

Die Angabe, „daß eine exakte Beweisführung noch nicht erbracht sei“, trifft also bei meinem Versuch nicht zu.

Dieser Abbau läßt zudem den bisher noch wenig bekannten, nicht aromatischen Molekülteil mit C₁₅-Atomen übrig, aus dem auch schon 4 bzw. 5 C-Atome in definierter Form: als Glykol- und Malon- bzw. Oxalsäure herausgelöst werden konnten, allerdings bei Erhaltung des strukturell ja bekannten aromatischen Kernes. Diese Abspaltung der Oxalsäure, aus der Strychninolon-a- und Brucinolon-a-Säure²³⁾ erfolgte sicher nicht aus dem mit dem aromatischen kondensierten N-haltigen Kern, sondern aus der Gruppe (a)-N.CO.CH:CH—, während bei den Späthschen Produkten die Herkunft des Oxalylrestes unbestimmt ist. Noch ist zu bemerken, daß nach meinen Versuchen das kondensierte System ein Dihydro-indol sein muß, da sich weder das Carboxy-apo-nucin noch das -nucidin zu einem Pyrrolidonring schließt. Insofern teile ich nicht Ansichten der englischen Chemiker: die Dinitro-strychnol-carbonsäure ist entweder kein Chinolin-Derivat, oder sie bildet sich, was leicht möglich ist, durch Ring-Erweiterung.

Die Versuche von Späth und Bretschneider bringen also für durch andere experimentell gesicherte und bewiesene Theorien der Strychnin-Chemie nur eine nachträgliche Bestätigung, die zwar durch Einfachheit ausgezeichnet ist, deren eigene Bedeutung aber mehr in der Herstellung einer Beziehung der Strychnos- zu den Quebracho- und Yohimbe-Alkaloiden liegt, die z. T. ähnlich abgebaut werden konnten.

H. Leuchs.

69. A. Burawoy: Licht-Absorption und Konstitution, II. Mittel.: Heteropolare organische Verbindungen.

(Eingegangen am 29. Dezember 1930.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Licht-Absorption organischer homöopolarer Verbindungen sich zurückführen läßt auf zwei verschiedenartige Chromophor-Typen: 1. Radikal-artige Chromophore (R-Chromophore) wie die ungesättigten Atome freier Radikale und Doppelbindungs-Gruppen; 2. Konjugierte Systeme (K-Chromophore). Die Absorptionsbanden dieser beiden Chromophor-Typen gehorchen wesentlich verschiedenen optischen Gesetzmäßigkeiten und unterscheiden sich bereits äußerlich durch ihre verschiedene Persistenz. Die Maxima der den R-Chromophoren zukommenden Banden (R-Banden) befinden sich oberhalb einer Schichtdicke von 50 mm einer n_{10000} -Lösung, die Maxima der den konjugierten Systemen zukommenden Banden (K-Banden) unterhalb dieser empirisch gefundenen Grenze.

²³⁾ H. Leuchs u. G. Schwaebel, B. 48, 1009 [1915]; H. Leuchs u. H. Rauch, B. 47, 370 [1914].

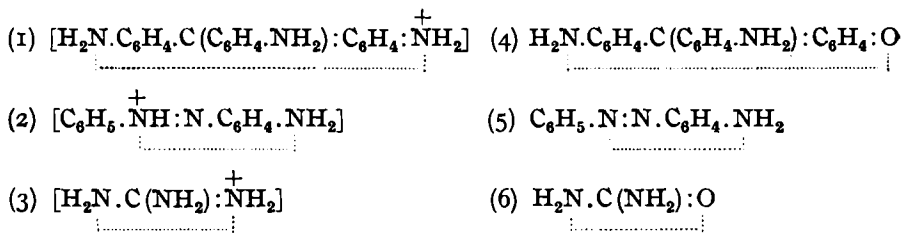
¹⁾ B. 63, 3155 [1930].

Im folgenden wird nachgewiesen werden: Auch die Licht-Absorption der heteropolaren organischen Verbindungen, oder richtiger, ihrer Ionen ist auf diese zwei Chromophor-Typen zurückzuführen.

In neuester Zeit wird von verschiedenen Seiten die Bedeutung der Salznatur dieser Verbindungen für das Farbproblem sehr überschätzt. Die Ionisation ist aber schon darum nicht als Ursache der Farbe anzusehen, weil bekanntlich zwischen der Basizität und Acidität der Farbbasen und -säuren und der Absorption ihrer Salze keinerlei Beziehungen bestehen. Zwar ist die Feststellung, daß die Licht-Absorption Ionen zuzuschreiben ist, sehr wesentlich; doch sagt dies über die Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution gar nichts aus. Die Frage nach der Ursache der Licht-Absorption ist vielmehr eine solche nach der Konstitution der Ionen. Jede Farbtheorie, die diese Frage offen läßt, muß demnach als nichts-sagend, ja irreführend abgelehnt werden. Die Salze können ihre Absorption den Kationen oder Anionen verdanken. Die ersteren sollen nach einem Vorschlag von W. König²⁾ als Oniumsalze, die letzteren als Acisalze bezeichnet werden.

1. Oniumsalze.

In den Spektren der Oniumsalze bzw. ihrer Kationen treten nur Banden von großer Persistenz auf. Es liegt nahe, auch diese als K-Banden anzusehen, also auf konjugierte Systeme zurückzuführen. Tatsächlich sind formell derartige Systeme in den absorbierenden Ionen vorhanden. So enthalten beispielsweise die Ionen des Fuchsin und der Salze aus *p*-Aminoazobenzol und Guanidin gemäß Formel 1–3 ebenso konjugierte Systeme, wie die zum Vergleich herangezogenen entsprechenden homöopolaren Verbindungen *p*, *p'*-Diaminofuchson (4), *p*-Aminoazobenzol (5) und Harnstoff (6), wobei sich an Stelle der negativen Endatome der konjugierten Systeme homöopolarer Verbindungen positiv geladene Atome befinden³⁾.

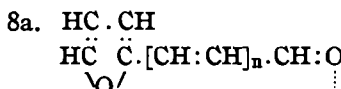
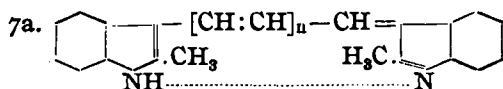
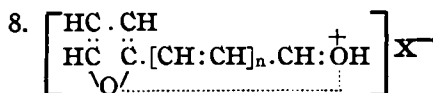
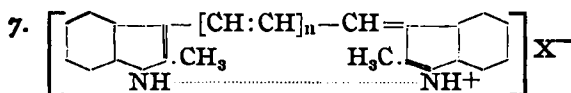


Aber diese Analogie ist nicht nur äußerlich; denn diese konjugierten Systeme in den Kationen sind, wie die folgende Untersuchung ergeben wird, ebenso polar konstituiert und ihre Licht-Absorption nimmt mit ihrer Länge und ihrem Polaritätsgrad zu, wie dies in der 1. Mitteilung für die konjugierten Systeme von homöopolaren Verbindungen gezeigt ist.

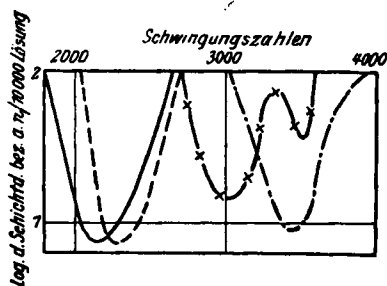
²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926].

³⁾ Da ein Elektron unteilbar ist, so wird es stets von einem einzigen Atom eines Kations abgegeben werden. Dieses Atom soll durch ein Plus-Zeichen gekennzeichnet werden.

