

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, XVIII<sup>1)</sup>

## Die Eigenschaften von 2,2,5,5-Tetramethylthieno[3,2-*b*]thiophen-3(2*H*),6(5*H*)-dion, eines Thioindigo-Grundchromophorsystems mit *trans-s-trans-s-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen

Udo Luhmann, Friedrich Georg Wentz, Burkhard Knieriem und Wolfgang Lüttke\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. November 1977

Mit Hilfe der an der Titelverbindung **6** neu gewonnenen Strukturparameter wurden PPP-Rechnungen an verschiedenen Verknüpfungsisomeren des Thioindigo-Grundchromophorsystems **1** durchgeführt. Diese Daten werden an Hand der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **6** überprüft und diskutiert. Ein Vergleich mit anderen Verbindungen, die das chromophore System des Thioindigos in unterschiedlicher konfigurativer und konformativer Anordnung enthalten, zeigt, daß **6** zur Klasse der Indigo-Farbstoffe zählt.

### Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XVIII<sup>1)</sup>

#### Properties of 2,2,5,5-Tetramethylthieno[3,2-*b*]thiophene-3(2*H*),6(5*H*)-dione, a Basic Chromophoric System of Thioindigo Dyes with *trans-s-trans-s-trans*-Configuration of the Carbonyl Groups

PPP-calculations were made for a variety of isomers of the basic chromophoric system **1** of thioindigo using the recently obtained structural parameters of the title compound **6**. These data are discussed together with the chemical and spectroscopical properties of **6**. Comparison with similar compounds, which contain the chromophoric unit of thioindigo, proves that **6** belongs to the group of indigo dyes.

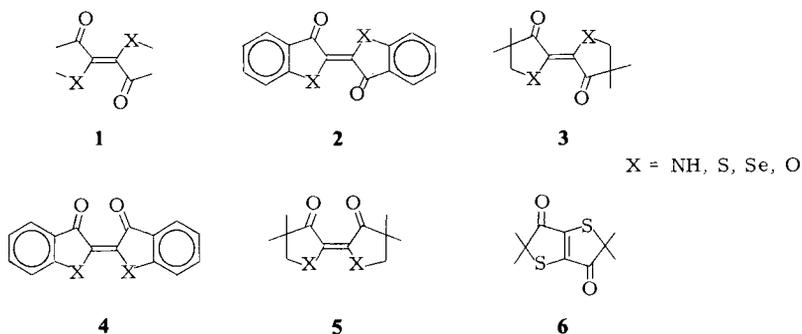
HMO- und PPP-Rechnungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß das System **1** als Grundchromophor des Indigos **2** zu betrachten ist<sup>2,3)</sup>.

Danach besitzt ein planares System **1** noch alle für die Klasse der Indigofarbstoffe charakteristischen Eigenschaften, besonders deren ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption. Die Synthese und die spektroskopische Untersuchung einiger Indigogrundchromophor-Verbindungen (3, X = S, NH, Se) erbrachte experimentelle Beweise für die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen<sup>4-7)</sup>.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: U. Luhmann, F. G. Wentz, W. Lüttke und P. Süsse, Chem. Ber. **110**, 1421 (1977).

<sup>2)</sup> M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

<sup>3)</sup> M. Klessinger, Tetrahedron **22**, 3355 (1966).



Nachdem der Einfluß des Heteroatoms X auf die spektroskopischen Eigenschaften der Indigoide 2 und 3 geklärt war<sup>2, 4-9)</sup>, erschien es sinnvoll, nunmehr die Abhängigkeit der Lichtabsorption und der IR-Schwingungsfrequenzen von der Konfiguration und der Konformation der Carbonylgruppen bezüglich der zentralen Doppelbindung der Indigofarbstoffe zu untersuchen.

Tab. 1. Spektroskopischer Vergleich einiger *cis-trans*-isomerer Indigofarbstoffe<sup>10)</sup>

| Substanz | X                                     | X                                     | $\nu_{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )<br>(KBr) | $\lambda_{max}$ (nm)<br>(CHCl <sub>3</sub> ) | lg $\epsilon$ | Zitat |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|---------------|-------|
| 2        | NH                                    | NH                                    | 1626                                    | 605 <sup>a)</sup>                            | 4.30          |       |
| 2        | NCH <sub>3</sub>                      | NCH <sub>3</sub>                      | 1639                                    | 647 <sup>b)</sup>                            | 4.34          | 11)   |
| 4        | N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N | N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N | 1695                                    | 570  | 4.28          |       |
| 2        | NAc                                   | NAc                                   | 1689                                    | 562 <sup>b)</sup>                            | n. b.         |       |
| 4        | N-CO-CO-N                             | N-CO-CO-N                             | 1742                                    | 429  | n. b.         | 12)   |
| 2        | S                                     | S                                     | 1654                                    | 541  | 4.19          |       |
| 4        | S                                     | S                                     | 1702                                    | 490  | n. b.         | 12)   |
| 3        | S                                     | S                                     | 1674                                    | 458  | 4.07          |       |
| 5        | S                                     | S                                     | 1719, 1692                              | 406  | 4.08          |       |
| 3        | Se                                    | Se                                    | 1659                                    | 482  | 4.04          |       |
| 5        | Se                                    | Se                                    | 1689, 1716                              | 416  | 4.00          |       |

<sup>a)</sup> in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. - <sup>b)</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>4)</sup> W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **78**, 638 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 598 (1966); H. Hermann, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1963.

<sup>5)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1708 1715 (1968).

<sup>6)</sup> E. Wille und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **83**, 853 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 803 (1971).

