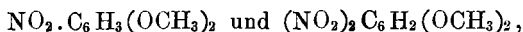


**215. A. Hantzsch und F. Staiger: Zur Charakteristik
auxochromer Wirkungen.**

(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Die vorangehenden Arbeiten haben einige neue Gesichtspunkte sowohl für die Auchromtheorie als auch für die chemische Theorie der Körperfarbe ergeben, die wir zugleich mit anderen neuen experimentellen Beobachtungen auch wegen der letzten Veröffentlichungen des Hrn. H. Kauffmann¹⁾ kurz entwickeln möchten.

Die oben erwähnten Arbeiten zeigen bereits, gleich einer früheren Untersuchung²⁾, daß die Farbe von Stoffen, die zwar nicht isomerisierbar, aber doch ungesättigt sind, durch verschiedene Lösungsmittel verändert und meist außerordentlich verstärkt wird. Wir haben daher den auxochromen Einfluß von zahlreichen Flüssigkeiten, und besonders, einer Anregung von Hrn. Dr. Gorke folgend, von halogenhaltigen Lösungsmitteln auf ein und denselben Stoff, und zwar auf den bereits vielfach untersuchten Nitrohydrochinondimethyläther festgestellt; ferner, um den Einfluß von sogen. chromophoren Nitrogruppen auf die Farbintensität zu bestimmen, Mono-, Di- und Trinitrohydrochinondimethyläther, sowie Mono- und Dinitrotoluol in denselben Lösungsmitteln mit einander verglichen; und endlich, um den Einfluß der Isomerie zu charakterisieren, je zwei stellungsisomere Mono- und Dinitrophenoläther von den Formeln



unter gleichen Bedingungen optisch untersucht. Endlich wurde auch geprüft, ob und in welchem Umfang das Gesetz von Beer für derartige Lösungen giltig ist.

Die Lösungen wurden optisch quantitativ verglichen vermittels des Spektralphotometers, und zwar für violettes und blaues Quecksilberlicht; bisweilen auch vermittels photographischer Aufnahmen der Absorptionsspektren im sichtbaren Teil des Spektrums und im Ultraviolett.

Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbe wird photometrisch durch die Werte der Molekularextinktionen (Absorptionsverhältnisse) $A = E : C$ charakterisiert; die Zahlen sind gut stimmende Mittelwerte aus mindestens zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4547 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 1564 [1907].

Tabelle 1.

$$A = \frac{E}{C}$$

Lösungsmittel	$\lambda = 436$ Blau	$\lambda = 405$ Violett	Lösungsmittel	$\lambda = 436$ Blau	$\lambda = 405$ Violett
---------------	-------------------------	----------------------------	---------------	-------------------------	----------------------------

Mononitrohydrochinondimethyläther

a) in sauerstofffreien, besonders halogenhaltigen Lösungsmitteln

C_6H_{14}	2.3	20	$CH_3 \cdot CCl_3$	12	542
C_6H_6	2.3	190	$CHCl_2 \cdot CCl_3$	13	545
C_6H_5Cl	9.5	581	$CH_3 \cdot CHCl_2$	14.5	710
C_6H_5Br	50.5	662	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	35	780
CCl_4	0.8	130	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	143	1180
$CHCl_3$	39	170	$CH_3 \cdot CH_2Br$	5.4	343
CH_2Cl_2	54	1230	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	21.5	679
$CH_3 \cdot CH_2J$	8	502	$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$	31	850
CH_3J	13	804	$CHBr_3$	99	1060
CH_2J_2	178	1100	$CHBr_2 \cdot CHBr_2$	267	—

b) in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln

sek. Propylalkohol	30	605	Buttersaur. Propyl	2.2	—
Äthylalkohol	33	—	Essigsaur. Äthyl	4.2	—
Methylalkohol	46.5	—	Ameisensaur. »	13	487
Allylalkohol	112	909	Cyanessigsaurer		
Wasser	420	—	Äthyl	68	996
			Trichloressigsaurer		
			Äthyl	6.5	478
			Dichloressigsaurer		
			Äthyl	23.5	700
			Monochloressigsaurer		
			Äthyl	35	778