Nach W. König⁴⁾ ruft auch bei den Oniums Salzen bzw. ihren Kationen Einführung von Vinylengruppen in ein konjugiertes System eine Verstärkung der Licht-Absorption hervor. Beispielsweise werden die Absorptionsbanden (K-Banden) der Salze der Formel 7 und der Salze des Furfurols und seiner Vinylen-Homologen (8) mit der Zahl ($n = 0, 1, 2, 3$) der Vinylengruppen ebenso nach Rot verschoben wie die Banden ihrer Anhydrobasen (7a, 8a).

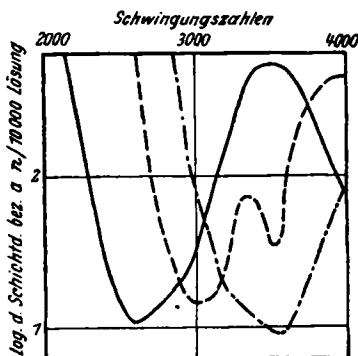


Weiterhin wirkt auch in den Kationen ein aromatischer Rest bei der Substitution eines K-Chromophors stärker bathochrom als ein aliphatischer Rest. So liegt das Absorptionsmaximum des Malachitgrüns (9, $R = C_6H_5$) bei $\lambda = 620 \text{ m}\mu$, das des blauen Salzes aus *p, p'*-Tetramethyldiaminobenzhydrol (9, $R = H$) dagegen nur bei $607 \text{ m}\mu$; und nach Tafel 1 absorbiert das Salz des Benzophenons (10, $R = C_6H_5$) stärker als das des



Tafel 1.

- Acetophenon
- x-x Benzophenon
- *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-anil in Essigsäure-anhydrid und Eisessig.
- *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil in Alkohol und Eisessig.

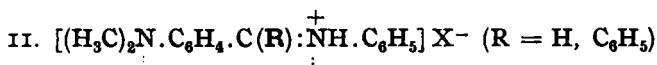
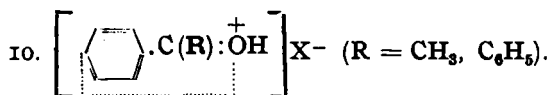
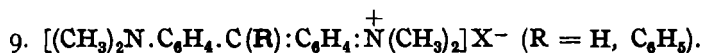


Tafel 2.

- Benzophenon-imin.
 - Benzophenon.
 - Thio-benzophenon,
 - Benzophenon,
- alles in konz. H_2SO_4 .

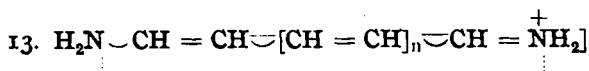
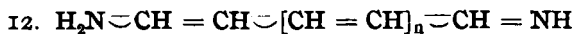
Acetophenons (10, $R = CH_3$), das Salz des *p*-Dimethylamino-benzophenon-anils (11, $R = C_6H_5$) stärker als das des *p*-Dimethylamino-benzaldehyd-anils (11, $R = H$).

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 38, 743 [1925], B. 58, 2559 [1925], 63, 2823 [1930].



Ausschlaggebend für den Grad der Absorption ist aber auch in den Kationen neben der Länge die polare Struktur der konjugierten Systeme; denn auch in den Ionen nimmt die Licht-Absorption der konjugierten Systeme mit dem Polaritätsgrad zu.

Der polare Gegensatz an den Enden konjugierter Systeme ist zurzeit am besten zu erklären durch die Vorstellungen von J. Thiele⁵⁾, nach denen infolge inneren Valenz-Ausgleichs an den Enden eines konjugierten Systems Partialvalenzen polarer Natur auftreten. So wird im folgenden, willkürlich gewählten, konjugierten System einer homöopolaren Verbindung der Formel 12 das N-Atom der Aminogruppe durch Übergang in die höhere Wertigkeitsstufe positive, das N-Atom der C:NH-Gruppe hingegen negative Partialvalenzen besitzen.



Dementsprechend wird auch bei den konjugierten Systemen in Kationen ein derartiger innerer Valenz-Ausgleich eintreten^{5a)}. So wird auch in einem konjugierten System eines Kations der Formel 13 das N-Atom der ungeladenen Aminogruppe durch Übergang in die höhere Wertigkeitsstufe positive, aber gleichzeitig auch das positiv geladene N-Atom, ebenso wie das N-Atom der C:NH-Gruppe in Formel 12, negative Partialvalenzen besitzen⁶⁾; denn da dieses positiv geladene Atom ein Elektron (nämlich an das Anion) abgegeben hat, aber sich gemäß Formel 13 nicht vollständig im 5-wertigen Zustand befindet, so wird es versuchen, einen Teil der (sozusagen zu viel) abgegebenen Ladung zurückzugewinnen, also innerhalb des Ions negative Eigenschaften besitzen.

Danach sollte die bathochrome Wirkung einer positiven Gruppe, die ein Elektron an das Anion abgegeben hat, nicht mit Zunahme ihres positiven Charakters, sondern vielmehr umgekehrt ähnlich den negativen Endatomen konjugierter Systeme in homöopolaren Verbindungen, d. h. den

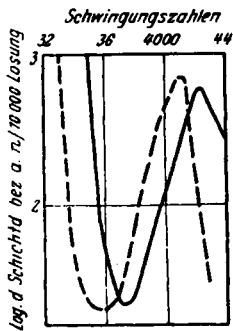
⁵⁾ A. 806, 87 [1899].

^{5a)} s. hierzu die bemerkenswerten Ausführungen von F. Arndt u. L. Lorenz, B. 63, 3121 [1930], über die Konstitution der Dipyriliumsalsze.

⁶⁾ Es sei zur Vermeidung von Verwechslungen besonders hervorgehoben, daß positiv geladene Atome zwar durch ein Plus-Zeichen gekennzeichnet sind, aber innerhalb eines Kations negative Eigenschaften besitzen.

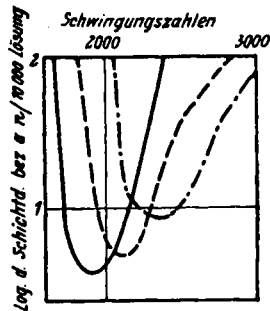
Atomen N, O, S der Gruppen C:N.R, C:O, C:S u. a., mit Zunahme ihres negativen Charakters, also in der Reihe $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2 < \overset{+}{\text{O}}\text{R} < \overset{+}{\text{S}}\text{R}$ sich verstärken. Diese im Gegensatz zu allen bisherigen Erfahrungen und Theorien über die Wirkung der positiven, d. h. der sog. auxochromen Gruppen stehende Folgerung — die Hydroxylgruppe sollte stärker bathochrom sein als die Aminogruppe — konnte tatsächlich bestätigt werden.

So wird die Absorptionsbande vom *p*-Dimethylamino- (14, A = N(CH₃)₂) zum *p*-Methoxy- (14, A = OCH₃) und *p*-Methylmercaptotriphenylmethyl-Salz (14, A = SCH₃) nach Rot verschoben, und zwar liegen die Banden-Maxima dieser Salze nach den quantitativen Messungen von K. Brand⁷⁾ bei den Schwingungszahlen > 2173, 2127 und 1831. Ebenso verstärkt sich nach Tafel 2 die Absorption der Sulfate des Benzophenon-imins (15, A = NH₂), Benzophenons (15, A = OH) und Thio-benzophenons (15, A = SH) in genannter Reihenfolge, und nach Tafel 3



Tafel 3.

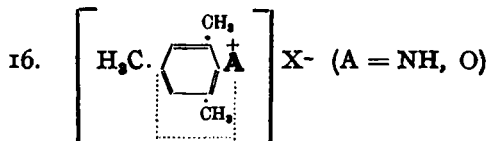
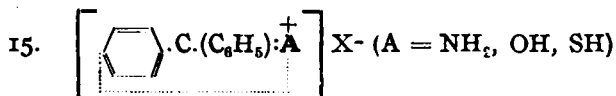
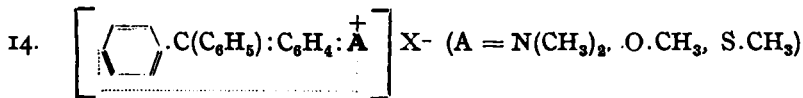
— Kollidin.
 - - - [C₆H₅(CH₂)₃O]ClO₄ nach
 A. Hantzsch
 in konz. H₂SO₄.



