

Etude de Quatre Benzènesulfonamides. II. Relations entre Structure, Encombrement Stérique et Constante de Dissociation

PAR BERTHE RÉRAT ET CLAUDE RÉRAT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Bellevue, 92, France

(Reçu le 3 juillet 1968)

An accurate study of the overcrowding in four substituted derivatives of *N*-phenylbenzenesulphonamide, $C_6H_5SO_2NHC_6H_5$, has been made by calculation of the van der Waals intramolecular functions. This calculation has, in general, confirmed the experimental results, the theoretical structures being rather similar to the observed structures in the crystal. In addition, it has allowed in each case the importance of the steric hindrance of conjugation to be evaluated and the abnormal constants of the Hammett's law to be explained.

Introduction

A partir des résultats d'une étude précédente (Rérat, 1969), il a été possible d'analyser, dans 4 benzènesulfonamides, d'une part les relations entre structure et encombrement stérique, d'autre part les relations entre structure et propriétés physicochimiques (constante de dissociation). Une étude plus précise de l'encombrement stérique, par calcul de l'énergie intra-moléculaire de van der Waals, a permis de parvenir à une meilleure interprétation de ces relations.

		Valeurs extrêmes	Moyenne des 6 valeurs
BSA	<i>A</i>	1,39–1,44	$1,410 \pm 0,025$
	<i>B</i>	1,41–1,47	$1,440 \pm 0,030$
BSAC1	<i>A</i>	1,34–1,40	$1,370 \pm 0,030$
	<i>B</i>	1,37–1,44	$1,405 \pm 0,035$
BSAM1	<i>A</i>	1,36–1,42	$1,390 \pm 0,030$
	<i>B</i>	1,36–1,45	$1,405 \pm 0,045$
BSAM2	<i>A</i>	1,34–1,43	$1,385 \pm 0,045$
	<i>B</i>	1,36–1,45	$1,405 \pm 0,045$

Les longueurs des autres liaisons covalentes sont les suivantes (Å):

	BSA	BSAC1	BSAM1	BSAM2	Valeur moyenne	Valeur théorique (*: double liaison)
Br—C(1)	1,88	1,93	1,89	1,95	1,91	1,88
C(4)—N	1,47	1,47	1,42	1,55		*1,29
N—S	1,56	1,62	1,61	1,64	1,61	*1,64
S—O	1,43	1,43	1,44	1,41		
	1,44	1,45	1,44	1,43	1,43	*1,43
S—C(7)	1,71	1,76	1,79	1,87		1,81
C(10)—Cl		1,73				1,76
C—CH ₃			1,54	1,52	1,54	1,54
				1,57		

Etude comparée des structures moléculaires

Bien que le système cristallin et le groupe de symétrie de chacun de ces 4 composés soient différents (Tableau 1), leurs structures moléculaires à l'état cristallin, caractérisées par les valeurs des angles $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, présentent beaucoup d'analogies (Fig. 1, Tableau 1).

En ce qui concerne les longueurs des liaisons covalentes C—C dans les cycles hexagonaux *A* et *B*, d'après les résultats ci-dessous il ne semble pas que l'on puisse considérer comme significatives les différences systématiques observées:

Les liaisons simples Br—C, C—Cl et C—C ont des longueurs en accord avec les valeurs théoriques généralement admises (Pauling, 1960; Schomaker & Stevenson, 1941). L'allongement des liaisons C—N et S—C dans les dérivés méthylés traduit la disparition de la conjugaison entre les noyaux *A* et *B* et les fonctions NH et SO₂. Enfin, les liaisons N—S et S—O ont un caractère de double liaison dans tous les composés conformément au calcul théorique (Gervais, 1966).

Les valeurs des angles de valence sont, comme pour les liaisons covalentes, en accord avec les valeurs généralement observées:

Tableau 1.

	Système	Groupe	α_1	α_2	α_3
$C_6H_5SO_2NHC_6H_4Br$	(BSA)	<i>Pbca</i>	71°	53°	84°
$ClC_6H_4SO_2NHC_6H_4Br$	(BSAC1)	<i>R3</i>	44	50	50
$C_6H_5SO_2NHC_6H_3(CH_3)Br$	(BSAM1)	<i>P1</i>	72	65	84
$C_6H_5SO_2NHC_6H_2(CH_3)_2Br$	(BSAM2)	<i>P2_1/n</i>	80	81	89

	BSA	BSAC1	BSAM1	BSAM2	Moyenne
C: Br—C—C	117-124	117-120	117-123	115-116	
C—C—C(A)extrêmes	115-124	116-123	119-122	114-128	
C—C—N	117-118	115-121	118-122	115-120	
S—C—C	120-120	119-120	119-118	116-118	
C—C—C(B)extrêmes	114-127	117-123	116-123	114-125	
CH ₃ —C—C			120-120	118-126	
S: N—S—C(7)	109	106	106	107	107
N—S—O(1)	107	109	104	104	106
N—S—O(2)	105	104	108	107	106
C(7)—S—O(1)	106	109	109	109	108
C(7)—S—O(2)	109	108	109	110	109
O(1)—S—O(2)	120	119	120	119	120
N: C(4)—N—S	121	121	119	125	121

