

Zur Farbigkeit der Pseudooxo-Kroconsäurebisamide

Jürgen Fabian^a und Hans Junek^b

^a Sektion Chemie, Technische Universität Dresden,
DDR-8027 Dresden, Deutsche Demokratische Republik

^b Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Chemie,
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 29. August 1984. Angenommen 12. Oktober 1984)

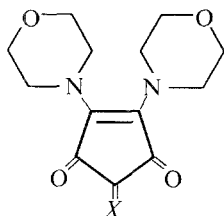
On the Colour of Pseudooxo Croconic Acid Bisamides

The colour of oxo- und pseudooxo croconic acid bisamides (**1**) in solution is due to two intense $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions in the visible region. These transitions are related to those of the Klessinger-Lüttke basic indigo chromophore. The first band corresponds to the second absorption band of this basic chromophore red-shifted by the intramolecular charge transfer excitation between the molecular subsystems of **1**. The second band of **1** is closely related to the colour band of the basic indigo chromophore. According to the results of various analysis and projection techniques the interpretation of the colour of **1** in terms of the basic indigo chromophore is superior to any other one in terms of alternative chromophoric subsystems.

(*Keywords: Colour and constitution; Chromophore; Oxo croconic acid bisamide; Pseudooxo croconic acid bisamide; Electronic wavefunctions and transitions; PPP*)

Einleitung

Kürzlich wurde über die Synthese tieffarbiger Pseudooxo-Kroconsäurebisamide (**1**) berichtet, wie etwa des Bismorpholides **1a**¹.



1a: $X = C(CN)_2$

1b: $X = O$

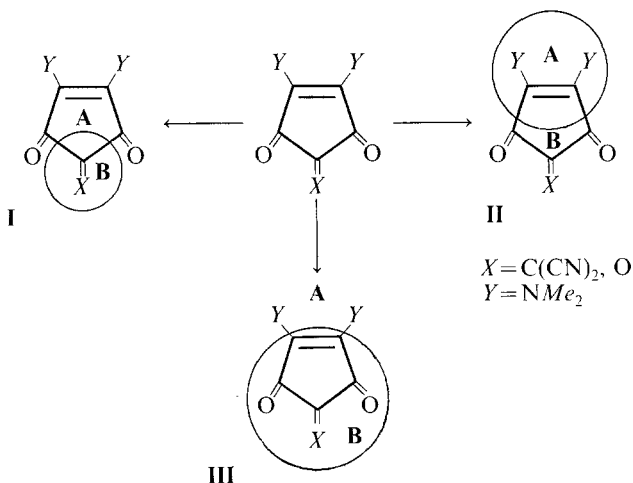
1a stellt eine grüne Verbindung dar, die sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefdunkelroter Farbe löst. Die Farbe in Lösung wird durch 2 intensive Absorptionsbanden bei etwa 450 und 550 nm bestimmt. Die strukturanalogen Krokonsäurebisamide erwiesen sich in ihren Eigenschaften als eng verwandt mit **1a**. Die 2 Farbbanden des 4,5-Dimorpholino-cyclopententriion-1,2,3 (**1b**) sind nur wenig gegenüber den Farbbanden von **1a** hypsochrom verschoben.

Die Farbe von **1** schien zunächst mit keinem der bekannten Farbkonzepte verträglich¹. Auch ergaben CNDO-CI Berechnungen überraschend, daß die spektralen Absorptionen im sichtbaren Bereich verbotenen oder (in verdrehter Molekülstruktur) nahezu verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ Übergängen entsprechen sollen.

Diese Ergebnisse sind nicht im Einklang mit der Vorstellung², daß 4,5-donator-substituierte Cyclopententrione-1,2,3 als Abkömmlinge des *Klessinger-Lüttkeschen* Indigogrundchromophors³ (H-Chromophors⁴) verstanden werden können. In diesem Fall sollte die oben getroffene Zuordnung der Banden zu $n \rightarrow \pi^*$ Übergängen nicht richtig sein, da das Indigogrundchromophor durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungen charakterisiert ist.

Anliegen der vorliegenden Untersuchung ist es, die längstwelligsten Banden von **1** in π -Näherung zu berechnen und in bewährter Weise^{5, 6} durch quantenchemische Analysenmethoden eine Interpretation dieser Banden hinsichtlich chromophoren Teilstrukturen zu geben.

Im folgenden soll dabei 3 Betrachtungsweisen nachgegangen werden.