Tafel 4.

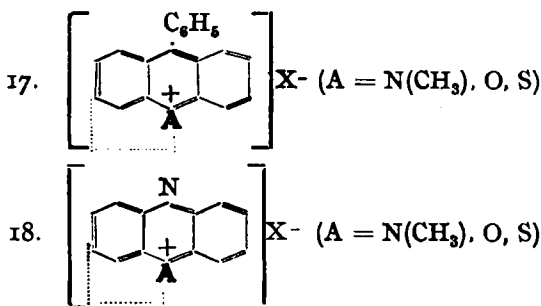
- - - Azobenzol,
 - - - *p*-Oxy-azobenzol,
 beide in konz. H₂SO₄.
 — *p*-Dimethylamino-azobenzol
 in verd. HCl.

absorbiert Kollidiniumsulfat (16, A = NH) schwächer als Trimethylpyryliumsulfat (16, A = O).



⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 109, 1 [1925].

Dementsprechend verstärkt sich nach H. Decker und v. Fellenberg⁸⁾ auch bei komplizierteren Pyridinium-, Pirylium- und Thio-pirylium-Salzen die Farbe in obiger Reihenfolge. So ist beispielsweise 9-Phenyl-acridiniumchlorid (17, A = N.CH₃) gelb, 9-Phenyl-xanthyliumchlorid (17, A = O) orange, 9-Phenyl-thioxanthyliumchlorid (17, A = S) rot. Endlich liegt das Banden-Maximum des gelben Phenazoniumsulfats (18, A = N.CH₃) nach A. Hantzsch⁹⁾ bei ca. 390 m μ , dagegen das des weinroten Azoxoniumsulfats (18, A = O) bzw. blutroten Azthioniumsulfats (18, A = S) nach F. Kehrman¹⁰⁾ bereits bei 530 bzw. 515 m μ .



Aus obigen Beispielen geht also hervor, daß stets bei Vorhandensein einer positiven Gruppe in einem Kation deren bathochrome Wirkung in der Reihe NR₂ < O.R < S.R zunehmend sich verstärkt. Hieraus folgt: Positiv geladene Atome sind die negativen Endatome konjugierter Systeme in Kationen¹¹⁾. In einem Kation gibt bei Vorhandensein einer positiven Gruppe stets diese das Elektron an das Anion ab, was zwar selbstverständlich erscheint, aber bisher von den meisten Forschern nicht berücksichtigt worden ist. Danach sind Theorien, wie die Carbonium¹²⁾- und Chino-carbonium-Theorien¹³⁾ der substituierten

⁸⁾ A. 356, 281 [1907].

⁹⁾ B. 49, 511, [1916].

¹⁰⁾ B. 50, 1668, 1678 [1917]; diese Messungen bedürfen allerdings einer Nachprüfung, da im Widerspruch zu den Erwartungen das Oxoniumsalz stärker absorbiert soll als das Thioniumsalz, zumal F. Kehrman auf die große Schwierigkeit, ein reines Spektrum des Oxoniumsalzes zu erhalten, hinweist.

¹¹⁾ Das ähnliche Verhalten der Gruppen $\overset{+}{\text{C}}:\text{NH}_2$, $\overset{+}{\text{C}}:\text{OH}$, $\overset{+}{\text{C}}:\text{SH}$ u. a. einerseits, der Gruppen C:NH, C:O, C:S andererseits wird bei einer Betrachtung der Elektronen-Formeln leicht verständlich. Beispielsweise besitzen die Gruppen $\text{R}_2\text{C}:\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ und $\text{R}_2\text{C}:\overset{+}{\text{N}}\text{H}$

die ähnlichen Elektronen-Formeln $\text{R}:\overset{+}{\text{C}}::\text{N}:\text{H}$ und $\text{R}:\overset{+}{\text{C}}::\text{N}:\text{H}$, die sich nur dadurch unterscheiden, daß in der C:NH-Gruppe zwei Elektronen nur dem Stickstoff-Atom, in der C:NH₂-Gruppe dagegen gleichzeitig auch einem Wasserstoff-Atom angehören, während die für die Licht-Absorption wesentliche, hier willkürlich angenommene Elektronen-Anordnung der Doppelbindung gleich ist. An anderer Stelle soll dies ausführlicher erörtert werden.

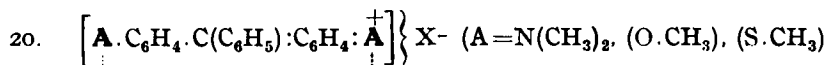
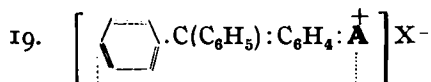
¹²⁾ A. v. Baeyer, B. 38, 569 [1905]; W. Dilthey, B. 53, 261 [1920]; Journ. prakt. Chem. [2] 109, 273 [1925], 118, 321 [1928]; K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] 109, 1 [1925]; W. Madelung, Journ. prakt. Chem. [2] 111, 100 [1925].

¹³⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, A. 370, 142 [1909].

Triphenyl-methyl-Salze und ähnlicher Verbindungen, nach denen Kohlenstoffatome auch bei Vorhandensein positiver Gruppen Sitz der Basizität sein sollen, nicht mehr haltbar.

Im Gegensatz zu den positiv geladenen Gruppen wirkt, ebenso wie in den homöopolaren Verbindungen auch in den Kationen eine weitere, nunmehr ungeladene positive Gruppe erwartungsgemäß in der Reihe $O.R < S.R < NR_2$ zunehmend, und zwar nur dann bathochrom, wenn sie in Konjunktion mit dem die Absorption verursachenden konjugierten System tritt, also wenn sie Endglied dieser Chromophorgruppe ist.

So wird beispielsweise nach den Messungen von K. Brand¹⁴⁾ das Banden-Maximum der durch eine positive Gruppe in Parastellung monosubstituierter Triphenyl-methyl-Salze (19) bei Einführung einer zweiten positiven Gruppe in den zweiten Benzolring (20) für $A = N(CH_3)_2$ sehr stark von S.Z. = > 2173 nach S.Z. = 1613, für $A = S.CH_3$ und $A = O.CH_3$ wesentlich schwächer von S.Z. = 1831 bzw. 2127 nach S.Z. = 1667 bzw. 2000 verschoben.



Desgleichen wandert nach Tafel 4 die Bande vom Salz des Azobenzols (21) zu dem des *p*-Oxy-azobenzols (22, $A = \text{OH}$) und *p*-Dimethylamino-azobenzols (22, $A = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) nach Rot.



Aus dem verschiedenen Verhalten der geladenen positiven Gruppen einerseits, der ungeladenen positiven Gruppen andererseits folgt: Auch die konjugierten Systeme in Kationen sind polar konstituiert. Die zwei Endatome bzw. Endgruppen *meri*-chinoider, konjugiert-chinoider und ähnlicher Systeme sind nicht gleichwertig, wie allgemein angenommen wird¹⁵⁾. Vielmehr besitzen diese verschiedene Funktionen, wenn auch im Einklang mit den bisherigen Ansichten beide Atome bzw. Gruppen für die Absorption wesentlich sind.