Encombrement stérique et structure cristalline

Les valeurs trouvées pour l'angle $\alpha_1 = A \wedge C_4NS$ sont très supérieures à la valeur de 30° calculée pour cet angle dans l'aniline en supposant l'atome d'azote pyramidal avec des liaisons covalentes formant des angles de $109,5^\circ$ (Julg & Carles, 1965). En fait les mesures d'angles effectuées dans le cristal semblent indiquer que la structure de cet atome est plane [$C(4)-N-S = 120^\circ$]. A titre indicatif l'angle α_1 de l'acétanilide calculé à partir des résultats expérimentaux donnés par Brown & Corbridge (1954) est de 20° . Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'un empêchement stérique de conjugaison: l'augmentation de l'angle traduit une

rotation de la liaison N—S autour de la liaison C—N et doit être provoquée par le chevauchement des sphères d'encombrement du soufre et de l'hydrogène (ou du groupement méthylique pour les dérivés méthylés) situé en *ortho* sur le noyau A.

La Fig. 2 représente de façon schématique deux aspects du noyau de l'aniline dans ces structures. Il est vu par la tranche suivant la liaison C—N, et de face. Les distances entre l'atome de soufre d'une part, et l'atome d'hydrogène ou le groupement méthylique fixés en *ortho* d'autre part, donnent une idée des contacts qui peuvent s'établir entre les sphères d'encombrement de ces atomes:

	Distances observées (Å)	Distances théoriques (Å)	Δ (Å)
BSA:	S...H(C5) = 3,19	$r_s + r_H = 1,85 + 1,20 = 3,05$	0,14
	S...H(C3) = 3,78		(0,73)
BSAC1:	S...H(C3) = 2,91	$r_s + r_{CH_3} = 1,85 + 2,0 = 3,85$	-0,14
	S...H(C5) = 4,03		(0,98)
BSAM1:	S...H(C5) = 3,19		0,14
	S...CH ₃ (C3) = 3,95		0,10
BSAM2:	S...CH ₃ (C3) = 3,68		-0,17
	S...CH ₃ (C5) = 3,94		0,09

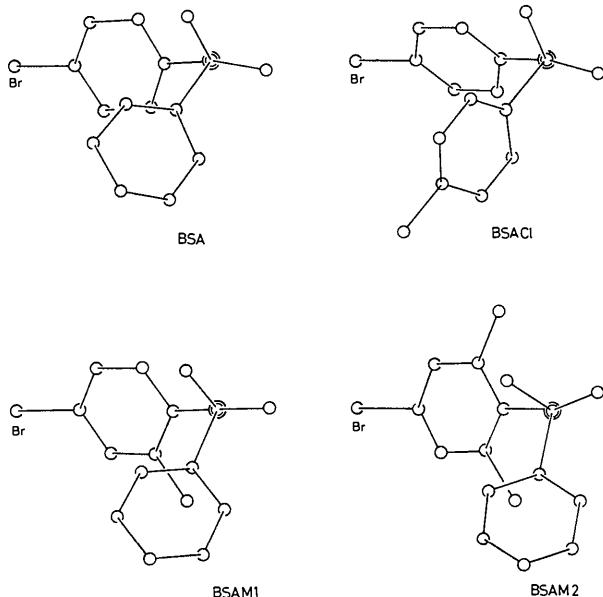


Fig. 1. Structures moléculaires des quatre benzènesulfonamides. Molécules vues suivant la direction de la liaison N—S.

Ces valeurs ont été calculées en supposant la distance C—H égale à 1,0 Å. Excepté pour deux d'entre elles, dans les dérivés non méthylés, l'écart avec la somme des rapports de van der Waals d'après Pauling (1960) est inférieur à 0,2 Å.

En conclusion, si l'on considère les sphères d'encombrement comme rigides et impénétrables, les dérivés non méthylés présentent un contact du soufre avec un seul des deux atomes d'hydrogène voisins; tandis que dans les dérivés méthylés, et surtout dans le dérivé diméthylé, le soufre est en contact avec les deux groupements d'atomes qui l'encadrent.

Energie potentielle de van der Waals et structure cristalline

Une étude plus précise de l'encombrement stérique, par calcul de l'énergie intramoléculaire de van der Waals, a permis d'analyser de façon plus précise les résultats de la diffraction des rayons X.

La structure des molécules de benzènesulfonamides est caractérisée uniquement par les paramètres α_1, α_2 et α_3 si l'on considère comme connus leurs distances inter-

atomiques et angles de valence. De la même manière que de Santis, Giglio, Liquori & Ripamonti (1963) pour certains polymères linéaires on a calculé l'énergie potentielle de ces molécules, supposées isolées, en considérant les interactions de van der Waals entre atomes non liés. Cette énergie varie, par l'intermédiaire des distances interatomiques intramoléculaires, en fonction des paramètres α .

Le calcul a été effectué à partir des 196 distances interatomiques intramoléculaires fonctions des trois paramètres. On a fait varier chaque angle par pas de 10° entre 0° et 180° (ou 360° dans le cas de α_2 pour le

composé monométhylé), ce qui donne un total de 5832 conformations différentes (ou 11664 pour le dérivé monométhylé). La conformation plane (Fig. 3) correspond à $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$. Les angles ont été comptés positivement dans le sens indiqué par les flèches.