In einem Modell **I** wird der Indigogrundchromophor vom Gesamt- π -System gelöst. Während aber in den klassischen Indigofarbstoffen der Indigogrundchromophor in einer *trans-s-cis-s-cis* Konfiguration vorliegt, ist es in **I** die *cis-s-trans-s-trans* Anordnung. In dieser *s-trans* Anordnung

absorbiert der Grundchromophor von **1** kürzerwellig als in einer *s-cis* Anordnung⁷. Mit der Abtrennung des Indigogrundchromophors verbleibt eine Acceptorgruppe im Molekül. Sie kann in der gewählten Betrachtungsweise zu einem intramolekularen Charge-Transfer-Übergang führen, falls die Donatorfähigkeit der indigoiden Substruktur ausreichend groß ist.

Zwei weitere Modelle haben nicht das Gewicht von Modell **I**. Sie weisen aber auf alternative Betrachtungsweisen hin, denen dann größere Bedeutung zukommt, wenn die Morpholin-Substituenten durch andere Substituenten ersetzt werden. Nach Modell **II** wird das Molekül in ein 1,2-dimorpholin-substituiertes Ethen und einen restlichen Acceptoranteil zerlegt, nach Modell **III** sind die beiden Morpholin-Reste Substituenten carbocyclischer Chromophore, über die bisher nur wenig bekannt ist.

Allen Modellen gemeinsam ist, daß bei der gedanklichen Zerlegung des konjugierten Systems (Definition des Bezugssystems) stets zwei Bindungen gelöst werden.

Rechenmethode

Wie in einer vorangegangenen Arbeit⁸ wurde von einer variablen β -Näherung der PPP-Methode Gebrauch gemacht, in der die CC-Bindungen iterativ über die π -Bindungsordnungen korrigiert werden (PPP-SC $_{\beta}$). Für die Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen wurden feste Resonanzintegrale vorgegeben. Die angenommene Molekülgeometrie war idealisiert. Wie in Lit.⁸ wurden Standardbindungsängen und ein regelmäßiges Fünfeck vorgegeben. Während der früher postulierten¹ Verdrillung um die exocyclische CC-Bindung hier nicht weiter nachgegangen wurde, wird jedoch angenommen, daß die Morpholin-Reste nicht in der Ebene des carbocyclischen Ringes liegen. Da eine sterische Wechselwirkung zwischen den Morpholin-Resten sehr wahrscheinlich ist, aber jegliche Angaben zur Molekülgeometrie fehlen, wäre der spektrale Substituenteneffekt nur durch eine empirische Parametrisierung des Amin-Stickstoff erfaßbar. Um eine möglichst willkürfreie Darstellung der spektralen Anregungen zu geben, ist auf eine solche Reparametrisierung verzichtet worden. Stattdessen wurde von den bereits früher beschriebenen Parametern für NH₂⁹ und NMe₂¹⁰ Gebrauch gemacht. Der spektrale Effekt der verdrillten Morpholin-Reste dürfte zwischen den Effekten dieser Gruppen liegen.

Auch die Wahl der Verfahren zur Analyse der Natur der Elektronenanregung bzw. der Natur von Grund- und Anregungszuständen ist die gleiche wie in früheren Arbeiten. Zur Analyse der Übergänge diente das Verfahren von *Ohno*, *Kuroda* und *Kunii* (OKK) sowie das Verfahren von *Lusanov*, *Shukorukov* und *Umanskii* (LSU), zur Analyse der Zustände das Verfahren von *Baba*, *Suzuki* und *Takemura* (BST). Zur Literatur, Anwendung und Charakteristik dieser Verfahren ist an anderer Stelle zusammenfassend berichtet worden^{5,6}. Die Konfigurationswechselwirkung erfaßte bei **1b** alle einfach angeregten Konfigurationen, bei **1a** die 25 durch die 5 höchsten besetzten und 5 niedrigsten unbesetzten MOs definierten Konfigurationen. Das Gleiche gilt für fragmentierte Moleküle bei der BST-Analyse. Die Untersuchung in dieser Arbeit konzentriert sich auf die Farbbanden. Die spektralen Übergänge im UV wurden nicht charakterisiert und zugeordnet, obgleich die hierfür notwendigen Angaben mit den Berechnungen vorliegen.