Nach W. König¹⁶⁾ sollen die beiden endständigen Gruppen derartiger Systeme deshalb gleiche Funktionen besitzen, weil von ihm dargestellte, symmetrisch gebaute Farbstoffe der allgemeinen Formel $[(R)(R')N.CH.[CH:CH]_n.N(R)(R')]X$, deren endständige Aminogruppen zwar quantitativ gleich, aber entgegengesetzt optisch aktiv sind, keine optische Aktivität zeigen, also die optische Aktivität der beiden Aminogruppen sich gegenseitig genau

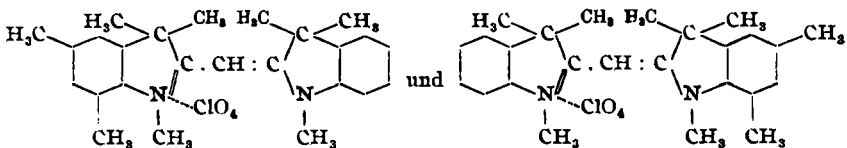
¹⁴⁾ l. c.

¹⁵⁾ A. v. Baeyer, A. **354**, 152 [1907]; R. Willstätter u. J. Piccard, B. **41**, 1465 [1908]; A. Hantzsch, B. **52**, 514 [1919]; W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **112**, 1 [1926]; E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **34**, 538 [1928].

¹⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 615 [1928].

kompensiert. Aber diese Folgerung ist insofern nicht zwingend, weil in der Lösung eines solchen Farbstoffes selbstverständlich gleichviel Moleküle vorhanden sein werden, in denen die linksdrehende und in denen die rechtsdrehende Aminogruppe Sitz der Basizität sein wird. Aus den Feststellungen von W. König ist nur zu folgern, daß, bezogen auf die gesamte Molekülzahl einer Lösung, die beiden Aminogruppen gleichberechtigt sind, während innerhalb jedes einzelnen Moleküls die beiden Aminogruppen sehr wohl verschiedene Funktionen besitzen können, demzufolge diese sehr bemerkenswerten Untersuchungen keinesfalls im Widerspruch zu obigen Feststellungen stehen.

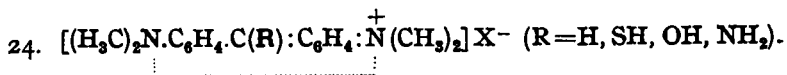
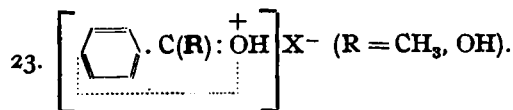
R. Kuhn, A. Winterstein u. G. Balser¹⁷⁾ haben kürzlich die Feststellung gemacht, daß bei der Kondensation von 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat und 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin einerseits, 1.3.3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat und 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-methylen-indolin andererseits nicht gemäß den Formeln:



zwei verschiedene Dimethyl-indoleningelbs, sondern stets dasselbe Gelb entsteht. Diese Erscheinung wollen sie im Sinne W. Königs erklären, wonach die beiden Aminogruppen im Ion gleiche Funktionen besitzen. Aber auch diese Tatsache ist keineswegs eine Stütze einer symmetrischen Formel; denn im Jod-Ion der nach beiden Darstellungs-Methoden entstehenden Verbindungen wird sofort eine Stabilisierung der Elektronen-Anordnung eintreten und so stets dieselbe Verbindung entstehen, wobei prinzipiell eine symmetrische Konfiguration im Sinne der Autoren bzw. W. Königs, aber auch eine asymmetrische Konfiguration im Sinne meiner Ausführungen entstehen kann.

Schließlich sei gezeigt, daß ebenso wie in homöopolaren Verbindungen auch in Kationen positive Gruppen in Verzweigungen konjugierter Systeme, d. h. wenn sie nicht Endglieder der Chromophorgruppe sind und infolgedessen nicht deren Polarität verstärken, auch nicht auf die dieser zugehörige Bande bathochrom wirken. Vielmehr wirken sie in der Reihe $S.R < O.R < NR_2$ zunehmend in direkter Bindung stark, in Bindung an aromatische Substituenten schwach hypsochrom.

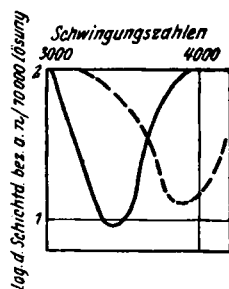
Nach Tafel 5 absorbiert beispielsweise das Sulfat der Benzoesäure (23, $R = OH$) wesentlich schwächer als das des Acetophenons (23, $R = CH_3$).



¹⁷⁾ B. 63, 3176 [1930].

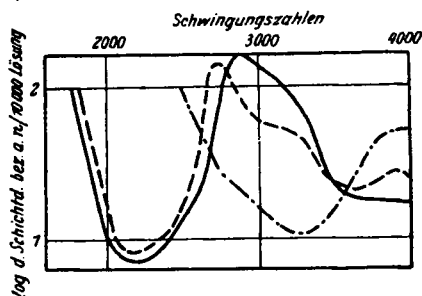
Dementsprechend ist auch das Salz aus *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzhydrol (24, R = H) blau (Max.: ca. 607 m μ), das des *p,p'*-Tetramethyldiamino-thiobenzophenons (24, R = SH) blau, das des *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenons (24, R = OH) tiefgelb (Max.: ca. 490 m μ) und schließlich Auramin (24, R = NH₂) hellgelb (Max. ca. 430 m μ)¹⁸.

Weiterhin wirkt nach A. Hantzsch¹⁹) Einführung einer Methoxygruppe und etwas stärker die einer Dimethylaminogruppe in den dritten unsubstituierten Benzolring des Malachitgrüns (25, R = C₆H₅), also Übergang zum *p*-Methoxy-malachitgrün (25, R = C₆H₄.OCH₃) und Kristallviolett (25, R = C₆H₄.N(CH₃)₂) schwach hypsochrom. Desgleichen absorbiert nach K. Brand²⁰) das *p, p', p''*-Trimethoxy-triphenylmethyl-Ion (S.Z. = 2083) schwächer als das *p, p'*-Dimethoxy-triphenylmethyl-Ion (S.Z. = 2000), das *p, p', p''*-Trimethylmercapto-triphe-



Tafel 5.

- Acetophenon.
 - - - - - Benzoessäure
 in konz. H₂SO₄



Tafel 6.

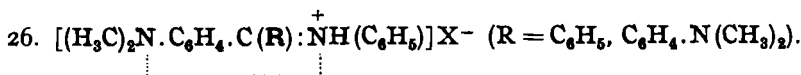
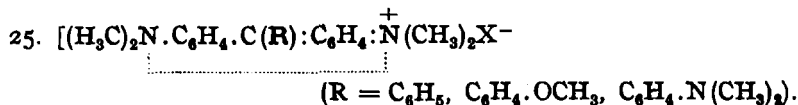
- - - - - Benzophenon-anil in konz. H₂SO₄
 ······ *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil
 — *p,p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-anil,
 beide in Alkohol und Eisessig.

¹⁸) Hierdurch wird auch verständlich, daß das von I. Semper, A. 381, 234 [1911], dargestellte Acetyl-auramin (24, R = NH.CO.CH₃) violettblau (Max.: ca. 585 m μ) ist; denn da bekanntlich Acetylierung die optischen Eigenschaften einer Aminogruppe fast vernichtet, so wird im Acetyl-auramin die hypsochrome Wirkung der Aminogruppe aufgehoben.

¹⁹) B. 52, 514 [1919]. Diese Feststellung, sowie die noch später zu erörternden ähnlichen Erscheinungen bei den Acisalzen haben A. Hantzsch zu seinen bekannten Ausführungen veranlaßt, nach denen für das Auftreten von Farbe stets zwei, aber auch nur zwei Gruppen bzw. Atome von Bedeutung sind. Die Zurückführung der Licht-Absorption auf konjugierte Systeme macht nunmehr diese Feststellung verständlich. Diese Untersuchungen von A. Hantzsch sind im übrigen als Ausgangspunkt einer in den sehr wichtigen Arbeiten von I. Lifschitz, Spektroskopie und Colorimetrie (Bredigs Handbuch, Bd. V, Leipzig 1927), W. König, l. c., und E. Weitz, l. c., hervortretenden Entwicklung der Farbtheorien anzusehen, der sich auch meine, wenn auch in vielen Punkten von den Ansichten obiger Autoren abweichenden Ausführungen anschließen.