Les fonctions potentielles interatomiques utilisées étaient celles citées par de Santis *et al.* (1963). N'ayant pas les références relatives aux fonctions du brome et du soufre on les a remplacées par celles du groupement méthylique et du chlore, de rayons de van der Waals voisins. On a enfin admis pour longueurs des liaisons covalentes:

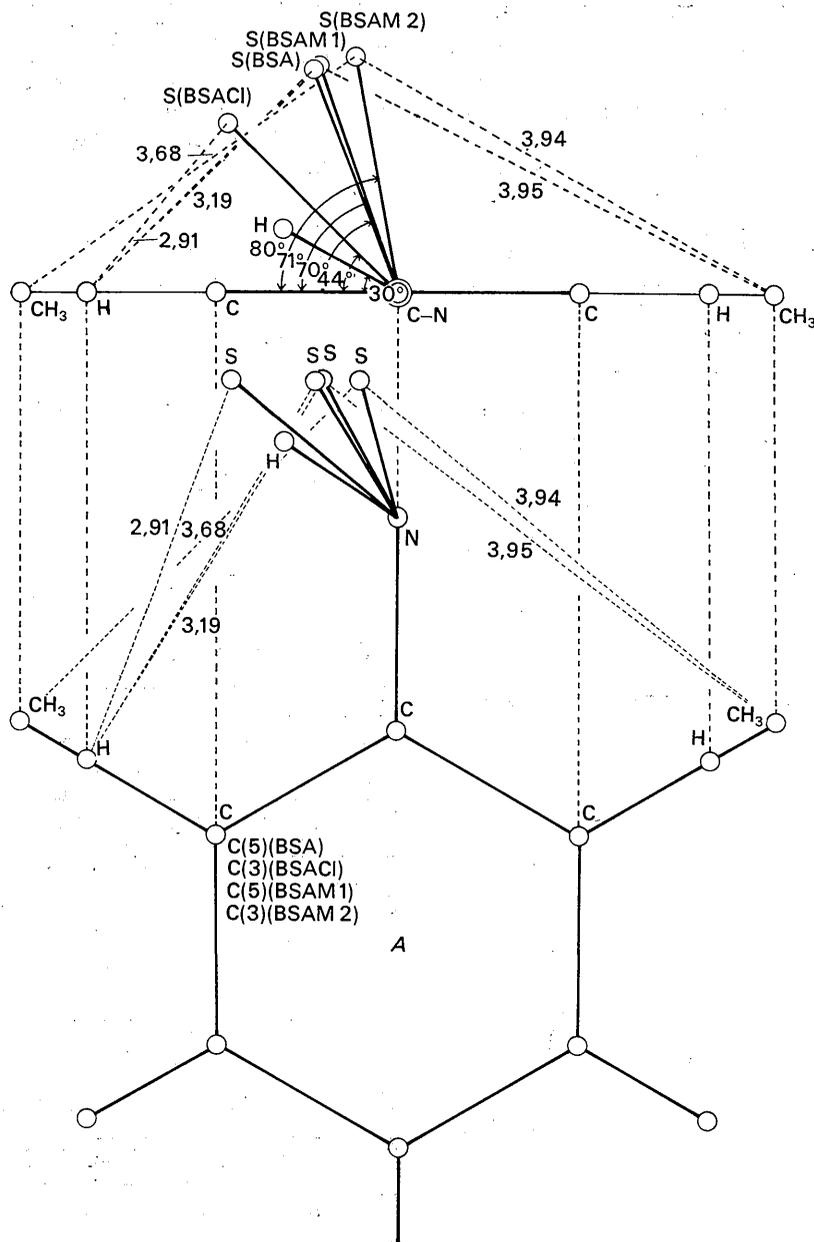


Fig. 2. Vue schématique du noyau de l'aniline dans les benzènesulfonamides.

Br-C=1,90	S-O=1,43	S-N=1,61
S-C=1,75	N-C=1,47	N-H=1,00
C-C=1,54	C=C=1,40	C-H=1,05 Å,

et on a attribué une structure tétraédrique au soufre (109,5°) et une structure plane de symétrie ternaire à l'azote et au carbone. Des essais effectués ensuite en attribuant une valeur de 120° à l'angle O(1)-S-O(2) ont donné les mêmes résultats. Ces résultats se présentent sous la forme de diagrammes de variations d'énergie en fonction des angles α (Fig. 4).

La valeur des angles qui correspondent à l'énergie minimale (C) est comparée ici à celle des angles expérimentaux (O):

	α_1		α_2		α_3	
	O	C	O	C	O	C
BSA	109	80	53	30	84	110
BSAC1	136	80	50	30	50	110
BSAM1	108	100	65	50	96	110
BSAM2	100	90	82	20	91	100

En ce qui concerne l'angle entre deux plans, les valeurs α et $\pi-\alpha$ sont équivalentes, mais lorsque l'on considère la molécule dans son ensemble elles correspondent à deux conformations différentes. On a donc été amené, pour comparer les valeurs expérimentales et théoriques à remplacer par leur supplément certaines valeurs expérimentales indiquées plus haut (toutes inférieures à 90°, Tableau 1).