Ergebnisse und Diskussion

Nach den in Tab. 1 zusammengestellten Daten schließen die nach dem $PPP-SC_{\beta}$ -Verfahren mit den Parametern für NH_2 und NMe_2 berechneten spektralen Übergänge im Sichtbaren tatsächlich die experimentellen Werte von **1** ein. Entgegen früheren Angaben¹ handelt es sich also zweifellos um Farbbanden vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Typ. Sowohl bei **1 a** wie **1 b** ist der langwellige Übergang parallel, der nachfolgende Übergang aber senkrecht zur zweizähligen Achse polarisiert. Die kürzerwellige Farbbande

Tabelle 1. Berechnete und experimentelle Spektraldaten von **1** (berechnete Werte mit Standardparametern für NH_2 bzw. NMe_2 , experimentelle Angaben für Verbindungen mit verdrehten Morpholinresten)

	Theorie: λ (lg f) P^a		Experiment: λ (lg ϵ) Morpholin-Rest
	NH_2 -Rest	NMe_2 -Rest	
1 a	475 (-0.79)	609 (-0.65)	548 (4.30) ^b
	428 (-0.54) \perp	513 (-0.51) \perp	435 (3.93)
	275 (-0.19)	276 (-0.18)	268 (4.01)
1 b	448 (-0.85)	545 (-0.73)	515 (3.61) ^c
	405 (-0.36) \perp	481 (-0.38) \perp	412 (4.27) 380 (4.18)
	217 (-1.01)	246 (-0.70)	

^a Wellenlängen λ , Logarithmen der Oszillatorenstärke f und Polarisation P des Übergangs senkrecht (\perp) oder parallel (\parallel) zur zweizähligen Achse.

^b In Methanol¹.

^c In CH_2Cl_2 ¹¹.

sollte nach den berechneten Oszillatorenstärken f etwas intensiver als die langwellige sein, was nur für **1 b** erfüllt erscheint. Eine annähernde Proportionalität zwischen $\lg f$ und $\lg \epsilon$ wäre allerdings nur gegeben, wenn die Halbwertsbreite der zu vergleichenden Banden gleich ist. Für die Spektren von **1** liegen aber bisher keine Bandenanalysen vor. Es sei erwähnt, daß auch die UV-Bande von **1 a** recht gut zu dem dritten in Achsenrichtung polarisierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu korrespondieren scheint.

Verringerung der Resonanzintegrale β_{CO} und β_{CN} (Verstärkung der Bindungen CO und CN) führte zu keiner Änderung der berechneten spektralen Charakteristik. Auch eine Erhöhung der Resonanzintegrale zwischen dem Ring und den Aminosubstituenten (Schwächung der π -Bindung) führt zu keinen überraschenden Ergebnissen. Die 1. Farbbande verschiebt sich lediglich zu kürzeren Wellenlängen.

In Tab. 2 wurden die berechneten spektralen Absorptionen der Fragmente zusammengestellt. Bereits die Wellenlängen suggerieren, daß das Grundchromophor von **1** durch das indigoide Teilsystem (Modell **I**) wiedergegeben wird. Ein Vergleich von Absorptionswellenlängen ist jedoch nur bedingt geeignet, eine Definition des Grundchromophors zu geben¹⁰. Auch zeigt ein Vergleich der Polarisationsrichtungen, daß die längstwelligen Banden von **1 a** und **1 b** nicht mit der des Indigogrundchromophors korrespondieren können.

Tabelle 2. Berechnete Spektraldaten der molekularen Bausteine **A** und **B** von **1** entsprechend den Fragmentierungen **I**–**III** (Modellsubstituent NMe_2)

	$\lambda(\lg f) \quad P^a$		
	A (I)	B (1 a)	B (1 b)
Modell I	488 (– 0.36) \perp 355 (– 0.91) \parallel	213 (– 0.17) \parallel	141 (– 0.30) \parallel
Modell II	264 (– 0.20) \perp	289 (– 0.27) \parallel	196 (– 0.76) \parallel
Modell III	–	299 (– 2.00) \perp^b 283 (– 0.47) \parallel 263 (– 0.50) \parallel	267 (– 1.55) \parallel 248 (– 0.26) \perp

^a Vgl. Fußnote ^a von Tab. 1.

^b Absorptionen λ in nm ($\lg \epsilon$) des 4,5-dichlorsubstituierten 2-Dicyanomethylen-4-cyclopenten-1,3-dions in CH_2Cl_2 ¹¹: 328 (3.90), 258 (4.24).

Weitergehende Aussagen liefern die zwar oberflächlichen, aber wenig aufwendigen Analysen der Elektronenübergänge (*OKK* und *LSU*-Analyse). In Tab. 3 sind die Ergebnisse dieser Analysen für die Farbbanden zusammengestellt.