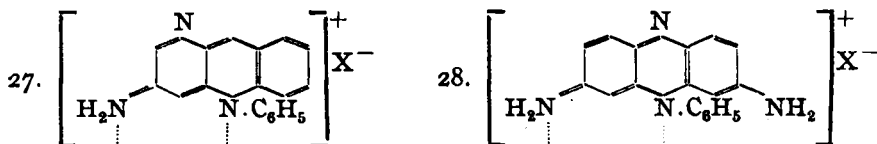
²⁰) l. c.

nylmethyl-Ion (S. Z. 1703) schwächer als das *p, p'*-Dimethylmercaptotriphenylmethyl-Ion (S. Z. = 1667).

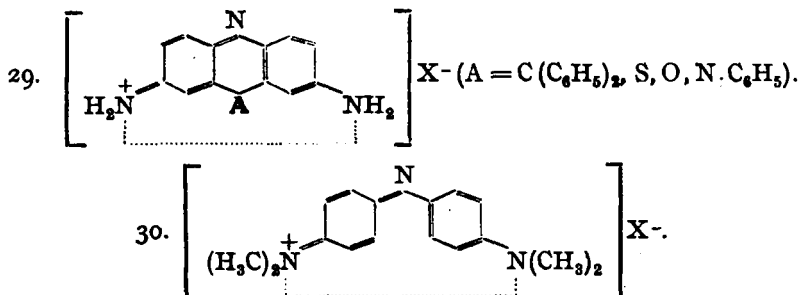


Nach Tafel 6 absorbiert auch Phenyl-auramin (26, $R = C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$) trotz Einführung einer weiteren Dimethylaminogruppe nicht wesentlich anders als das Acetat des *p*-Dimethylamino-benzophenon-anils (26, $R = C_6H_5$)²¹⁾.

Entsprechend ist auch Aposafrafin (27) blaurot, Phenosaframin (28) trotz der neu eingeführten Aminogruppe nur scharlachrot²²⁾.



Endlich ist zwar das ringförmige Derivat des Bindschedler-Grüns von der Formel 29, $A = C(C_6H_5)_2$ blaugrün, also kaum schwächer farbig als Bindschedler-Grün selbst (30), wonach der Ringschluß allein keine wesentliche Farbaufhellung hervorruft, Verbindung 29, $A = S$ aber violett-blau, 29, $A = O$ blauviolett und 29, $A = N \cdot C_6H_5$ sogar scharlachrot²³⁾.



Anschließend möge darauf hingewiesen werden, daß vom Standpunkt der klassischen Struktur-Chemie durch obige Ergebnisse die chinoiden bzw. chinoliden Theorien farbiger Oniumsalze bestätigt werden; denn ebenso wie

²¹⁾ s. a. A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 63, 1760 [1930].

²²⁾ Wie in der 1. Mitteilung, l. c. S. 3169, gezeigt, verhalten sich auch ihre Anhydrobasen völlig analog; denn *p, p'*-Tetramethyldiamino-benzophenon-anil absorbiert trotz der neu eingeführten Aminogruppe nicht wesentlich anders als *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil.

²³⁾ F. Kehrmann, A. 414, 148 [1918]. Über das analoge Verhalten der Anhydrobasen siehe auch 1. Mitteilung, l. c. S. 3169.

²⁴⁾ F. Kehrmann, H. Goldstein, P. Tschudi, Helv. chim. Acta 2, 379 [1919].

man homöopolaren Verbindungen, wie beispielsweise *p, p'*-Tetramethyldiaminofuchson und *p*-Nitroso-dimethylanilin die Struktur-Formeln $(R_2N.C_6H_4)_2C:C_6H_4:O$ und $O:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ zuschreibt, sind danach auch den Ionen heteropolarer Verbindungen, wie Fuchsin und *p*-Nitroso-dimethylanilin-Hydrochlorid, entsprechend die chinoiden Formeln $[(H_2N.C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH_2]X$ und $[HO.N:C_6H_4:N(CH_3)_2]X$ zu geben. In Übereinstimmung hiermit ist bisher kein farbiges aromatisches Oniumsals bekannt, das nicht chinoid bzw. chinolid formuliert werden kann, und umgekehrt bilden Verbindungen, die nicht dementsprechend formuliert werden können, auch keine farbigen Salze. So existieren weder *m*-Malachitgrün und *m*-Krystallviolett²⁵⁾, noch Farbsalze aus α - und γ -Pyridyl-diphenyl-carbinol²⁶⁾, und, wie kürzlich gezeigt, bilden *m*-Amino-azobenzol²⁷⁾ und Benzol-azopyridin²⁸⁾ keine violetten Salze wie *p*-Amino-azobenzol, sondern gelbe Ammoniums Salze der Konstitution $C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_3.X$ (*m*) und $C_6H_5.N:N.C_5H_4N, HX$.

Doch ist die Licht-Absorption nicht auf den chinoiden Zustand des einen Benzolrings, sondern vielmehr auf das hierdurch entwickelte konjugierte System zurückzuführen. Infolgedessen ist auch der aromatische Charakter, d. h. das Vorhandensein eines chinoiden Benzolringes, für das Auftreten der Licht-Absorption nicht nötig²⁹⁾, vielmehr kann dieser durch aliphatische Äthylen- oder auch Acetylen-Gruppen ersetzt werden, die nur die Ausbildung eines konjugierten Systems ermöglichen müssen. Danach ist aus der Existenz nicht-aromatischer farbiger Salze, z. B. der Salze der Zinckeschen Anile $[R.HN.[CH:CH]_n.CH:NH.R]X$, nicht die Unrichtigkeit der chinoiden Formeln aromatischer Oniums Salze zu folgern, wie dies von verschiedenen Seiten geschehen ist³⁰⁾.

Schließlich sei hervorgehoben, daß die verbreitete Ansicht, die Farbe des Chinons und die der chinoiden Salze besitze ähnliche Ursache, nicht aufrecht zu erhalten ist; denn in den Salzen ruft das sich bildende konjugierte System, also ein K-Chromophor, die Farbe hervor, während das Chinon, ähnlich dem gelblich-grünen Phoron und gelben Fluorenon, seine gelbe Farbe der Carbonylgruppe, also einem R-Chromophor, verdankt, wie aus der sehr geringen Persistenz seiner Farbbande, ihrer Indifferenz gegen positive Gruppen und vor allem ihrer Ultraviolett-Verschieblichkeit³¹⁾ beim Solvatochromie-Effekt hervorgeht.

Endlich seien noch einige Bemerkungen gemacht über die

Konkurrenz von Chromophorgruppen innerhalb einer Verbindung.

Nach J. Thiele (l. c.) sollen in verzweigten bzw. gekreuzt konjugierten Systemen bei Anlagerungs-Reaktionen die verschiedenen Systeme miteinander

²⁵⁾ A. v. Baeyer, A. **354**, 152 [1907]; s. a. F. Kehrman, Helv. chim. Acta **10**, 675 [1927].

²⁶⁾ A. E. Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **75**, 526 [1907]; B. **61**, 547 [1928].

²⁷⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1760 [1930].

²⁸⁾ A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. **63**, 1775 [1930].

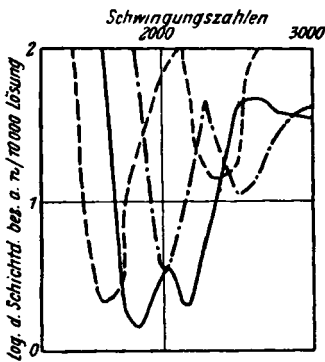
²⁹⁾ s. hierzu auch I. Lifschitz u. G. Girbes, B. **61**, 1463 [1928]; W. König, l. c.