On constate que l'écart entre calcul et observation est parfois considérable. L'importance de cet écart est mise en évidence par la représentation sur un même schéma des molécules théoriques et expérimentales (Fig. 5): les molécules d'énergie de van der Waals minimale ont été projetées parallèlement à la liaison N-S

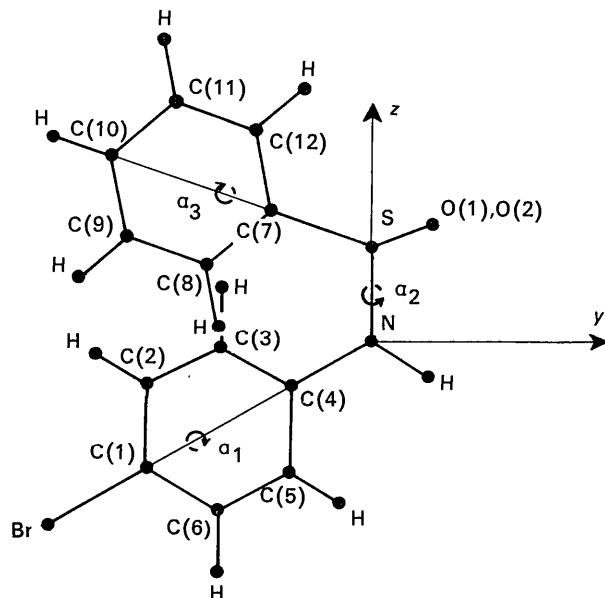


Fig. 3. Molécule théorique de benzènesulfonamide: conformation $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$.

(traits pleins) et comparées aux projections correspondantes des molécules constituant le cristal (traits interrompus).

L'examen des variations de l'énergie potentielle en fonction de l'un des angles α (Figs. 4 et 6), montre que l'énergie peut se maintenir à un niveau à peine supérieur au minimum dans un domaine relativement étendu de variation et limité par deux murs de potentiel (BSA, BSAC1). C'est ce qui explique que les valeurs expérimentales puissent s'écarter considérablement du minimum théorique. La validité des calculs est cependant assurée par le fait que ces valeurs se trouvent toujours à l'intérieur des murs de potentiel. Il serait donc nécessaire d'améliorer la précision des calculs par exemple en utilisant des distances interatomiques covalentes plus précises, ou en utilisant les véritables fonctions du brome et du soufre (remplacées ici par celles du groupement méthyle et du chlore), ou encore en tenant compte de l'influence des molécules voisines dans le cristal.

On constate aussi que par rapport aux angles prévus par le calcul, les angles observés varient systématiquement de manière à produire un allongement des distances interatomiques les plus courtes entre atomes non liés, ce qui a pour effet de donner un aspect moins compact aux molécules. Cette déformation par rapport à la structure prévue semble montrer qu'il faudrait modifier les fonctions de van der Waals de façon à tenir compte de l'agitation thermique, c'est à dire à faire intervenir l'augmentation du volume des sphères d'encombrement probablement responsable de l'ouverture plus grande des angles.

Le domaine de variation de l'angle α_1 (Fig. 6) diminue lorsque l'on passe du dérivé non méthylé aux dérivés monométhylé puis diméthylé: on peut supposer que cette diminution traduit l'importance croissante de l'effet d'encombrement stérique des groupements méthyliques. Cela justifie donc dans le cas des dérivés méthylés l'analyse qui a été faite plus haut au sujet des contacts de van der Waals, où seuls les atomes de soufre et ses plus proches voisins (atomes d'hydrogène, groupements méthyliques en *ortho*) ont été considérés:

BSAM1	: S...H = 3,19 et S...CH ₃ = 3,95 Å,
BSAM2	: S...CH ₃ = 3,68 et 3,94 .

Il est satisfaisant en outre de remarquer que l'angle α_1 calculé est voisin de l'angle observé dans les dérivés méthylés [BSAM1: $\alpha_1(O) = 108^\circ$, $\alpha_1(C) = 100^\circ$; BSAM2: $\alpha_1(O) = 100^\circ$, $\alpha_1(C) = 90^\circ$]. L'étroitesse de son domaine de variation permettait de le prévoir.

Pour les dérivés non méthylés il est plus difficile de savoir si les limites du domaine de variation de l'angle α_1 sont fixées par les contacts entre soufre et hydrogène:

BSA	: S...H = 3,19 Å
BSAC1	: S...H = 2,91 ,

ou si d'autres contacts interviennent pour empêcher la conformation plane. (On remarque en effet, Fig. 6

(BSACI), que l'un des contacts S...H est situé loin du bord de la cuvette de potentiel). Une analyse séparée des fonctions de van der Waals entre les atomes de soufre et d'hydrogène devra être faite.

On peut conclure en définitive qu'il existe une difficulté plus grande pour le noyau de l'aniline à garder une structure plane quand il s'agit du dérivé diméthylé, ce qui doit entraîner un empêchement plus important de la conjugaison.

Les courbes de la Fig. 6 révèlent certaines contradictions entre les rayons de van der Waals classiques et l'observation (voir aussi paragraphe précédent). On observe en effet que l'énergie peut demeurer relativement basse pour une pénétration importante des

sphères d'encombrement (BSACI, BSAM2: le point expérimental se trouve dans une région hachurée).

Il faut enfin mettre à part le cas du dérivé monométhylé. Pour celui-ci en effet il existe un autre minimum d'énergie (non représenté sur la Fig. 4), en $\alpha_1=250^\circ$, $\alpha_2=10^\circ$, $\alpha_3=120^\circ$, de niveau très voisin du premier ($-14,9$ contre $-14,6$ kcal.).