<sup>7)</sup> L. Fitjer und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **105**, 919 (1972).

<sup>8)</sup> W. Lüttke und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **97**, 2342 (1964).

<sup>9)</sup> M. Klessinger und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **99**, 2136 (1966).

<sup>10)</sup> Alle IR-Spektren dieser und der folgenden Tabellen sowie der Abbildungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 225, alle UV/S-Spektren mit einem Gerät Cary 14 aufgenommen.

<sup>11)</sup> G. Kaupp, *Chem. Ber.* **103**, 990 (1970).

<sup>12)</sup> G. M. Wyman und A. F. Zenhäusern, *J. Org. Chem.* **30**, 2348 (1965); J. Weinstein und G. M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2387 (1956).

Der Einfluß der Konfiguration auf die Spektren der Indigofarbstoffe wird beim Vergleich der *cis-trans*-isomeren Verbindungen **2** und **4** bzw. **3** und **5** deutlich, deren zentrales chromophores System **1** jeweils in der *s-cis-s-cis*-Anordnung („Konformation“) vorliegt (Tab. 1).

Die Meßdaten zeigen, daß beim Übergang vom *trans*- zum *cis*-Indigo jeweils die Wellenzahl der Carbonylabsorption im IR stark ansteigt, während gleichzeitig das längstwellige Absorptionsmaximum im UV/S-Spektrum erheblich hypsochrom verschoben wird.

Die Frage, wie die Lichtabsorption der Indigofarbstoffe von der Konformation des zentralen mesomeren Systems **1** abhängt, hat zuerst *Klessinger*<sup>3)</sup> in der Stickstofffreie (**1**, X = NH) theoretisch untersucht. Nachdem kürzlich mit der Indigogrundchromophor-Verbindung **6**<sup>1)</sup> ein Vertreter der *trans-s-trans-s-trans*-Anordnung dargestellt worden war, haben wir mit einem verbesserten PPP-Programm und geeigneten Schwefel-Parametern neue Rechnungen durchgeführt, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird. Eine Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften von **6** und ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Daten schließt sich an.

### PPP-Rechnungen am Thioindigo-Grundchromophor

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse wurden mit der für die UNIVAC 1108 der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung Göttingen modifizierten Version eines SCF-PPP-Programms<sup>13)</sup> erhalten. Das Programm berechnet außer den Elektronenanregungsenergien und Oszillatorstärken auch die Ladungsdichten, Bindungsordnungen und Dipolmomente für den Grundzustand und für die ersten drei angeregten Singulettzustände. Die verwendeten Parameter, Ionisationspotentiale  $I_p$ , Einzentrenabstoßungsintegrale  $\gamma_{\mu\mu}$  und Resonanzintegrale  $\beta_{\mu\nu}$  sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Zweizentren-Abstoßungsintegrale  $\gamma_{\mu\nu}$  wurden nach der *Mataga*-Formel<sup>14)</sup> ermittelt. Die Konfigurations-Wechselwirkungsrechnung berücksichtigt alle fünfzehn einfach angeregten Konfigurationen.

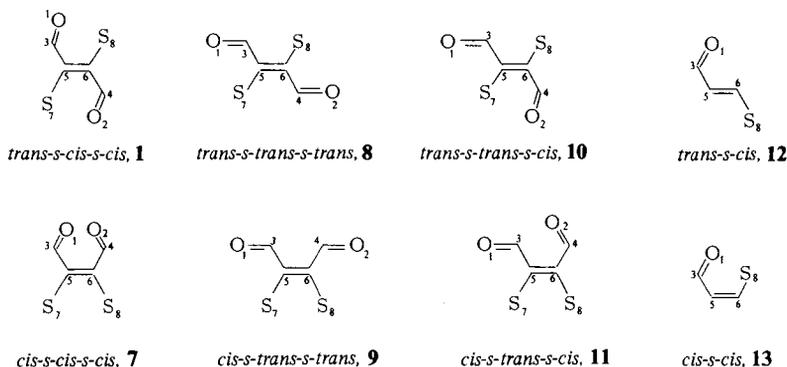
Tab. 2. Verwendete Parameter  $I_p$ ,  $\gamma_{\mu\mu}$  und  $\beta_{\mu\nu}$

|                       | eV     |               | eV    |       |
|-----------------------|--------|---------------|-------|-------|
|                       |        |               | a     | b     |
| $I_p$ (C)             | -11.42 | $\beta_{C-C}$ | -1.53 | -1.70 |
| $I_p$ (O)             | -18.12 | $\beta_{C=C}$ | -2.85 | -2.70 |
| $I_p$ (S)             | -20.00 | $\beta_{C=O}$ | -2.72 | -2.60 |
| $\gamma_{\mu\mu}$ (C) | 10.84  | $\beta_{C-S}$ | -1.70 | -1.80 |
| $\gamma_{\mu\mu}$ (O) | 14.52  |               |       |       |
| $\gamma_{\mu\mu}$ (S) | 10.84  |               |       |       |

Die Rechnung umfaßt die sechs konfigurations- und konformationsisomeren Thioindigo-Grundchromophore **1**, **7**, **8**, **9**, **10** und **11** sowie zwei „Untereinheiten“ („Thio-Merocyanine“) **12** und **13**.

<sup>13)</sup> Das SCF-PPP-Programm stellte uns freundlicherweise Herr Prof. Dr. *U. Wild* (Zürich) zur Verfügung.

<sup>14)</sup> *N. Mataga*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **31**, 453 (1958).