Wie die Tabelle zeigt, wirken Halogene als Substituenten in sauerstofffreien Lösungsmitteln auxochrom auf die gelöste Substanz, und zwar Brom und Jod fast stets stärker als Chlor. In sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln geht aber diese Regelmäßigkeit bereits verloren, wie die folgende Reihenfolge der auxochromen Wirksamkeit dartut: Essigester — Tri-, Di-, Mono-chloressigester. Gesättigte, nicht substituierte Fettsäureester wirken, was bereits ermittelt worden war, sehr schwach, Alkohole ziemlich stark auxochrom; beide büßen diese Wirkung um so mehr ein, je mehr die Gruppengewichte der beiden Alkyle gegenüber dem »ungesättigten« Carbonyl und Hydroxyl in die Wagschale fallen. Das Wasser steht in Übereinstimmung hiermit an der Spitze der Alkohole. Die ungesättigte Cyangruppe zeigt sich im Cyanessigester, ebenso wie das ungesättigte Alkoholradikal im Allylalkohol von besonders starker Wirkung.

Bemerkenswert ist, daß die Molekularextinktion des flüssigen Nitrohydrochinondimethyläthers im Blau $A = 29$ beträgt, wie nach der

in der vorangehenden Arbeit von Gorke und Staiger¹⁾ beschriebenen Methode bestimmt wurde. Danach ist der flüssige Äther zwar stärker farbig als seine Lösungen in den indifferenten Kohlenwasserstoffen und Fettsäureestern, aber doch schwächer farbig als seine Lösung in Chloroform, Alkoholen und Wasser, sowie in ungesättigten Flüssigkeiten. Auch hier wird also die Farbe durch die meisten Lösungsmittel, mit Ausnahme der indifferentesten, gesteigert. Berücksichtigt man gleichzeitig, daß nach der eben zitierten Arbeit die Alkyl- und Acyl-Derivate des Oxyazobenzols im flüssigen Zustande fast gleichfarbig sind und ihre Farbe erst durch die verschieden starke auxochrome Wirkung der Lösungsmittel so verändern, daß nur die gelösten Alkylderivate stärker farbig werden als die gelösten Acylderivate, so zeigen gerade diese für die Richtigkeit der Auxochromtheorie als typisch angeführten Fälle, daß hier nicht die Substituenten, sondern die Lösungsmittel die wahren »Auxochrome« sind. Hr. H. Kauffmanns »Grundsatz von der verschiedenen Wirkung der Acylierung und Alkylierung, der der Hantzschschen Umlagerungstheorie (soll heißen chemischen Theorie) im Wege steht«²⁾, ist also schon für die Oxyzoderivate nicht richtig, da gerade hier Alkyle an sich gar nicht bathochrom und Acyle an sich gar nicht hypsochrom wirken. Dieser »Grundsatz« kann also sicher nicht Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen.

Die folgende Tabelle 2 illustriert den Einfluß der Vermehrung der sogen. chromophoren Nitrogruppen beim Eintritt in einen Benzolkohlenwasserstoff und in den Hydrochinondimethyläther auf die Farbintensität in verschiedenen Medien.

Tabelle 2.

	Blau $\lambda = 436$					Violett $\lambda = 405$			
	Dichlor-methan	Trichlor-methan	Tetrachlor-methan	Methyl-alkohol	Äthylacetat	Dichlor-methan	Trichlor-methan	Tetrachlor-methan	Methyl-alkohol
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. .	—	(0.2)	0	(0.4)	—	7.5	5.0	6.5	6
$(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$. .	—	(0.1)	—	(0.2)	—	11.5	11.0	11.5	12
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{OCH}_3)_2$. .	54	39	1	47	4	1230	—	—	569
$(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_2 (\text{OCH}_3)_2$	80	26	—	36	16	1200	943	—	—
$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H} (\text{OCH}_3)_2$	2	2	1	2	1	109	120	49	—

Wie man sieht, steigert sich die Farbintensität beim Übergang von Mono- in Dinitrotoluol; sie sinkt beim Übergang von Mononitro-

1) s. S. 1156 ff.