Affaiblissement de l'effet de conjugaison et structure cristalline

En appliquant la loi de Hammett à ces 4 composés on a pu donner une idée de l'affaiblissement de la conjugaison dans chacun d'entre eux.

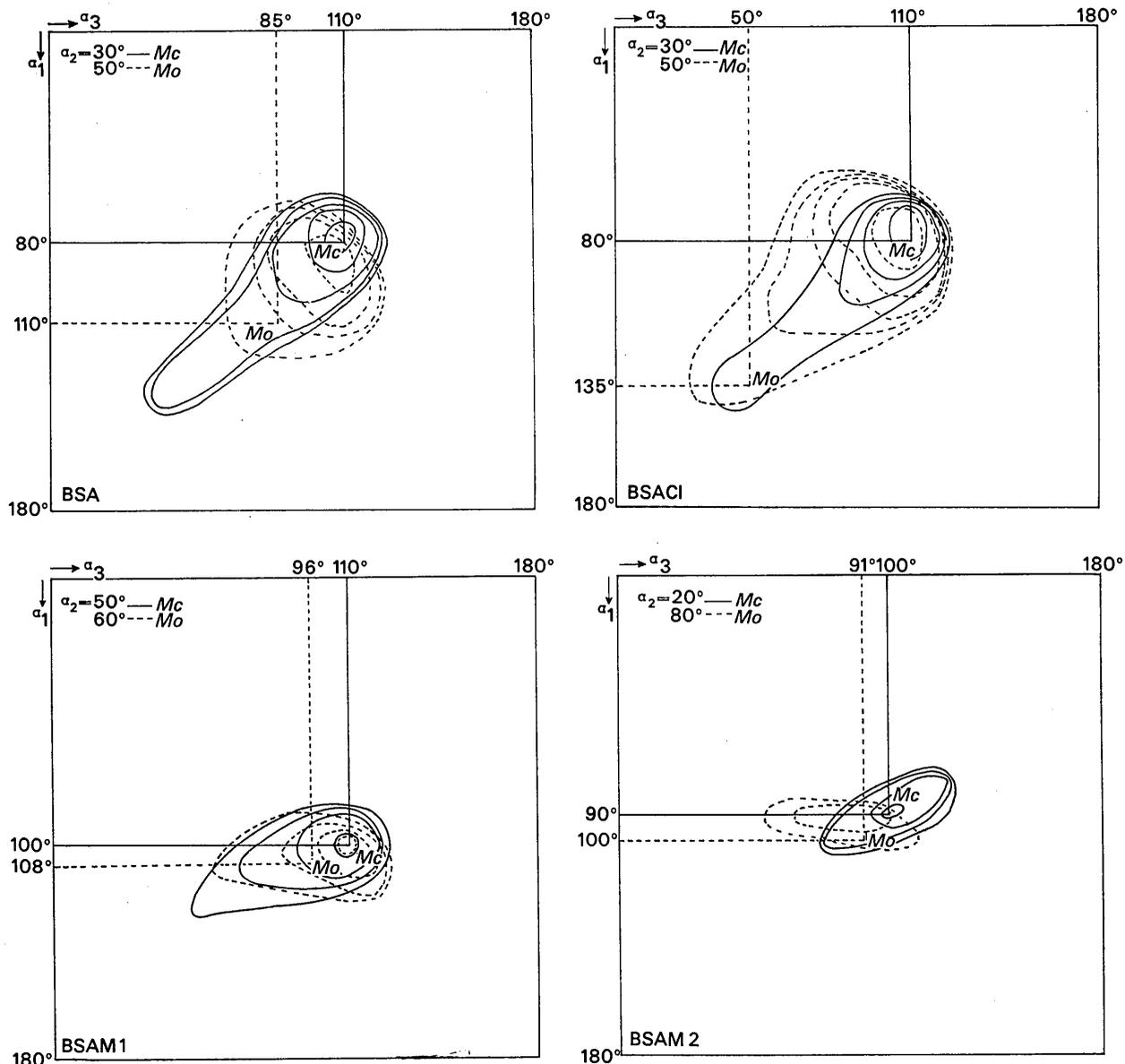


Fig. 4. Courbes d'égal énergie potentielles par intervalles de 1 kcal/mole.

C'est ainsi que dans la série de produits obtenus à partir des dérivés non méthylés (BSA, BSACI) par substitution sur le noyau *A* [$X = \text{OCH}_3(p)$, $\text{CH}_3(p)$, $\text{CH}_3(m)$, H , $\text{OCH}_3(m)$, $\text{Cl}(p)$, $\text{Br}(p)$, $\text{Cl}(m)$, $\text{Br}(m)$, $\text{NO}_2(m)$, $\text{NO}_2(p)$], les mesures de pK (Dauphin, Kergomard & Veschambre, 1967) amènent à donner au $\sigma_{\text{NO}_2(p)}$ les valeurs de 1,01 (série BSA) ou 1,02 (série BSACI).

Des mesures analogues dans la série du dérivé monométhylé donnent $\sigma = 1,09$, et pour le dérivé diméthylé $\sigma = 0,95$.