³⁰⁾ K. Heß u. W. Weltzien, B. **54**, 2511 [1921]; P. Pfeiffer, H. Rheinboldt u. J. Wolf, A. **441**, 265 [1925].

³¹⁾ L. Light, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 414 [1926]; G. Scheibe, B. **59**, 2617 [1926].

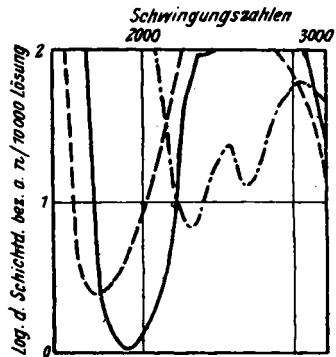
konkurrieren und je nach den äußeren Bedingungen das eine oder das andere System in Reaktion treten. Dementsprechend wird, nachdem als Ursache der Licht-Absorption das Vorhandensein konjugierter Systeme erkannt ist, jedes in einer Verbindung vorhandene konjugierte System eine Absorptionsbande hervorrufen. Das Spektrum einer Verbindung ist danach als die Resultante der Absorptionsbanden verschiedener Chromophorgruppen anzusehen, wobei allerdings die meisten eine untergeordnete Rolle spielen dürften. Das Auftreten isolierter Banden wird durch einzelne besonders begünstigte Systeme hervorgerufen, denen unser Interesse gilt. Besitzt eine Verbindung zwei oder mehrere begünstigte Systeme, so sollte dies unter Umständen durch das Auftreten mehrerer isolierter Banden in Erscheinung treten.

Besonders deutlich ist dies an den *p, p'*-disubstituierten Triphenylmethyl-Salzen zu erkennen; denn nach Tafel 7 zeigten die Spektren des



Tafel 7.

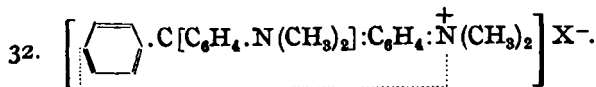
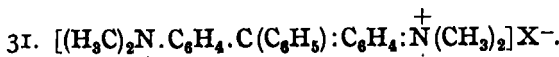
- Malachitgrün nach A. Hantzsch.
- Di-biphenyl-monophenyl-carbinol in Eisessig-H₂SO₄.
- Benzaurin in Chloroform-HCl



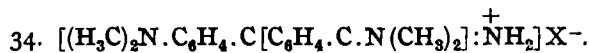
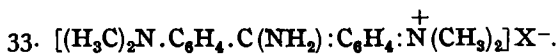
Tafel 8.

- Krystallviolett nach A. Hantzsch.
- Tri-biphenyl-carbinol in Eisessig-H₂SO₄
- Auramin in Alkohol.

Malachitgrüns, des *p, p'*-Dioxy- und *p, p'*-Diphenyl-triphenylmethyl-Salzes, nach K. Brand (l. c.) auch das Spektrum des *p, p'*-Dimethyldimercapto-triphenylmethyl-Salzes zwei Banden im sichtbaren Spektralgebiet. Diese Erscheinung ist unzweifelhaft auf das Vorhandensein zweier verschiedener konjugierter Systeme (K-Chromophore) zurückzuführen, z. B. beim Malachitgrün der Systeme 31 und 32. Dementsprechend zeigen auch trisubstituierte Triphenylmethyl-Salze, wie das Krystallviolett und die *p, p', p''*-Triphenyl-triphenylmethyl-Salze, die nur ein konjugiertes System enthalten, nach Tafel 8 nur eine Bande.



Ganz ähnlich sind auch die nach Tafel 8 im Spektrum des Auramins auftretenden zwei Banden den zwei verschiedenen Systemen 33 und 34 zuzusprechen.



Wie bereits W. König (l. c.) angenommen hat, dürften diese verschiedenen Systeme im allgemeinen nicht in demselben Molekül ausgebildet sein, sondern vielmehr in verschiedenen isomeren Molekülen, deren Atomkonstitution zwar dieselbe, deren Elektronen-Anordnung hingegen verschieden ist. Dementsprechend werden auch die R- und K-Banden einer homöopolaren Verbindung ihr Auftreten verschiedenen Molekülen verdanken, also Gleichgewichte zwischen radikal-artigen Molekülen mit Partialvalenzen an einer Doppelbindung und gesättigteren Molekülen mit Partialvalenzen an den Enden des konjugierten Systems vorhanden sein, beispielsweise beim *p*-Nitroso-dimethylanilin gemäß Formel 35 und 36.



Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit der schon längst bekannten Tatsache, daß, im scheinbaren Gegensatz zur Theorie J. Thieles, konjugierte Systeme nicht immer an ihren Enden, sondern auch in 1.2-Stellung, also an einer Doppelbindung, addieren können. Danach werden je nach den äußeren Bedingungen diejenigen Moleküle in Reaktion treten, in denen der R-Chromophor oder der K-Chromophor ausgebildet ist.

Ganz entsprechend werden aber auch Verbindungen wie Äthylen, Aceton, Azomethan, die keine konjugierten Systeme enthalten, nicht nur in ihrer Radikalform $CH_2 \cdot CH_2$, $(CH_3)_2C \cdot O$, $CH_3 \cdot N \cdot N \cdot CH_3$, sondern auch in gesättigteren, nicht bzw. bei Wellenlängen kleiner als 200 $m\mu$ absorbierenden Formen wie $CH_2 : CH_2$, $(CH_3)_2C : O$, $H_3C \cdot N : N \cdot CH_3$ auftreten.

Auf das Vorhandensein derartiger Gleichgewichte³²⁾ zwischen geringen Mengen Radikal-Form und gesättigten Molekülen dürfte die geringe Persistenz der R-Banden zurückzuführen sein. Alsdann sollte die Persistenz einer R-Bande bei wechselnder Substitution des R-Chromophors zunehmen, je gesättigter der Chromophor ist; denn hierdurch sollte ebenso wie die Stabilität freier Radikale auch die der Radikalformen der Doppelbindungen erhöht werden und infolgedessen deren Menge zunehmen. Dies ist auch der Fall. Wie in der 1. Mitteilung ausgeführt, nimmt der Sättigungsgrad der R-Chromophore, sowohl der ungesättigten Atome freier Radikale als auch der Doppelbindungsgruppen, bei der Substitution durch Kohlenwasserstoffreste in der Reihe Alkyl < Phenyl < Biphenyl < Triphenyl-methyl, bei der Substitution durch positive Gruppen von der Hy-

³²⁾ Derartige Gleichgewichte sind bereits u. a. von H. Wieland, B. 53, 1318 [1920], 55, 1804 [1922], für die Chinone und Chinon-imine, von St. Goldschmidt u. F. Christmann, A. 442, 246 [1925], für die Nitroverbindungen, neuerdings von E. Bergmann u. L. Engel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 135 [1930], und G. Wittig u. W. Wiemer, A. 488, 144 [1930], vor allem für die Äthylen-Bindung angenommen worden.

droxylgruppe zur Aminogruppe zu, wobei im ersteren Fall eine bathochrome, im letzteren Fall eine mehr oder weniger starke hypsochrome Verschiebung der R-Bande eintritt. Demgegenüber nimmt in beiden Fällen, unabhängig von der Richtung der Wellenlängen-Verschiebung, die Persistenz der Bande zu.