Die Molekülgeometrie (Bindungslängen und -winkel) entnehmen wir den Kristallstrukturdaten von **3** ( $X = S$ )<sup>15)</sup> und **6**<sup>1)</sup>. Da sich diese Strukturdaten z. T. erheblich unterscheiden (s. u.), konnten nicht für alle genannten Isomeren die gleichen Strukturparameter in die Rechnung eingegeben werden. Die Kristallstrukturanalyse von **3** ( $X = S$ )<sup>15)</sup> zeigt nur einen geringen Bindungsausgleich im mesomeren System an (s. u.). In der Rechnung haben wir deshalb für die Resonanzintegrale  $\beta$ -Werte weitgehend normaler Einfach- und Doppelbindungen gewählt (Tab. 2,  $\beta$ -Werte a). Mit diesen Resonanzintegralen und den Strukturdaten von **3** ( $X = S$ ) wurden alle Isomeren mit *s-cis*-Konformation der Carbonylgruppen berechnet (**1**, **7**, **12**, **13**).

Die Kristallstrukturanalyse von **6** zeigt demgegenüber bereits im Grundzustand einen merklichen  $\pi$ -Bindungsausgleich an (s. u.). Die Resonanzintegrale wurden daher den längeren Doppelbindungen und den kürzeren Einfachbindungen angepaßt (Tab. 2,

Tab. 3. Berechnete Wellenlängen  $\lambda$ , Wellenzahlen  $\nu$  und Oszillatorstärken  $f$  des Elektronenübergangs  $S_0$  nach  $S_1$ <sup>16)</sup>

| Isomeres<br>( $\beta$ -Satz) | $\lambda$ [nm] | $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $f$  |
|------------------------------|----------------|----------------------------|------|
| <b>8</b> (b)                 | 457.5          | 21 860                     | 0.32 |
| <b>9</b> (b)                 | 436.5          | 22 910                     | 0.32 |
| <b>10</b> (b)                | 485.4          | 20 603                     | 0.23 |
| <b>11</b> (b)                | 418.7          | 23 885                     | 0.26 |
| <b>10</b> (a)                | 450.0          | 22 221                     | 0.23 |
| <b>11</b> (a)                | 407.4          | 24 547                     | 0.26 |
| <b>1</b> (a)                 | 453.0          | 22 074                     | 0.21 |
| <b>7</b> (a)                 | 378.3          | 26 434                     | 0.42 |
| <b>12</b> (a)                | 291.1          | 34 350                     | 0.42 |
| <b>13</b> (a)                | 326.2          | 30 652                     | 0.21 |

<sup>15)</sup> H. Hermann, persönliche Mitteilung; vgl. H. Hermann, H. L. Ammon und R. E. Gibson, Tetrahedron Lett. **1969**, 2559.

<sup>16)</sup> Daten für die Dipolmomente, Ladungsdichten, Bindungsordnungen sowie Lage und Oszillatorstärken der Übergänge in die höher angeregten Niveaus  $S_n$  ( $n = 2-5$ ) sind von den Autoren zu erhalten.



Carbonylbindung zu nennen, was in einer niedrigeren Carbonylschwingungsfrequenz zum Ausdruck kommen sollte.

Der Bindungsindex der zentralen Doppelbindung ist im ersten angeregten Zustand immer kleiner als im Grundzustand; die daraus zu erwartende leichte *trans-cis*-Isomerisierung wird durch bisherige experimentelle Ergebnisse bestätigt<sup>5, 7)</sup>.

4. Bei den unsymmetrischen Systemen **10** und **11** sind die beiden zwitterionischen Strukturen **14** und **15** nicht mehr in gleichem Maße an den Elektronenzuständen beteiligt. Die Rechnung ergibt für den Grundzustand einen erheblich stärkeren Bindungsausgleich in der „Thio-Enon“-Untereinheit mit *s-cis*-Anordnung der Carbonylgruppe O(2)–C(4)–C(6)–C(5)–S(7).

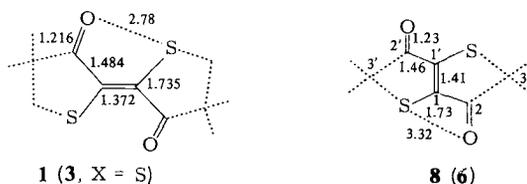
5. Die zum Vergleich einbezogenen „Thio-Merocyanine“ **12** und **13** weisen in der den *trans*-Indigos vergleichbaren *cis*-Konfiguration die längstwellige Lichtabsorption auf. Sowohl bei **12** als auch bei **13** ist nur mit jeweils einer Absorptionsbande im experimentellen UV-Spektrum zu rechnen.

Im Grundzustand ist der Bindungsausgleich bei den „Thio-Merocyaninen“ weniger stark ausgeprägt als bei den Thioindigo-Grundchromophoren.

Die Ergebnisse der PPP-Rechnung unterstreichen, daß in der Reihe der Thioindigo-Grundchromophore durchweg keine grundlegenden, sondern lediglich graduelle Unterschiede zwischen den einzelnen Isomeren bestehen. Geringe Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen Daten sind jedoch dann möglich, wenn neue Röntgenstrukturanalysen zeigen sollten, daß die verwendeten Strukturparameter im Einzelfall nicht den Gegebenheiten entsprechen.

## Struktur und spektroskopische Eigenschaften von 6

Ein Vergleich der aus Kristallstrukturdaten<sup>1, 15)</sup> gewonnenen Bindungslängen im mesomeren System der beiden isomeren Grundchromophore **3** (X = S) und **6** zeigt, daß sich diese beiden Substanzen bzw. die ihnen zugrunde liegenden Konfigurationen **1** und **8** im Grundzustand deutlich unterscheiden.