2) Diese Berichte 40, 4553 [1907].

hydrochinondimethyläther in den Di- und Trinitroäther, aber im letzteren Falle mit Ausnahme der Lösungen in Methylenchlorid und Essigester. Die Verschiedenheit der A-Werte für die drei nitrierten Hydrochinonäther in den beiden letztgenannten Medien zeigt zugleich, daß ein und dasselbe Lösungsmittel selbst auf nah verwandte Stoffe recht verschieden stark wirken kann. In alledem gibt sich also wieder die Regellosigkeit derartigen auxochromer Wirkungen von Substituenten und Lösungsmitteln zu erkennen.

Sehr deutlich zeigt sich hierbei auch die Unempfindlichkeit des Auges; denn die Lösungen von Trinitrohydrochinonäther erscheinen zwar farblos, absorbieren aber doch recht merklich im Violett.

Die nächste Tabelle zeigt, daß man H. Kauffmanns »Verteilungssatz der Auxochrome« durch einen analogen »Verteilungssatz der Chromophore« vervollständigenden könnte, da auch die durch verschiedene Verteilung der sogenannten chromophoren Nitrogruppen isomeren Dinitrohydrochinonäther sehr verschiedene Farbintensität besitzen. Doch ist derartigen »Sätzen« so lange keine besondere Bedeutung beizulegen, als sie eben nur die fast selbstverständliche Tatsache ausdrücken, daß isomere Substanzen auch hinsichtlich ihrer Farbintensität verschieden sind.

Tabelle 3.

Isomere Nitrophenoläther. A für $\lambda = 436$ (Blau).

	Methylalkohol	Essigester
{ Nitroveratrol	2.0	0
{ Nitrohydrochinonäther . . .	47	4.2
{ 2.3-Dinitrohydrochinonäther .	36	16.5
{ 2.5- »	121	76

Die folgende kleine Tabelle 4 ist deshalb bemerkenswert, weil sie zeigt, daß zwar in Methylalkohol die Molekularextinktion von der Verdünnung unabhängig, also Beers Gesetz giltig ist, nicht aber in anderen Medien, z. B. in Essigester, worin die A-Werte mit der Verdünnung wachsen.

Tabelle 4.

Mononitrohydrochinonäther. A für $\lambda = 436$ (Blau).

	0.1-n.	0.004-n.	0.002-n.
Methylalkohol	48.6	47.0	47.3
Essigester	3.6	6.3	—

Diese Ungiltigkeit von Beers Gesetz tritt auch hier, wie schon früher bemerkt, in indifferenten Medien, also bei kleinen Werten der Molekularextinktionen, auf und bedeutet also, daß der ungesättigte Stoff erst durch einen großen Überschuß des fast indifferenten Lö-

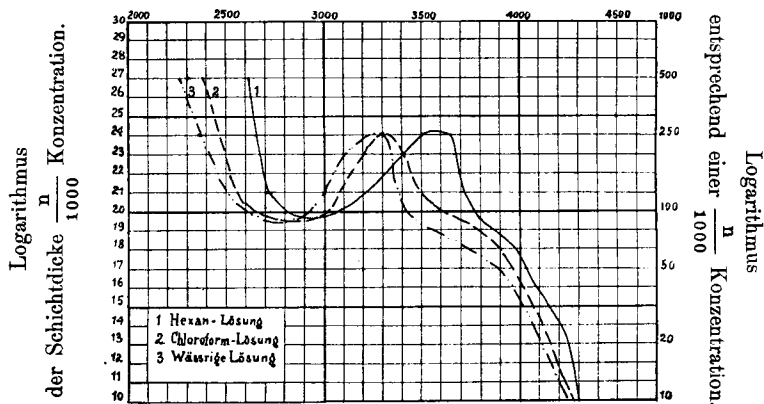
sungsmittels vollständig in die stärker farbige Form, d. i. in die Verbindung zwischen gelöstem und lösenden Stoff übergeführt wird.

Da die Molekularextinktionen zwar den schärfsten Maßstab für derartig geringe Veränderungen der Farbintensität, aber natürlich kein vollständiges Bild und keinen genügenden Aufschluß über die gesamte Lichtabsorption geben, so haben wir die oben untersuchten Stoffe auch in sehr verschiedenen Lösungsmitteln im sichtbaren Teil des Spektrums photographiert und die Länge der Absorptionsbanden ausgemessen.