Ces valeurs sont bien comprises entre les valeurs de σ relatives aux noyaux de l'aniline et du benzène:

	σ	α
Aniline	1,27	(30°)
BSA	1,01	71
BSACI	1,02	44
BSAM1	1,09	72
BSAM2	0,95	80
Benzène	0,78	

L'augmentation de l'angle α par rapport à la valeur théorique maximale (30°) paraît donc bien liée à une

diminution de la conjugaison (diminution de σ). Mais il n'est pas possible d'établir de relation entre l'importance de cette diminution et la valeur de l'angle α : σ n'est pas d'autant affaibli que l'angle est plus grand. On peut conclure qu'il n'est pas possible de comparer la molécule en solution et la molécule à l'intérieur du cristal.

Conclusion – Energie de van der Waals et constante de dissociation

Ces 4 molécules ont, dans le cristal, des structures voisines et dans chacune d'elles le noyau de l'aniline n'a pas une conformation plane.

Ceci confirme l'hypothèse suivant laquelle la structure plane ne peut être réalisée par suite du chevauchement des sphères d'encombrement du soufre d'une part, et de l'atome d'hydrogène ou du groupement méthylé situé en *ortho* d'autre part.

Une étude plus précise de l'encombrement a été faite au moyen des fonctions de van der Waals intramoléculaires. Elle a, dans l'ensemble, confirmé les résultats

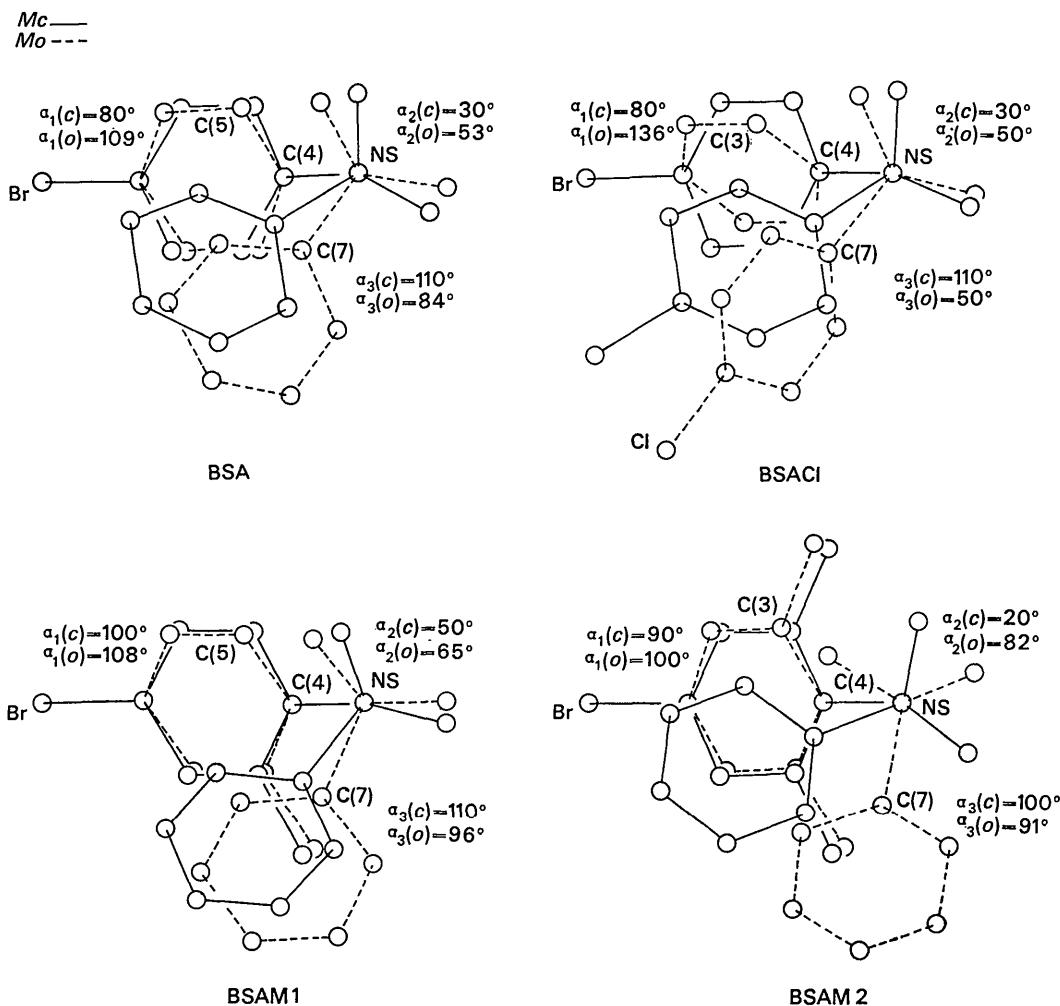


Fig. 5. Projection des quatre molécules théoriques et expérimentales parallèlement à la liaison N-S.

de la diffraction des rayons X, les structures prévues étant assez proches des structures expérimentales.