Während bei **3** (X = S) allenfalls eine mesomere Wechselwirkung der beiden Schwefelatome mit der zentralen Doppelbindung und möglicherweise eine geringe intramolekulare S–O-Wechselwirkung<sup>18)</sup> im Grundzustand festzustellen ist, deuten die experimentellen Daten bei **6** auf einen etwas weitergehenden Bindungsausgleich im Grundzustand. Hier sei besonders auf die ungewöhnlich lange C=C-Doppelbindung (normale Länge ca.

<sup>18)</sup> Zum Problem der intramolekularen S...O=C-Wechselwirkung vgl. z. B. J. A. Kapecki, J. E. Baldwin und I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5800 (1968); W. H. Schmidt und A. Tulinsky, Tetrahedron Lett. **1967**, 5311; T. R. Lynch, I. P. Mellor und S. C. Nyburg, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1948, 1954, 1959 (1971); B. Wladislaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1294; R. Gleiter und R. Gygax, Top. Curr. Chem. **63**, 49 (1976).

1.34 Å) hingewiesen. Der S—O-Abstand in **6** entspricht etwa der Summe der van-der-Waals-Radien dieser Atome und schließt eine S...O-Wechselwirkung wohl aus.

Der im Vergleich zu **3** (X = S) größere Bindungsausgleich bei **6** läßt sich formal durch eine stärkere Beteiligung der dipolaren Grenzstrukturen **14** und **15** am Grundzustand beschreiben. Bemerkenswert ist auch, daß **6** im Kristall zwar zentrosymmetrisch, das zentrale mesomere System aber doch nicht koplanar angeordnet ist, wie es für ein derartiges Gerüst zu erwarten war. Während C(1), C(1'), S, S', C(3) und C(3') nahezu in einer Ebene liegen<sup>1)</sup>, ragen C(2) 0.11 Å und O sogar 0.45 Å aus dieser Ebene heraus. Die Ebene C(1), C(1'), C(2), C(2') ist gegenüber der Ebene C(1), C(1'), S, S' um 4.78° und gegenüber der Ebene C(1), C(2), O sogar um 13.56° verdreht. Eine nicht koplanare Anordnung der drei  $\sigma$ -Bindungen am  $sp^2$ -hybridisierten C(2) wird dadurch angezeigt (die Abweichung von der Planarität beträgt etwa 5.5°)<sup>19)</sup>. Die Verdrillungen sind jedoch nicht so groß, daß von einer wesentlichen Beeinträchtigung der mesomeren  $\pi$ -Wechselwirkung gesprochen werden kann.

Wegen der zentrosymmetrischen Molekülanordnung von **6** ist im Doppelbindungsbereich nur eine IR-Bande zu erwarten, die antisymmetrische Carbonylfrequenz (Alternativ-Verbot). Insgesamt ist nur genau die Hälfte aller möglichen Normalschwingungen IR-erlaubt, was ein bandenarmes IR-Spektrum von **6** erwarten läßt.

Unter Berücksichtigung der Molekülgröße ist das IR-Spektrum von **6** (Abb. 1) in der Tat sehr bandenarm; es besitzt wie der *trans-s-cis-s-cis*-konfigurierte Indigo **3** (X = S) nur zwölf mittlere bis starke Absorptionen.

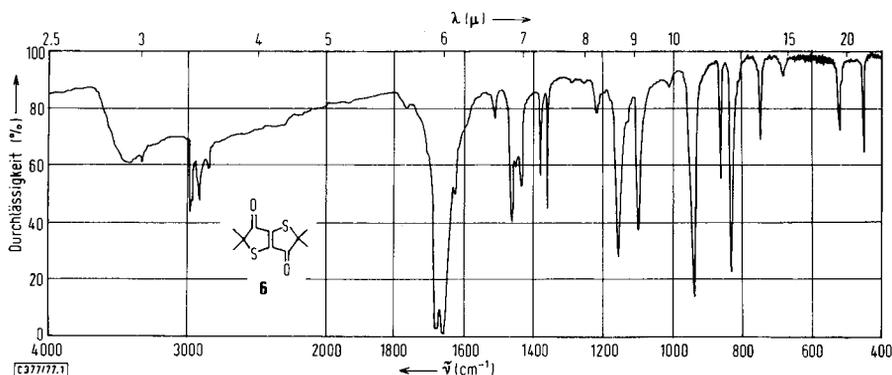


Abb. 1. IR-Spektrum von 2,2,5,5-Tetramethylthieno[3,2-*b*]thiophen-3(2*H*),6(5*H*)-dion (**6**) (in KBr)

Im Carbonylbereich treten zwei starke Banden auf ( $\nu_1$  1684,  $\nu_2$  1664  $cm^{-1}$ ), was scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse steht. Da jedoch die Durchbrechung des Alternativverbots in diesem Falle wenig wahrscheinlich ist und, davon abgesehen, eine C=C-Doppelbindungsfrequenz für ein System wie **6** im Bereich 1550–1450  $cm^{-1}$  zu erwarten wäre<sup>5, 7, 20, 21)</sup>, muß die Bandenverdoppelung eine andere Ursache haben.

<sup>19)</sup> P. Süsse, persönliche Mitteilung.

<sup>20)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **104**, 492 (1971).

<sup>21)</sup> U. Luhmann und W. Lüttke, Chem. Ber. **111**, 3246 (1978), nachstehend.

Dampfdruckosmometrische Molmassebestimmungen in Benzollösungen unterschiedlicher Konzentration zeigten innerhalb der Fehlergrenze stets die gleiche Molmasse an, weshalb eine Deutung der Carbonylbanden  $\nu_1$  und  $\nu_2$  als Monomeren- und Assoziationsabsorption ausschied.