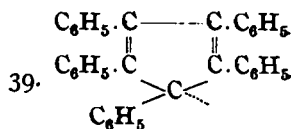
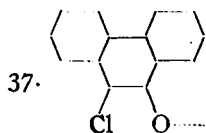
Beispielsweise ist die Persistenz der R-Bande des Benzol-azo-methans bzw. Benzol-azo-biphenyls größer als die des Azomethans bzw. Azobenzols (1. Mittel., l. c., Tafel 4), die des Thio-benzamids größer als die des Thio-acetamids (l. c., Tafel 5), die des Benzophenons bzw. Diphenyl-äthylens größer als die des Acetons bzw. Trimethyl-äthylens (l. c., Tafel 6), die des β -Benzpinakolins größer als die des Benzophenons und Acetophenons (l. c., Tafel 7). Dementsprechend ist weiterhin die Persistenz der R-Bande des p, p' -Tetramethyldiamino-thiobenzophenons wesentlich größer als die des tiefer farbigen Thio-benzophenons (l. c., Tafel 9), die des p -Methoxy-azobenzols größer als die des Azobenzols (l. c., Tafel 9), die des Anisils bzw. p -Methoxy-benzophenons größer als die des Benzils bzw. Benzophenons (l. c., Tafel 10) und endlich die der Essigsäure größer als die des Acetons (l. c., Tafel 8)³³⁾.

Hieraus folgt gleichzeitig, daß die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungsgruppen nicht, wie verschiedentlich angenommen wird, von ihrer Neigung zur Aufspaltung, sondern vielmehr von dem Sättigungsgrad ihrer bereits aufgespaltenen radikal-artigen Moleküle abhängt; denn im Gegensatz zu der ersteren Annahme ist die Reaktionsfähigkeit umso geringer, je mehr Moleküle aufgespalten sind, also sich in ihrer Radikalform befinden, d. h. je größer die Persistenz der R-Bande ist. Diese Feststellung gibt, wie hier kurz ausgeführt sei, auch die Erklärung für die merkwürdige Tatsache, daß Anlagerung an eine Acetylen- oder Äthylen-Bindung nicht nur in *cis*-Stellung, sondern, in Widerspruch zu allen Modell-Betrachtungen, auch in *trans*-Stellung erfolgen kann; denn danach erfolgt Anlagerung nicht an den keine freie Drehbarkeit besitzenden gesättigten Bindungen, sondern vielmehr an den freie Drehbarkeit besitzenden, bereits aufgespaltenen Radikal-Molekülen, wobei sich in Übereinstimmung mit den bekannten Untersuchungen von E. Ott je nach den energetischen Verhältnissen das eine oder das andere Additionsprodukt ausbilden kann.

War obige Folgerung, daß die geringe Persistenz der R-Banden auf das Vorhandensein von nur geringen Mengen von Radikalform einer Verbindung zurückzuführen ist, richtig, so sollte die relativ geringe Persistenz keine spezifische Eigenschaft der R-Banden sein; vielmehr sollten vollkommen monomolekular gelöste freie Radikale bereits die Persistenz

³³⁾ Bemerkenswerterweise tritt annähernd mit der Dielektrizitätskonstante (Dipol) des Lösungsmittels gleichzeitig mit der Ultraviolett-Verschiebung der R-Banden eine Persistenz-Verstärkung derselben, also eine Sättigung (Stabilisierung) der Radikal-Form, ein. Dies ist von G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], 59, 2617 [1926], an den R-Banden des Phorons, Mesityloxyds und p -Chinons, von mir (1. Mittel., l. c.) am p, p' -Tetramethyldiamino-thiobenzophenon, von H. Schwedler, Dissertat., Leipzig 1927, am Thio-acetamid festgestellt worden. Hierdurch wird die in der 1. Mitteilung gegebene Deutung der Ultraviolett-Verschiebung der R-Banden, nach der diese Erscheinung auf eine Sättigung des R-Chromophors infolge der Solvat-Bildung zurückzuführen ist, erneut gestützt.

von K-Banden besitzen. Dies wird auch bestätigt durch die optischen Untersuchungen von St. Goldschmidt und F. Graef³⁴⁾, sowie von K. Ziegler und L. Ewald³⁵⁾; denn nach ihnen ist bei den in Chloroform völlig monomolekular gelösten Radikalen Chlor-phenanthroxyl (37), α , α -Diphenyl- β -[trinitro-2.4.6-phenyl]-hydrazil (38) und 1.2.3.4.5-Pentaphenylcyclopentadienyl* (5) (39) $\lg \epsilon = 4$, 3.81 und 3.8, welche Werte bereits bei K-Banden auftreten. Im Widerspruch hierzu steht aber der von K. Ziegler und L. Ewald allerdings nur extrapolierte Extinktionskoeffizient der Bande des Triphenyl-methyls von 656 ($\lg \epsilon = 2.82$), was noch der Aufklärung bedarf.



Die Menge der Radikalform, d. h. die Lage des Gleichgewichtes zwischen Radikalform und gesättigteren Molekülen, kann nach Ooigem wenigstens annähernd geschätzt werden. Nimmt man an, daß bei völliger Aufspaltung einer Verbindung in ihre Radikalform der Extinktionskoeffizient der R-Bande = 10000 ($\log \epsilon = 4$) ist, so wird beispielsweise bei Trimethyläthylen, Aceton, Keten und Thio-benzophenon auf Grund ihrer Extinktionskoeffizienten 0.06, 17, 14.5 und 66.1 ein Gehalt von $100 \times 0.06/10000$, 17/100, 14.5/100 und 66.1/100 bzw. 0.0006, 0.17, 0.145 und 0.661% Radikalform vorhanden sein, wonach also im allgemeinen erwartungsgemäß die Menge derselben sehr gering ist³⁶⁾.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung unterscheidet F. Arndt³⁷⁾ zwischen einem Tautomerie-Gleichgewicht, bei welchem die Bindung der Atome in beiden tautomeren Verbindungen, z. B. bei Keto-Enol-Tautomeren die Bindung eines Wasserstoffatoms, verschieden ist, und einer sogenannten Zwischenstufe, die stets dann angenommen werden soll, wenn beide Formeln die gleiche gegenseitige Lage aller Atomkerne aufweisen und sich nur durch „Bindungen“ und „Ladungen“, d. h. ihre Elektronen-Verteilung, unterscheiden. Diese Bezeichnung soll ausdrücken, daß alsdann kein Gleichgewicht zweier verschiedener individueller Formen, sondern vielmehr nur eine einzige Form vorliegt, die eine zwischen den beiden Formen liegende Elektronen-Anordnung besitzt. Diese Annahme ist aber wesentlich einzuschränken.

Die Bezeichnung „Zwischenstufe“ ist tatsächlich gültig für alle konjugierten Systeme, also auch für die als Ausgangspunkt der Betrachtung F. Arndts anzusehenden Pyrone u. a. Diese werden weder eine betain-artige, noch eine normale offene Formel besitzen, sondern vielmehr eine Zwischenstufe zwischen diesen zwei Formen bilden, wie dies bereits in der durch meine optischen Untersuchungen erneut bestätigten Theorie der konjugierten Systeme von J. Thiele zum Ausdruck kommt. Völlig verschieden hiervon ist aber beispielsweise das oben untersuchte Gleichgewicht zwischen Radikalform und gesättigteren Molekülen einer Verbindung, was nach H. Wieland (l. c.) als „Valenz-Tautomerie“, aber auch als „Elektronen-Tautomerie“ bezeichnet werden kann. Für derartige zwei verschiedene Formen einer Verbindung darf, trotzdem auch sie sich im wesentlichen nur durch ihre Elektronen-Anordnung unterscheiden, im Gegensatz zur Annahme F. Arndts eine „Zwischenstufe“ nicht angenommen werden.

³⁴⁾ B. 61, 1858 [1928].

³⁵⁾ A. 478, 163 [1929].

³⁶⁾ s. hierzu die Ausführungen von G. Wittig u. W. Wiemer, l. c.

³⁷⁾ B. 63, 2963 [1930].