Le calcul de l'énergie potentielle de van der Waals a en effet montré qu'une structure plane, qui impliquerait un chevauchement trop important des sphères d'encombrement, et par suite une élévation considérable du niveau de l'énergie, est difficilement réalisable. Ce calcul donne de plus des renseignements sur les domaines de variation qu'il est possible de prévoir pour l'angle α_1 dans ces composés ou des composés analogues. Cependant, pour le BSACI, l'angle α_1 dans le cristal (44°) n'est pas très supérieur à l'angle de 30° prévu pour une structure symétrique avec azote pyramidal et que certains considèrent comme compatible avec une conjugaison maximale (Dauphin *et al.*, 1966; Gervais, 1966; Julg & Carles, 1965). Mais l'existence de la conjugaison, même dans ce cas, resterait à démontrer, car elle ne peut être évaluée qu'en mesurant l'angle entre le noyau benzénique et la droite qui joint les deux atomes liés à l'azote autres que le carbone (maximum pour

un angle nul, minimum pour un angle droit). Cette mesure ne peut être faite sans connaître la position de l'atome d'hydrogène.

En ce qui concerne les valeurs de l'angle α_1 observé dans les cristaux et celles du coefficient σ , il n'est pas surprenant de ne pas avoir pu mettre en évidence une

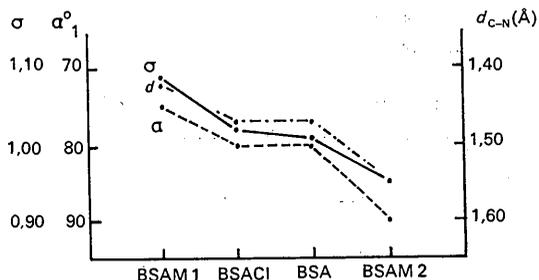


Fig. 7. Variations de σ , α_1 et d_{C-N} dans BSAM1, BSACI, BSA, BSAM2. (Pour BSAM1 on a admis un angle α_1 égal à la moyenne des deux valeurs théoriques possibles).

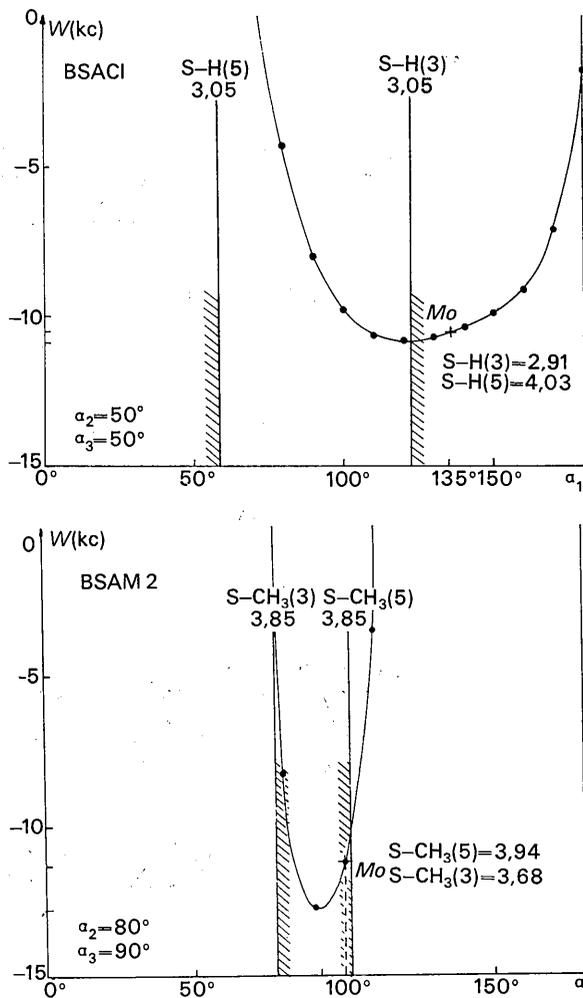
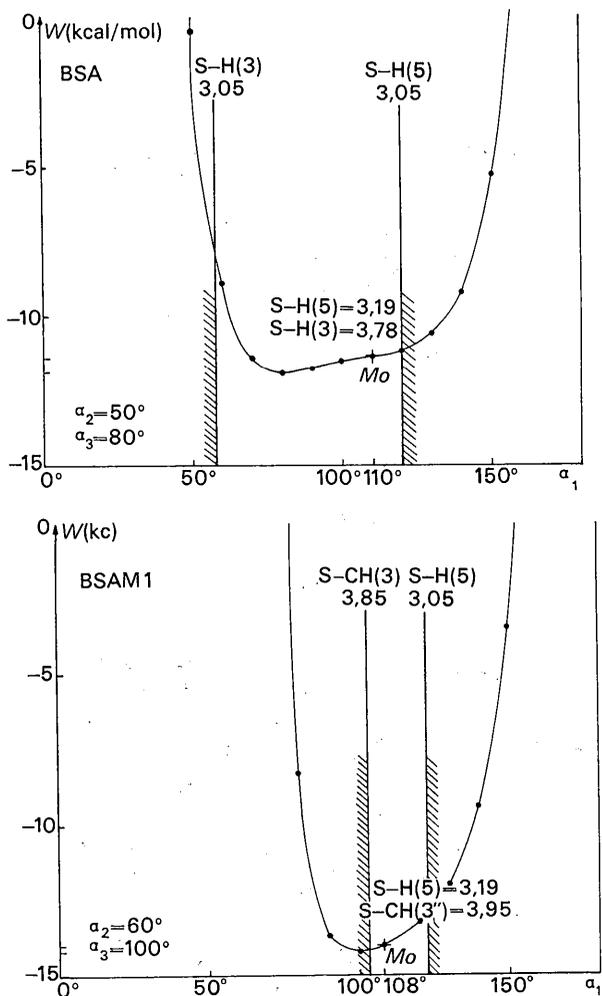


Fig. 6. Courbes d'énergie potentielle de van der Waals en fonction de l'angle α_1 pour α_2 et α_3 observés dans le cristal. Les zones hachurées correspondent à une pénétration des sphères d'encombrement dans le modèle théorique. M_0 : Structure observée dans le cristal.

loi de correspondance précise. En effet, α_1 concerne des molécules d'un corps à l'état solide tandis que σ caractérise des molécules en solution pour lesquelles la structure n'est pas obligatoirement la même que dans un cristal.