In der *LSU*-Analyse von **1 a** und **1 b** wird nur eine Maßzahl über die lokale Anregung erhalten. Erst für die 2. Bande wird eine starke Lokalisierung in der indigoideen Substruktur nach Modell **I** gefunden. Weder nach Modell **II** noch **III** wird dagegen eine stärkere Lokalisierung der Anregung in einer der beiden Substrukturen nachgewiesen. Das gleiche Ergebnis erhält man durch *OKK*-Analyse. Bemerkenswert ist aber bei dieser Analyse der starke CT-Charakter des 1. Übergangs während der 2. Übergang wiederum auf den Indigogrundchromophor lokalisiert erscheint. Eine Betrachtung nach den Modellen **II** und **III** legt lediglich CT Chromophore nahe.

Tabelle 3. Analyse der Elektronenübergänge von **1** hinsichtlich der Lokalisierung (LE) des Übergangs (LSU-Analyse) und hinsichtlich lokaler (LE) und Charge-Transfer (CT) Beiträge (OKK Analyse) nach den Modellen I–III in % (Anteile $\geq 5\%$)

		LSU-Analyse ^a		OKK-Analyse		
I	(1 a)	1. Bande	LE (A) 64	LE (A) 28	CT (A → B) 68	
		2. Bande	LE (A) 95	LE (A) 94	CT (B → A) 5	
I	(1 b)	1. Bande	LE (A) 72	LE (A) 45	CT (A → B) 53	
		2. Bande	LE (A) 98	LE (A) 97	—	
II	(1 a)	1. Bande	LE (B) 53	LE (A) 8	CT (A → B) 77	LE (B) 14
		2. Bande	LE (B) 54	LE (A) 31	CT (A → B) 53	CT (B → A) 6 LE (B) 11
II	(1 b)	1. Bande	LE (B) 52	LE (A) 11	CT (A → B) 72	LE (B) 14
		2. Bande	LE (B) 44	LE (A) 31	CT (A → B) 52	LE (B) 11
III	(1 a)	1. Bande	LE (B) 70	—	CT (A → B) 58	LE (B) 39
		2. Bande	LE (B) 66	LE (A) 8	CT (A → B) 51	LE (B) 36
III	(1 b)	1. Bande	LE (B) 70	—	CT (A → B) 57	LE (B) 39
		2. Bande	LE (B) 64	LE (A) 8	CT (A → B) 51	LE (B) 35

^a Der Restbetrag zu 100 entspricht LE (B) bzw. LE (A).

Während die vorgenannten Analysen die Zusammenhänge nur recht allgemein beschreiben und keine Bewertung der Güte des verwendeten Fragmentierungsschemas erlauben, sind die Aussagen mit der *BST*-Analyse weitreichender. In dieser Methode werden nicht Übergänge sondern Elektronenzustände bewertet. Die Beziehungen zwischen den Elektronenzuständen der betrachteten Systeme **1 a** und **1 b** und den nach den Modellen **I** bis **III** entstehenden Elektronenzuständen des zerlegten Moleküls werden mit Hilfe einer Projektionstechnik erfaßt und lassen sich in einem Korrelationsdiagramm veranschaulichen. Wegen der Begrenzung der Konfigurationswechselwirkung ist allerdings die Korrelation nicht vollständig (die Summe der Koeffizientenquadrate liegt unter 1 bzw. 100%). Der Übersichtlichkeit halber werden in Tab. 4 nur die dominierenden Konfigurationen angegeben.

Die Ergebnisse der Analyse der Elektronenübergänge wurden durch die *BST*-Analyse vollauf bestätigt, zudem sind Aussagen über die Güte der einzelnen Modelle möglich. Obwohl bei allen Modellen 2 Bindungen gelöst werden, erweist sich Modell **I** für Grund- und Anregungszustände als das weitaus beste. Nach Tab. 4 läßt sich der Grundzustand von **1** zu über 80% durch die nicht-bindende Konfiguration (NB) beschreiben, während die Anteile bei Modell **II** bei reichlich 60% und bei Modell **I** bei

Tabelle 4. Analyse der Elektronenzustände von **1** nach der BST-Methode, nach den Fragmentierungsmustern **I–III** (NB = nichtbindender Grundzustand, LE = Konfiguration einer lokalen Anregung, CT = Charge Transfer Konfiguration zwischen zwei Fragmenten), Angabe der dominierenden Zustände (Konfigurationen) in % (über 5%), die Güte der Gesamtbeschreibung steht in Klammern