Die Banden  $\nu_1$  und  $\nu_2$  zeigten in ihrer Lage und ihrer relativen Intensität eine bemerkenswerte Lösungsmittelabhängigkeit. Im Gegensatz zur relativ lagekonstanten Bande  $\nu_2$  verschiebt sich  $\nu_1$  mit sinkender Lösungsmittelpolarität nach höheren Wellenzahlen. Der daraus resultierende wachsende Bandenabstand  $\Delta\nu$  ist mit einem starken relativen Intensitätszuwachs von  $\nu_1$  zu ungunsten der Intensität von  $\nu_2$  verbunden (Tab. 4).

Tab. 4. Wellenzahlen und Intensitäten der beiden Banden im C=O-Valenzschwingungsbereich von 6 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel  
( $E_2/E_1$ : Verhältnis der Maximalextinktionen von  $\nu_2$  und  $\nu_1$ )

| Lösungsmittel     | $\nu_1$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu_2$ | $\Delta\nu$<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $E_2/E_1$ |
|-------------------|--------------------------------|---------|------------------------------------|-----------|
| Ethanol           | 1680 sh                        | 1667    | ca. 13                             | ca. 1.1   |
| KBr               | 1684                           | 1664    | 20                                 | 1.1       |
| Acetonitril       | 1692                           | 1673    | 19                                 | 0.84      |
| Chloroform        | 1691                           | 1671    | 20                                 | 0.66      |
| Benzol            | 1691                           | 1670    | 21                                 | 0.64      |
| Tetrachlorethylen | 1695                           | 1670    | 25                                 | 0.62      |
| Cyclohexan        | 1698                           | 1670    | 28                                 | 0.23      |
| n-Hexan           | 1699                           | 1670    | 29                                 | 0.20      |

Eine Erklärung dieser Lösungsmittelabhängigkeit von  $\nu_1$  und  $\nu_2$  bietet die Fermi-Resonanz<sup>22, 23</sup>.

Nach Tab. 4 ist die Absorption bei 1670 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ) in ihrer Lage weitgehend konstant und lösungsmittelunabhängig, während die höherfrequente Bande  $\nu_1$  mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels nach größeren Wellenzahlen verschoben wird. Das Intensitätsverhältnis ändert sich eindeutig zu ungunsten von  $\nu_2$ . In den polaren Medien KBr und Ethanol liegt eine nahezu ideale Fermi-Resonanz mit zwei etwa gleich intensiven Banden vor.

Aus der gleichbleibend starken Intensität von  $\nu_1$  und der Lösungsmittelabhängigkeit der Banden ist zu schließen, daß mit der verminderten Fermi-Kopplung beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln der Carbonylcharakter von  $\nu_1$  immer stärker zum Vorschein kommt<sup>24</sup>.

Die Art der mit  $\nu_1$  koppelnden Schwingung ist noch nicht bekannt. In Frage kommen IR-aktive Obertöne von Raman- oder IR-Schwingungen bei ca. 850 cm<sup>-1</sup> sowie Kombinationstöne. Der Grundton (bzw. die Grundtöne) wird erst dann zu ermitteln sein, wenn ein Raman-Spektrum vorliegt und – etwa an Hand einer geeigneten Isotopen-Markierung – eine Schwingungsanalyse durchgeführt worden ist.

<sup>22</sup>) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, S. 215f, 265f, Van Nostrand, New York 1960.

<sup>23</sup>) J. F. Bertran, L. Dobrihalova, N. Sanchez und R. Amieta, *Spectrochim. Acta Part A* **24**, 1765 (1968); H. Fritsche, ebenda **A 22**, 1139 (1966).

<sup>24</sup>) L. J. Bellamy und R. L. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 14 (1959).

Die relativ niedrige Carbonylabsorption von **6** (zum Vergleich 2-Cyclohexen-1-on  $\nu_{\text{CO}}$   $1716 \text{ cm}^{-1}$  <sup>25)</sup>) ist als Folge der durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>1)</sup> experimentell gesicherten partiellen „Aufrichtung“ der Carbonylgruppen bereits im Grundzustand zu werten.

Das Lichtabsorptionsspektrum von **6** ist in Abb. 2 dargestellt. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Struktur der längstwelligen Absorptionsbande, die z. B. in Cyclohexan in drei Teilbanden bei 467, 460 und 438 nm aufgespalten ist. Auch in anderen Lösungsmitteln treten zumeist Teilbanden auf (Tab. 5).