Par contre, et c'est ce qu'il est important de remarquer, les valeurs de α_1 théoriques pour une molécule isolée suivent assez bien les variations de σ (Fig. 7):

	σ	α_1^0	d_{C-N} (Å)
A	1,27	30°	
BSAM1	1,09	70, 80	1,42
BSAC1	1,02	80	1,47
BSA	1,01	80	1,47
BSAM2	0,95	90	1,55
B	0,78		

On peut donc finalement donner une explication satisfaisante du comportement apparemment anormal du dérivé monométhylé. On s'attendait en effet à voir la valeur de σ diminuer régulièrement avec le nombre de groupements méthyliques substitués, du dérivé non méthylé au dérivé diméthylé, par suite de l'augmentation progressive de l'encombrement stérique. Mais le calcul de l'énergie de van der Waals indique que dans le dérivé non méthylé ($\alpha_1 = 80^\circ$), le remplacement de l'un des deux atomes d'hydrogène situés en 3 et 5, par un groupement méthylique n'entraîne pas une augmentation de l'angle α_1 (existence de deux minimums d'éner-

gie: l'un pour $\alpha_1 = 80^\circ(100^\circ)$: $-14,6$ kcal, l'autre pour $\alpha_1 = 70^\circ(250^\circ)$: $-14,9$ kcal). Il en résulte que la structure du dérivé monométhylé se rapproche, en moyenne, davantage de la structure plane d'un système conjugué, d'où une augmentation de la valeur prévue de σ . C'est ce que confirme l'expérience.

Une autre confirmation paraît apportée par la variation de la longueur de la liaison C-N, parallèle à celle de σ et qui traduit la même variation de la conjugaison.

Il n'a pas été donné de vérifier si le dérivé monométhylé peut cristalliser aussi sous une forme en accord avec la conformation prévue par le deuxième minimum d'énergie ($\alpha_1 = 250^\circ$).

Références

- BROWN, C. J. & CORBRIDGE, D. E. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 711.
 DAUPHIN, G., KERGOMARD, A. & VESCHAMBRE, H. (1967). *Bull. Soc. Chim.* **9**, 3395.
 GERVAIS, H. P. (1966). Thèse (Paris).
 JULG, A. & CARLES, P. (1965). *J. Chem. Phys.* **62**, 1134.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 RÉRAT, B. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1392.
 SANTIS, P. DE, GIGLIO, E., LIQUORI, A. M. & RIPAMONTI, A. (1963). *J. Polymer. Sci.* **A1**, 1383.
 SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D. P. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 37.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 1411

Chinonfarbstoffe I. Die Molekül- und Kristallstruktur des 3,6-Dichlor-2,5-diamino-1,4-benzochinons

VON S. KULPE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 26. Februar 1968 und wiedereingereicht am 26. August 1968)

The crystal structure of 3,6-dichloro-2,5-diamino-1,4-benzoquinone has been determined by two-dimensional methods and refined by three-dimensional Fourier and least-squares computations. The final R index is 0.076 for 740 reflexions. The unit-cell dimensions are $a = 3.787$; $b = 10.771$; $c = 9.305$; $\beta = 97.2^\circ$; the space group is $P2_1/n$. There are two centrosymmetric molecules $C_6O_2Cl_2(NH_2)_2$ in the unit cell. Two out of three independent bond distances within the carbon ring are nearly equal (1.383 and 1.409 Å); the third is significantly bigger (1.522 Å). This result is in keeping with a suggestion for the molecular structure of 2,5-diamino-1,4-benzoquinone based on spectroscopic and quantum-mechanical considerations. According to this suggestion the molecules of the aminoquinones may be considered as 'coupled polymethines' ('gekoppelte Polymethine'). The molecules are held in position in the crystal mainly by hydrogen bonds $N-H \cdots O$.

Einleitung

Das spektroskopische Verhalten und andere physikalisch-chemische Eigenschaften farbiger organischer Verbindungen, zum Beispiel der Chinonfarbstoffe, können erklärt werden durch Koppelungseffekte, die bei der Koppelung zwischen Polymethin-Strukturelementen oder bei der Koppelung zwischen Polymethin- und Polyen-Strukturelementen im Molekül auftreten

(Dähne & Paul, 1964; Leupold & Dähne, 1965; Dähne & Leupold, 1966*a,b,c*; Dähne, Leupold, Nikolajewski, Kulpe, Paul & Radeaglia, 1967). Durch Anwendung einer solchen Koppelungskonzeption können die genannten Farbstoffe in ein allgemeines System der Polymethinfarbstoffe (König, 1922, 1926) eingeordnet werden.

Diese Koppelungskonzeption kann insbesondere auch auf Aminochinone angewandt werden (Dähne &