2.3×92.0 mmol) Piperidin hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt und gleichzeitig gerührt. Danach filtrierte man von dem erkalteten Reaktionsgemisch das entstandene **5** ab, 13.7 g dunkelrote Kristalle mit grünem Glanz an den Kristallflächen (57%, bezogen auf **11**). **5** sublimierte deutlich ab 275°C, schmolz zwischen 310 und 320°C unter Zersetzung und ließ sich aus Acetessigsäure-äthylester gut umkristallisieren.

IR (KBr): ν_{NH} 3332 u. 3063, $\nu_{\text{C=O}}$ 1686 (Isoindolteil) u. 1625 cm^{-1} (Indolteil); überwiegend eine einzige, wahrscheinlich die NH—NH-*trans*-Konfiguration (s. NMR-Daten) im Festzustand anwesend. — UV/S (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 516$ nm ($\lg \epsilon = 4.16$). — NMR (DMSO- D_6): NH—NH-*cis*-Konfiguration: NH (Isoindolteil) $s \tau -0.49$, NH (Indolteil) $s 0.62$, 7-H (Isoindolteil) $d 0.67$ mit $J_{\text{ortho}} \sim 8$ Hz; NH—NH-*trans*-Konfiguration: NH (Isoindolteil) $s -0.49$, NH (Indolteil) $s 0.13$, 7-H (Isoindolteil) $d 1.70$ mit $J_{\text{ortho}} \sim 8$ Hz; restliche arom. H beider Konfigurationen $m 2.20-3.45$. Intensitäten: 68% NH—NH-*trans*-Konfiguration kurz nach Lösen in DMSO- D_6 (unter Erhitzen), 47% nach 16 h, unwesentliche Veränderung des *cis-trans*-Gleichgewichtes nach weiteren 3 Tagen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.3) Ber. C 73.28 H 3.84 N 10.68 Gef. C 73.33 H 4.02 N 10.90

2-Oxo-3-(3-oxo-1-isoindolinyliden)indolin (Phthaurin) (6): Zu 410 mg Oxindol (**3**) (3.06 mmol) und 500 mg Monothiophthalimid (**10**) (3.06 mmol) in 20 ml absol. Äthanol gab man 5 Tropfen Piperidin und kochte 30 min unter Rühren und Rückfluß. Nach Abkühlen wurden 660 mg (82%) orangefarbene Kristalle abfiltriert. **6** ließ sich aus Acetessigsäure-äthylester gut umkristallisieren, sublimierte deutlich ab 265°C und schmolz zwischen 299 und 300°C.

IR (KBr): ν_{NH} 3266, 3165, 3129 u. 3058, $\nu_{\text{C=O}}$ 1722 (Isoindolteil) und 1672 cm^{-1} (Indolteil). — UV/S (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 455$ nm ($\lg \epsilon = 3.85$) als Schulter einer intensiveren Bande bei 377 (4.20). — NMR (DMSO- D_6): NH $s \tau -1.50$ (1H), NH $s -1.03$ (1H), 7-H (Isoindolteil) $d 1.52$ (1H) mit $J_{\text{ortho}} \sim 7$ Hz, arom. H $m 1.8-2.4$ (4H) und 2.6–3.2 (3H). Aufgrund der Intensität der Bande bei 1.52 liegt **6** in DMSO ausschließlich in der NH—CO-*trans*-Konfiguration vor.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.3) Ber. C 73.28 H 3.84 N 10.68 Gef. C 73.05 H 3.85 N 10.72

[269/73]