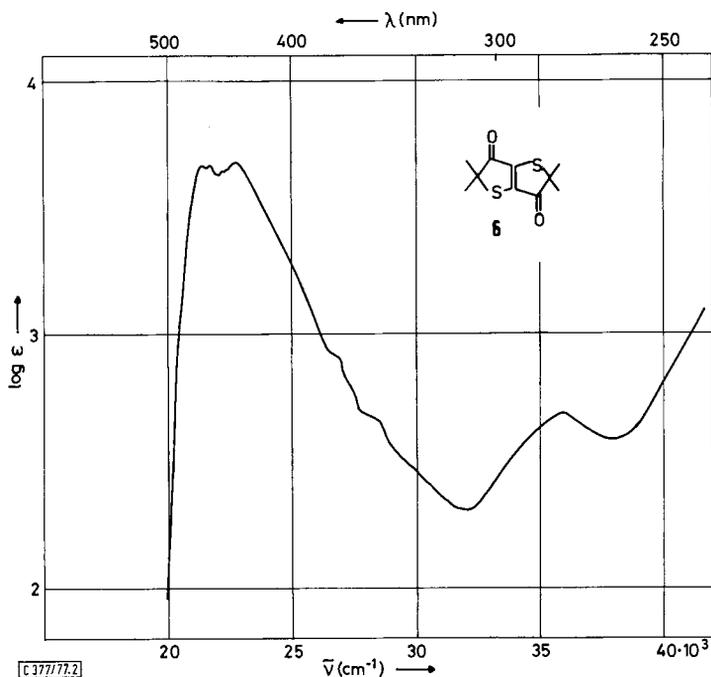


Abb. 2. UV/S-Spektrum von **6** in Cyclohexan-Lösung

Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe als Lösungsmittel üben nur einen geringen Einfluß auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums aus. Während die längstwellige Teilbande lagekonstant bleibt (466–467 nm), verschieben sich die kürzerwelligen Teilbanden nur geringfügig. Dagegen bringt der Übergang zu den protischen Lösungsmitteln Essigsäure und Ethanol wider Erwarten eine hypsochrome und, damit verbunden, eine hypochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu bisherigen Auffassungen, wonach eine positive Solvatochromie als charakteristisch für Indigofarbstoffe angesehen wurde<sup>3)</sup>.

Aufschluß über dieses überraschende Verhalten erbringen möglicherweise die Röntgenbindungslängen von **6**, die bereits für den Grundzustand einen partiellen Bindungsaus-

<sup>25)</sup> L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution, S. 115, Steinkopff, Darmstadt 1966.

Tab. 5. Lichtabsorptionsdaten von **6**

| Lösungsmittel         | $\lambda_{\max}$ [nm] | lg $\epsilon$ | $\lambda_{\max}$ [nm] | lg $\epsilon$ |
|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| Cyclohexan            | 467                   | 3.66          | 278                   | 2.67          |
|                       | 460                   | 3.66          |                       |               |
|                       | 438                   | 3.67          |                       |               |
| Benzol                | 467                   | 3.67          | 280 sh                | 3.06          |
|                       | 445                   | 3.67          |                       |               |
| Tetrachlorkohlenstoff | 466                   | 3.68          | 278                   | 2.99          |
|                       | 444                   | 3.68          |                       |               |
| Chloroform            | 467                   | 3.66          | 278                   | 2.90          |
|                       | 454                   | 3.67          |                       |               |
| Essigsäure            | 461                   | 3.64          | 279                   | 2.60          |
|                       | 450 sh                | 3.64          |                       |               |
| Ethanol               | 460                   | 3.64          | 277                   | 2.89          |
| Trifluoressigsäure    | 488                   | 3.68          |                       |               |
| Schwefelsäure         | 580                   | 3.51          |                       |               |

gleich im mesomeren System anzeigen (s. o.). Nach Förster<sup>26)</sup> kann die Solvatochromie von „intramolekular-ionoiden“ Farbstoffen (wie z. B. der Merocyanine, sicherlich aber auch der Indigoide wie **6**) durch die unterschiedliche Energieerniedrigung des Grund- und des Anregungszustandes als Folge einer Verschiebung der „Mesomerielage“ (vgl. **14** ↔ **8** ↔ **15**) durch das Lösungsmittel erklärt werden (vgl. Lit. <sup>27, 28)</sup>).

Wenn man die Förstersche Theorie auf das Solvatochromie-Verhalten von **6** anwendet, ist folgende Deutung möglich: Die Wechselwirkung mit einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff führt bereits zu einem so hohen Anteil der ionischen Grenzstrukturen **14** und **15** am Grundzustand von **6**, daß die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand ein Minimum (entsprechend dem Försterschen „isoenergetischen Punkt“) und die Absorptionswellenlänge ein Maximum erreicht. Jede Änderung der Lösungsmittelpolarität, so beim Übergang zu den polaren und Wasserstoffbrücken bildenden Lösungsmitteln Essigsäure und Ethanol, so sicherlich aber auch beim Übergang zum (nicht untersuchten) Gaszustand, hat eine Änderung der „Mesomerielage“ (Erhöhung bzw. Erniedrigung des Anteils der polaren Strukturen **14** und **15** am Grundzustand) und damit eine hypsochrome Verschiebung zur Folge.

Das Absorptionsverhalten von **6** in Säuren entspricht im wesentlichen dem der *trans-s-cis-* und *cis-s-cis-s-cis-*konfigurierten Thioindigo-Grundchromophor-Verbindungen **3** (X = S) und **5** (X = S)<sup>5)</sup>. Während sich Essigsäure dank ihrer geringen Acidität wie ein neutrales Lösungsmittel verhält, sind in Schwefelsäure- und Trifluoressigsäure-Lösung Abweichungen vom normalen Absorptionsverhalten zu beobachten (Tab. 5). Es ist zu

<sup>26)</sup> Th. Förster, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **45**, 570 (1939); vgl. C. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie, S. 113f, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

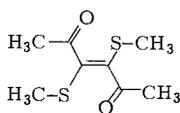
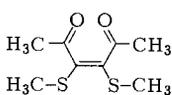
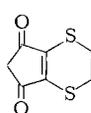
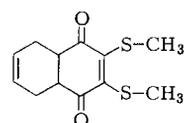
<sup>27)</sup> E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **61**, 962 (1957).

<sup>28)</sup> L. G. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. VanLare, G. VanZandt und F. L. White, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5346 (1951); L. M. Kushner und C. P. Smyth, ebenda **71**, 1401 (1949).

vermuten, daß **6** in Trifluoressigsäure als monoprotonierte, in Schwefelsäure als diprotonierte Spezies vorliegt, wobei die Protonierung an der Carbonylgruppe erfolgen dürfte.