Wir geben nur das wesentliche Resultat kurz wieder. Wie zu erwarten, entsprechen nur bei sehr großen Differenzen der Molekularextinktionen (z. B. für Nitrohydrochinonäther in Essigester und in Cyanessigester) die größeren A-Werte für blaues und violettes Quecksilberlicht auch den längeren Absorptionsbanden, während bei kleineren Differenzen sich die Banden oft nicht entsprechend den A-Werten verändern. Bemerkenswert war aber, daß die Ungültigkeit von Beers Gesetz für Nitrohydrochinonäther in Äthylacetat (gegenüber seiner Gültigkeit in Methylalkohol) sich auch durch entsprechende Differenzen in der Länge der Absorptionsbanden zu erkennen gab — was hier nicht weiter ausgeführt werde.

Die folgende genauere Bestimmung der Absorptionskurven im Ultraviolett haben wir Hrn. E. P. Hedley zu verdanken.

Nitrohydrochinonäther in $\frac{1}{1000}$ -Lösungen.



Diese drei Kurven sind also in ihrem Verlaufe überaus ähnlich und nur mit zunehmenden Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zunehmend nach dem sichtbaren Teil des Spektrums verschoben. Speziell in Hexanlösung absorbiert der Äther fast genau so wie *p*-Nitranisol, ist also als wahre, normale Nitroverbindung, und nicht

in einem »Zwangszustande« (nach H. Kauffmann) gelöst. Diese drei Kurven zeigen evident, daß auxochrome Wirkungen den allgemeinen Charakter der Lichtabsorption nicht wesentlich ändern.

Die Charakteristik auxochromer Wirkungen von Lösungsmitteln und Substituenten kann nach alledem überhaupt nur negativ gegeben werden: charakteristisch ist der Mangel allgemein gültiger Regeln.

Hervorzuheben ist noch, daß selbst die Substitution von Alkalimetallen die Farbe bei der Salzbildung organischer Säuren regellos beeinflusst. Während nach H. Kauffmann Alkalimetalle auxochrom wirken sollen, wirken sie antiauxochrom bei der Salzbildung der Chrysoketoncarbonsäure nach Stobbe¹⁾, des Phenanthrenchinon-dioxims und Fluorennoxims nach Julius Schmidt²⁾ und auch der Hydrochinondicarbonsäure nach noch unveröffentlichten Versuchen von Hrn. Rob. Clark, wonach die wasserfreie Säure intensiv gelb ist, ihre Alkalisalze aber, entgegen den Literaturangaben, im reinen Zustande meist farblos sind.

Es ist nach dieser Sachlage also nicht angängig, bestimmte Regeln über auxochrome Wirkungen aufzustellen, geschweige denn dieselben, wie es Hr. H. Kauffmann getan hat, zur angeblichen Widerlegung entgegengesetzter Anschauungen zu verwenden. Denn man kann danach kaum noch von auxochromen, sondern eigentlich nur von »variochromen« Wirkungen der Lösungsmittel und der Substituenten sprechen.

Aber aus gleichem Grunde ist auch mein Satz, daß farblose Säuren unbedingt farblose Salze geben müßten, für ungesättigte Verbindungen nicht mehr haltbar; was bereits in der vorangehenden Arbeit von Gorke³⁾ und schon vorher in anderer Form von Baly und C. Desch⁴⁾ ausgesprochen worden ist. Daß der Satz von der Gleichfarbigkeit von Säuren und Alkalisalzen aber doch für völlig gesättigte und konstitutiv völlig unveränderliche Säuren und Salze exakt gilt, wird in der zweitfolgenden Arbeit gezeigt werden.

Jedenfalls muß aber durch genaue optische Untersuchung festgestellt werden, ob Farbänderungen auf auxochromer Wirkung oder auf wirklichen Umlagerungen, oder auch, was sehr häufig der Fall ist, auf beiden zusammen beruhen. Zur Lösung dieser Frage liegen bereits folgende Anhaltspunkte vor.

Auxochrome Substituenten und Lösungsmittel beeinflussen trotz mancher dem Auge bedeutend erscheinender Farbände-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2454 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3384 [1907].