	Grundzustand	
	1 a	1 b
Modell I	NB 82 [95]	NB 87 [99]
Modell II	NB 66 [91]	NB 64 [95]
Modell III	NB 53, CT 32 [91]	NB 53, CT 33 [91]
	1. Anregungszustand	
	1 a	1 b
Modell I	CT (A → B) 55, LE (A) ^a 27 [85]	CT (A → B) 49, LE (A) ^a 39 [90]
Modell II	CT (A → B) 52, NB 13 [71]	CT (A → B) 46, NB 17 [71]
Modell III	CT (A → B) 33, LE (A) 15 [57]	CT (A → B) 32 [57]
	2. Anregungszustand	
	1 a	1 b
Modell I	LE (A) ^b 76 [84]	LE (A) ^b 87 [89]
Modell II	CT (A → B) 56, LE (A) 19 [76]	CT (A → B) 55, LE (A) 20 [76]
Modell III	CT (A → B) 36, LE (A) ^c 15 [63]	CT (A → B) 37, LE (A) ^c 20 [64]

^a 2. Anregungszustand des Indigogrundchromophors.

^b 1. Anregungszustand des Indigogrundchromophors.

^c 3. Anregungszustand des Carboeyclus.

nur reichlich 50% liegen. Auch bei den Anregungszuständen sind nach Modell **I** einzelne Konfigurationen wesentlich stärker anteilig als bei den Modellen **I** und **II**. Die einzelnen Anregungszustände werden durch Projektion auch insgesamt in der Sequenz Modell **I** > Modell **II** > Modell **III** zunehmend schlechter erfaßt (Werte in Klammer in Tab. 4).

Nach Modell **I** erhält man auch eine klare Antwort über das Wesen der beiden Farbbanden. Aus der Natur der bei der Anregung beteiligten Elektronenzustände folgt, daß die kürzerwelligen Farbbanden von **1 a** und **1 b** der Farbbande des Indigogrundchromophors entsprechen während die längstwelligen Banden überwiegend den Charakter eines intramolekularen CT-Übergangs haben, dessen Intensität von der Beteiligung des zweiten $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungszustandes des Indigogrundchromophors herrührt. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß experimentell für die 1. Farbbande ein solvatochromer Effekt gefunden wurde¹.

Wenn man die Natur der Anregungszustände mit Hilfe der Modelle **II** und **III** untersucht, so dominiert der CT-Charakter, was wiederum bei

konstantem Acceptor auf die Bedeutung der Donatorgruppe *Y* auf die Farbbande hinweist. Die schlechten Gütemaße für die Projektion lassen aber hier keine weiterreichenden Schlußfolgerungen zu. Die Durchführung von „Molecules-in-Molecule“ (MIM) Berechnungen ist nach diesen Modellen sicher nicht sinnvoll. Bei der Analyse des Grundzustandes von **1 a** und **1 b** nach Modell **III** fällt auf, daß bereits hier Anteile von Charge Transfer Konfigurationen vom Substituenten zum Ring anteilig sind. Die Substituenten sind also an die cyclische Struktur stark gebunden und tragen schon zur elektronischen Struktur im Grundzustand wesentlich bei.

Literatur

- ¹ Junek H., Zuschnig G., Thierrichter R., Gfrerer G., Sterk H., Monatsh. Chem. **113**, 1045 (1982).
- ² Fabian J., Hartmann H., Light Absorption of Organic Colorants. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1980.
- ³ Klessinger M., Lüttke W., Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 315 (1963).
- ⁴ Dähne S., J. Signalaufzeichnungsmaterialien **12**, 75 (1984); dort ältere Literatur.
- ⁵ Fabian J., Mehlhorn A., Fratev F., Int. J. Quantum Chem. **17**, 235 (1980); dort ältere Literatur.
- ⁶ Fabian J., Z. Chem. **20**, 197 (1980).
- ⁷ Klessinger M., Tetrahedron **22**, 3355 (1966); Luhmann U., Wentz F. G., Knieriem B., Lüttke W., Chem. Ber. **111**, 3233 (1978).
- ⁸ Fabian J., Junek H., Dyes Pigm., im Druck.
- ⁹ Hartmann H., Fabian J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 107 (1969).
- ¹⁰ Fabian J., Mehlhorn A., Dietz F., Tyutyulkov N., Monatsh. Chem. **115**, 21 (1984).
- ¹¹ Seitz G., Klein W., Arch. Pharm. **305**, 683 (1972).