## Diskussion

Nachdem die Synthese von **6** gelungen war, lagen sieben Verbindungen vor, die das chromophore System des Thioindigos **2** ( $X = S$ ) in unterschiedlicher konfigurativer und konformativer Anordnung enthalten: **3** ( $X = S$ ) („Thio-Urindigo“)<sup>4, 5)</sup> und **16**<sup>20)</sup> mit *trans-s-cis-s-cis*-Anordnung des Chromophors, die *cis-s-cis-s-cis*-Verbindungen **5** ( $X = S$ )<sup>4, 5)</sup> und **17**<sup>20)</sup>, der in dieser Arbeit beschriebene Grundchromophor **6** (*trans-s-trans-s-trans*) und die *cis-s-trans-s-trans*-Verbindungen **18**<sup>29)</sup> und **19**<sup>4)</sup>. Entsprechende Substanzen mit unsymmetrischer Anordnung des mesomeren Systems (**10** und **11**) sind bisher nicht bekannt.

**16****17****18****19**

Die spektroskopischen Eigenschaften der bekannten Verbindungen sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Spektroskopische Eigenschaften von Thioindigo-Grundchromophorverbindungen ( $\lambda_{\max}$  in nm, Cyclohexan; IR-Daten in  $\text{cm}^{-1}$ , KBr)

| Substanz                | Schmp. [°C] | $\lambda_{\max}$ [nm] | lg $\epsilon$ | $\nu_{\text{CO}}$  | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ |
|-------------------------|-------------|-----------------------|---------------|--------------------|---------------------------|
| <b>3</b> ( $X = S$ )    | 233 – 234   | 450                   | 4.13          | 1674               | –                         |
| <b>16</b>               | 45          | 315                   | 3.93          | 1705<br>1692 1642  | 1495<br>1520              |
| <b>5</b> ( $X = S$ )    | 124 – 126   | 394<br>282            | 4.05<br>3.68  | 1719 1692          | 1520                      |
| <b>17</b>               | 62          | 318                   | 3.94          | 1698 1668          | 1485                      |
| <b>6</b>                | 204         | 467<br>278            | 3.66<br>2.67  | 1674 <sup>a)</sup> |                           |
| <b>18</b> <sup>b)</sup> | 139 – 140   | 368<br>249            | 4.68<br>4.73  | 1740 1697          | 1534                      |
| <b>19</b>               | 99 – 100    | 386<br>ca. 260        | 3.83<br>n. b. | 1693 1660          | 1470                      |

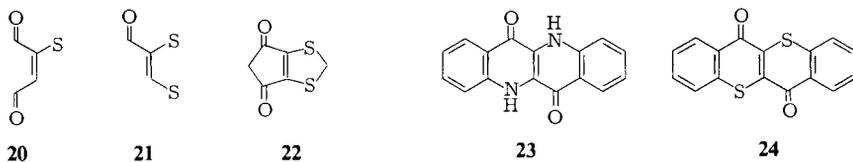
<sup>a)</sup> Bandenschwerpunkt des Dubletts. <sup>b)</sup> Lichtabsorptionswerte in Methanol und IR-Daten in Chloroform.

Wie aus Tab. 6 ersichtlich, wird der Gang der wichtigsten spektroskopischen Daten durch die PPP-Rechnung (Tab. 3) im wesentlichen korrekt wiedergegeben. Die *trans*-konfigurierten Verbindungen **3** ( $X = S$ ) und **6** absorbieren erheblich längerwellig als die

<sup>29)</sup> P. Hrnčiar und R. Sokolová, Monatsh. Chem. **104**, 1224 (1973).

entsprechenden *cis*-„Isomeren“ **5** ( $X = S$ ), **18** und **19** und weisen erwartungsgemäß auch die niedrigeren Carbonylfrequenzen auf. Die in Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse erfahren damit eine weitere Bestätigung. Die *trans*-Verbindungen **3** ( $X = S$ ) und **6** unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht signifikant. Beide besitzen einen ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt und eine Carbonylbande bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  (Bandenschwerpunkt bei **6**). **6** absorbiert nur geringfügig längerwellig als **3** ( $X = S$ ) (vgl. Tab. 3), aber mit erheblich geringerer Intensität. Nach der PPP-Rechnung war das Umgekehrte zu erwarten. Die Gründe für diese Abweichung von der Theorie sind noch nicht bekannt. Beachtenswert erscheint, daß der Thioindigo-Grundchromophor also nicht, wie bisher angenommen<sup>3)</sup>, in der *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration seine längstwellige Lichtabsorption besitzt, sondern in der *trans-s-trans-s-trans*-Form.

In der *cis*-Reihe (**5** ( $X = S$ ), **18** und **19**) treten ringgrößenbedingte Unterschiede in den Carbonyl- und  $C=C$ -Doppelbindungsfrequenzen auf, die daher nur bedingt zu vergleichen sind. Bei den genannten *cis*-Verbindungen ist darüber hinaus eine nicht koplanare Anordnung des zentralen Mesomerie-systems und damit Schwächung der Indigo-Eigenschaften wahrscheinlich, was sich in den niedrigen Schmelzpunkten zeigt. So ist eine ebene Molekülanordnung von **5** ( $X = S$ ) wegen der räumlichen Nähe (ca.  $1.9\text{ \AA}$ ) der beiden Carbonyl-Sauerstoffatome und der damit verbundenen Abstoßung dieser gleichartig geladenen Dipole auszuschließen, während bei **19** die sterische Wechselwirkung der beiden voluminösen Methylthio-Gruppen die Koplanarität sicherlich verhindert<sup>4)</sup>. Eine weitere Beeinträchtigung der Mesomerie durch die nicht-ebenen Sechsringe in **18** und **19** ist als wahrscheinlich anzusehen (vgl. Lit.<sup>4, 21)</sup>. Nur so läßt sich, insbesondere bei **18** und **19**, die ungewöhnlich kurzwellige Lichtabsorption erklären (vgl. PPP:  $436.5\text{ nm}$ ). Die Lage der längstwelligen Absorptionsbande (**18**:  $368\text{ nm}$ ; **19**:  $386\text{ nm}$ ) läßt auf einen im Elektronenspektrum absorbierenden Teilchromophor **20** bzw. **21** schließen<sup>20)</sup>, bei dem eine Carbonyl- bzw. eine Thio-Gruppe aus der Konjugationsebene herausgedreht ist.