³⁾ S. 1156 ff. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 512 [1906].

rungen (Bildung gelber Lösungen aus farblosen Stoffen) und trotz mancher erheblichen Zunahme der Molekularextinktionen doch den allgemeinen Charakter der Lichtabsorption nicht wesentlich, und nach den vorliegenden zahlreichen Versuchen auch nicht regelmäßig. So geben alle echten Nitrophenol- und Azobenzolderivate in allen Medien trotz der meist unregelmäßigen Veränderungen der Extinktionen doch stets sehr ähnliche Absorptionsspektren, die sich durch auxochrome Substituenten oder Lösungsmittel zwar mehr oder minder stark verschieben, aber dennoch stets den Spektren der Muttersubstanzen ähnlich bleiben. Dies gilt auch für die Absorptionskurven mit Einschluß des Ultravioletts, und zwar nicht nur für indifferente Stoffe, wie Nitrohydrochinonäther (s. oben), sondern auch für die Salzbildung des farbigen Oxyazobenzols, da nach Tuck¹⁾ die Absorptionskurve des Oxyazobenzolnatriums zwar erheblich nach dem Rot zu verschoben, im übrigen aber von der des freien Oxyazobenzols nicht wesentlich verschieden ist.

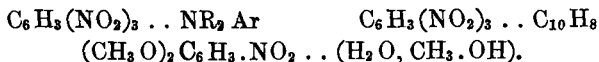
Umlagerungen, d. i. wirkliche Atomverschiebungen, verändern dagegen die Farbe und den Charakter der Lichtabsorption vollständig. Dies zeigt sich bereits bei der Isomerisation der grünen, roten und violetten Ammoniumbasen der Anilinfarbstoffe zu den farblosen Carbinolbasen. Ferner sind nach den vorangehenden Arbeiten alle echten Aminoazobenzolsalze orange und besitzen allgemeine Absorption; alle isomeren chinoiden Salze sind violett und besitzen selektive Absorption und Spektren, die wieder untereinander ganz ähnlich sind. Entsprechend große Unterschiede bestehen nach noch unveröffentlichten Versuchen von J. Zortman zwischen den farblosen echten Diketohydrindenen und ihren isomerisierten tiefroten Alkalisalzen, sowie nach der vorangehenden Arbeit von E. P. Hedley zwischen den farblosen Dinitroparaffinen und ihren tiefgelben Alkalisalzen; endlich natürlich auch zwischen den praktisch fast farblosen, echten Nitrophenolen und ihren gelben oder roten Alkalisalzen, deren große optische Verschiedenheit auch Baly und Desch²⁾ festgestellt und gleich mir auf chinoide Umlagerungen zurückgeführt haben.

Somit sind alle diese optisch sehr stark veränderten Stoffe auch chemisch stark veränderte, und zwar isomerisierte Formen.

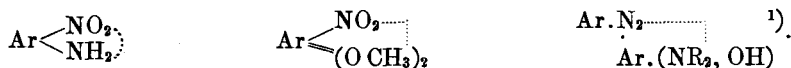
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 450 [1907].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 529 [1906]. Bei diesen ausgezeichneten Untersuchungen möchten jedoch die »freien« Nitrophenole nicht nur wie bisher, in reinen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, sondern auch bei Anwesenheit geringer Mengen starker Säuren untersucht werden, weil sonst die wahren Nitrophenole fast stets von geringen Mengen ihrer isomeren, viel stärker farbigen *aci*-Formen begleitet werden.

Trinitrobenzol, noch stärker farbige Anlagerungsprodukte, die z. T. sogar, ähnlich dem Naphthalin-Pikrat, noch in indifferenten Lösungen als gesonderte Moleküle vorhanden sind. Alle diese Additionsprodukte werden danach zweifellos durch Verbindung der ungesättigten Nitrogruppe mit den ungesättigten Medien mittels Residualaffinität gebildet und etwa so darzustellen sein:



Diese »extramolekularen« Vereinigungen werden aber auch intramolekular möglich sein und tatsächlich bestehen, also z. B. bei den Nitranilinen zwischen Nitrogruppe und Ammoniakrest oder beim Nitrohydrochinonäther zwischen Nitrogruppe und Methylalkoholrest (Methoxyl) oder endlich auch bei Oxy- und Aminoazobenzolen zwischen der ungesättigten Azogruppe und den Wasser- oder Ammoniakresten; was folgendermaßen dargestellt werden kann:



Damit werden solche Auxochromformeln auch den Formeln der wirklich isomerisierten Stoffe, z. B. der Salze aus Nitrophenolen und Dinitrokörpern ähnlich; in beiden Fällen wird die Körperfarbe, also der eigentliche Chromophor, durch Verbindung zweier vorher unverbundener Gruppen erzeugt:



Solche Auxochromformeln, welche diese Beziehungen zwischen zwei ungesättigten Gruppen (Substituenten) zum Ausdruck bringen,

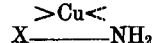
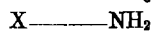
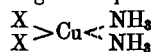
¹⁾ Diese »intramolekularen« Additionsprodukte, die durch Vereinigung zweier ungesättigter Gruppen gebildet werden, verhalten sich danach zu den »extramolekularen«, gewöhnlichen Additionsprodukten genau wie sich die »intramolekularen« oder inneren Komplexsalze nach den Untersuchungen von H. Ley (Ztschr. für Elektrochem. 10, 954 [1904]) zu den extramolekularen oder gewöhnlichen Komplexsalzen verhalten.

Farbige Additionsprodukte

$\text{Ar} \cdot \text{NO}_2 \dots \text{NH}_2$ extramolekular

$\text{Ar} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ intramolekular

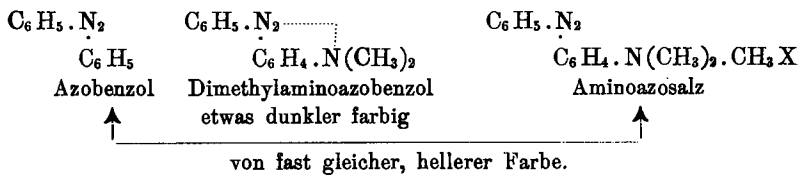
Farbige Komplexsalze



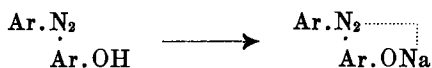
Auch in diesen letzteren Fällen wird, wie Ley nachgewiesen hat, durch Betätigung der Nebenvalenzen die Lichtabsorption wesentlich geändert.

sind danach wohl wenigstens »richtiger« als die von H. Kauffmann; vielleicht könnten später beide Formeln einmal zu einem Typus verschmolzen werden, der auch die Mitwirkung des Benzolringes nach Kauffmann zum Ausdruck bringt.

Auch die Farbveränderungen bei der Salzbildung, z. B. die schwache Farbaufhellung beim Übergang von Aminoazobenzolen in ihre echten azoiden Salze und die Bildung farbloser Nitranilinsalze aus orangegelben Nitranilinen sind danach wohl etwas anders als nach Kauffmann darzustellen. Wenn z. B. Azobenzoltrimethylammoniumsalze schwächer farbig als Dimethylaminoazobenzol sind und in gleichen Medien dem Azobenzol gleichen, so wird die Residualaffinität der Aminogruppe durch Übergang in die Ammoniumsalze in Beschlag genommen und dadurch ihre lockere Bindung mit der Azogruppe gelöst werden. Dadurch wird aber auch die auxochrome Verbindung aufgehoben und hypsochrome Wirkung hervorgebracht.



Oder wenn sich beim Übergang von Oxyazobenzol in das Alkalisalz die Farbe vertieft, so wird die Residualaffinität der negativen Azogruppe durch das positive Alkalimetall in Beschlag genommen, dadurch eine auxochrome Bindung erzeugt und bathochrome Wirkung hervorgebracht:



Die folgende Arbeit bringt den Beweis, daß die auxochromen Wirkungen der Lösungsmittel und der Salzbildung auch bei strukturell unveränderlichen, aber ungesättigten Stoffen doch auf konstitutiven Veränderungen beruhen und zwar, wie bereits hier bisweilen schon nachgewiesen worden ist, primär auf Bildung von Anlagerungsprodukten.