Diese Darlegungen stehen scheinbar im Widerspruch zum experimentellen Extinktionskoeffizienten  $\lg \epsilon = 4.68$  von **18**. Uns scheint dieser Wert im Vergleich zu denen der anderen in Tab. 1 und 6 aufgeführten Indigoide und insbesondere zu **19** ungewöhnlich hoch zu sein. Die Fixierung des Chromophors **9** in ein ebenes Fünfringsystem (wie **22**) sollte endgültige Klarheit über Lichtabsorption und Extinktion des *cis-s-trans-s-trans*-Thioindigo-Grundchromophors **9** geben.

Im UV/S-Spektrum der *cis*-Verbindungen **5** ( $X = S$ ), **18** und **19** treten jeweils zwei starke Absorptionsbanden oberhalb von  $250\text{ nm}$  auf, während bei der *trans*-Grundchromophorsubstanz **3** ( $X = S$ ) erwartungsgemäß nur eine Bande beobachtet wird. Das zweite schwache Absorptionsmaximum im UV/S-Spektrum von **6** konnte bisher nicht mit Sicherheit gedeutet werden (Durchbrechung eines Übergangsverbots?).

Wegen der spezifischen Ladungsverteilung und der Bindungsindices des Grund- und des ersten Anregungszustandes von **8** und **9** war auf die Möglichkeit hingewiesen worden

(s. o.), daß Verbindungen, die diesen Grundchromophor enthalten, sich in ihrem Solvatochromie-Verhalten von dem anders konfigurierter Indigoide unterscheiden könnten. Tatsächlich beobachtet man bei **6** und auch bei **19**<sup>4)</sup> eine schwach negative Solvatochromie. **18** absorbiert in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität nahezu konstant bei 370 nm<sup>29)</sup>.

Bei den bisherigen Betrachtungen sind die Verbindungen **16** und **17** mit *trans-s-cis-s-cis*- bzw. *cis-s-cis-s-cis*-Konfiguration des Chromophors bewußt ausgelassen worden: sie erwiesen sich auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als nicht planar gebaut und zeigten weitgehend das Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Alkylthio- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>20)</sup>. Ihre sehr niedrigen Schmelzpunkte und eine Röntgenstrukturanalyse untermauern diesen Befund<sup>15)</sup>, **16** und **17** sind daher als nicht mehr „indigoid“ anzusehen und wurden aus der Diskussion ausgeklammert.

Die Spektren von Verbindungen, die den *trans-s-trans-s-cis*- bzw. den *cis-s-trans-s-cis*-Chromophor (**10** und **11**) fixiert enthalten, sollten weitere Aufschlüsse über die Art und das Ausmaß der Elektronenverteilung im Grund- und Anregungszustand (vgl. die PPP-Rechnungen) und über das Wesen des Thioindigo-Grundchromophors geben.

Obwohl sich die experimentellen Ergebnisse und die Ergebnisse der Rechnung in einigen Einzelheiten nicht decken, kann man doch auf Grund der in Tab. 6 aufgezeigten Fakten als erwiesen ansehen, daß mit Ausnahme von **16** und **17** alle genannten Verbindungen trotz unterschiedlicher konfigurativer und konformativer Anordnung des Mesomeriegerüsts zur Klasse der Thioindigo-Farbstoffe gehören. Einige Abweichungen von den theoretischen Werten sind wahrscheinlich auf Verdrillungen innerhalb des chromophoren Systems zurückzuführen (**5** (X = S), **18**, **19**).

Besonders durch die spektroskopischen Eigenschaften der *trans*-Verbindungen **3** (X = S) und **6** wird gleichzeitig die Indigochromophorthorie<sup>2, 3)</sup> in allen wesentlichen Punkten bestätigt. So absorbiert trotz Verringerung der  $\pi$ -Elektronenzahl von 22 auf 10 **3** (X = S) nur um 87 nm kürzerwellig als Thioindigo **2** (X = S; 537 nm, Cyclohexan)<sup>5)</sup> und **6** sogar längerwellig als Epindolindion **23** ( $\lambda_{\max}$  444 nm, Dimethylformamid)<sup>30)</sup> und das Dithianaphthacen-Derivat **24** ( $\lambda_{\max}$  448 nm, CHCl<sub>3</sub>)<sup>31)</sup>. Nach diesen Daten ist die Beteiligung von „peripheren“ Benzolringen an der Mesomerie nicht die Ursache der tiefen Farbigeit der Indigoide, sondern allenfalls von untergeordneter Bedeutung oder sogar für eine Abschwächung des Indigocharakters verantwortlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, und der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die Gewährung von Sachbeihilfen.

<sup>30)</sup> E. E. Jaffé und H. Matrick, *J. Org. Chem.* **33**, 4004 (1968).

<sup>31)</sup> F. G. Wentz, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.