Diese sind vielmehr ebenso zwei optisch und chemisch wesentlich verschiedene Individuen wie beispielsweise Triphenyl-methyl und Hexaphenyl-äthan. Während bei konjugierten Systemen der „Schwerpunkt“ jedes Elektrons in jedem Molekül derselbe ist, ist er in diesem Falle in beiden Molekülarten verschieden. Auch wird hierbei wahrscheinlich die Atomlagerung quantitativ etwas verschieden sein. Danach ist also zu unterscheiden eine Elektronen-Tautomerie z. B. zwischen Radikalform und gesättigterem Molekül einer Verbindung einerseits und eine in jedem konjugierten System sich ausbildende „Zwischenstufe“ bzw. ein innerer Valenz-Ausgleich im Sinne von J. Thiele andererseits.

2. Beziehungen zwischen den Chromophoren homöopolarer Verbindungen und der Kationen.

Von größerem Interesse sind die Absorptions-Änderungen bei der Anlagerung von Säure-Molekülen an homöopolare Verbindungen. Hierbei entstehen nicht, wie früher von D. Vorländer³⁸⁾ und P. Pfeiffer³⁹⁾ angenommen wurde, Molekülverbindungen, sondern stets wirkliche Salze, wie sich aus der optischen Ähnlichkeit solcher Säure-Additionsprodukte mit entsprechend konstituierten alkylierten Salzen ergibt. So sind Krystallviolett und Fuchsin, die *p, p', p''*-Trimethoxy- und *p, p', p''*-Trioxy-triphenylmethyl-Salze und nach F. Straus⁴⁰⁾ die Salze der Ketone $[R_2C:OH]X$ und der Keton-acetale $[R_2C:OCH_3]X$ optisch sehr ähnlich⁴¹⁾.

Zuerst seien die K-Chromophore untersucht: Die Wirkung der Säure-Anlagerung (richtiger der Anlagerung eines Wasserstoffatoms unter gleichzeitiger Abgabe eines Elektrons) beruht insofern im wesentlichen auf einer Änderung des Polaritätsgrades des vorhanden gewesenen konjugierten Systems, als sie nur dessen negatives Endatom verändert. Aus den Gruppen C:NH, C:O, C:S u. a. entstehen die Gruppen $C:\overset{+}{N}H_2$, $C:\overset{+}{O}H$, $C:\overset{+}{S}H$, d. h. die negativen Endatome N, O, S gehen in die negativen Endatome $\overset{+}{N}$, $\overset{+}{O}$, $\overset{+}{S}$ über (s. Formel 1-4 bzw. 1a-4a auf S. 478).

Eine Untersuchung ihrer gegenseitigen Beziehungen hat ergeben, daß positiv geladene Atome stärker bathochrom wirken, also negativer sind, als die entsprechenden ungeladenen Atome; denn die K-Banden der konjugierten Systeme homöopolarer Verbindungen werden bei der Anlagerung eines Wasserstoffatoms unter Abgabe eines Elektrons stets nach Rot verschoben, wenn das negative Endatom des konjugierten Systems der homöopolaren Verbindung im entstehenden Ion positiv geladen ist, also auch in diesem negatives Endatom bleibt. So sind nach Tafel 9 die K-Banden des Benzophenon-imins (1), Benzophenons (1) und Thio-benzophenons (1), nach Tafel 10 die K-Banden des Azobenzols (2), *p*-Nitro-toluols (3) und Fuchsons (4) in ihren Salzen bzw. deren Kationen (1a-4a) nach Rot verschoben, wobei auf Grund der Absorption der drei

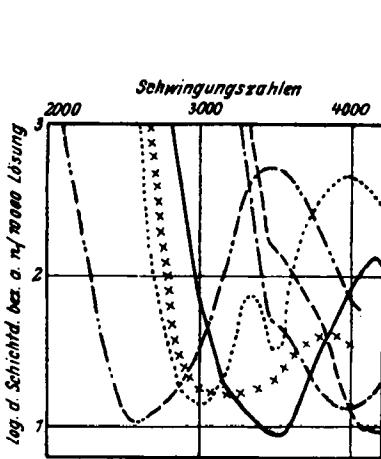
³⁸⁾ B. 36, 1470 [1903], 37, 1644 [1904], 56, 1229 [1923].

³⁹⁾ Organische Molekülverbindungen [1922].

⁴⁰⁾ A. 415, 232 [1918], 445, 92 [1925], 458, 256 [1927].

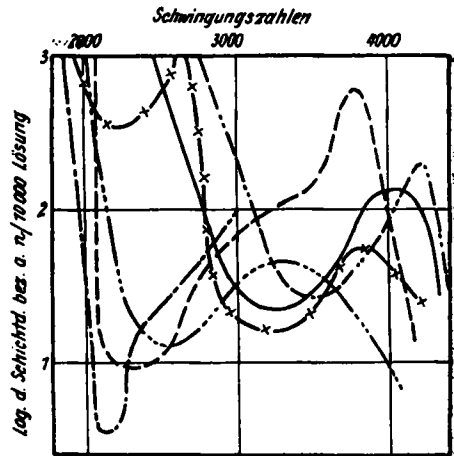
⁴¹⁾ s. hierzu auch die Ausführungen von A. Hantzsch u. A. Burawoy, B. 63, 1760

Benzophenon-Abkömmlinge (I) und ihrer Salze (Ia) der negative Charakter in der Reihe der negativen Endatome $N < O < \overset{+}{N} < S < \overset{+}{O} < \overset{+}{S}$ zunimmt.



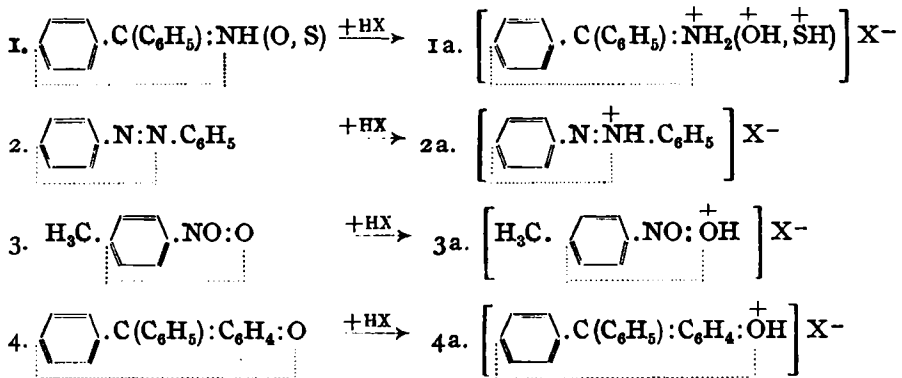
Tafel 9.

Benzophenon-imin
 - - - in CHCl_3
 ——— in konz. H_2SO_4
 Benzophenon
 - · - · in Methylalkohol
 · · · · in konz. H_2SO_4
 Thio-benzophenon
 × × × in Äther
 - - - · in konz. H_2SO_4



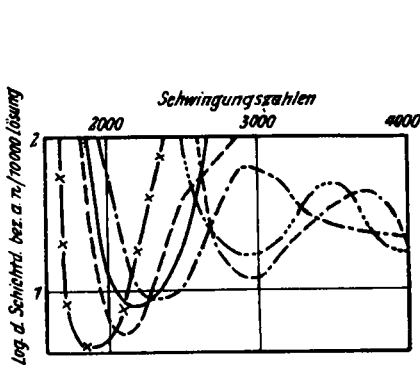
Tafel 10.

Azobenzol
 - × - × in Äther
 - - - in konz. H_2SO_4
 p-Nitro-toluol
 - · - · in Äther
 ——— in konz. H_2SO_4
 Fuchson
 - · · · in Alkohol, nach A. Hantzsch
 - - - · in konz. H_2SO_4



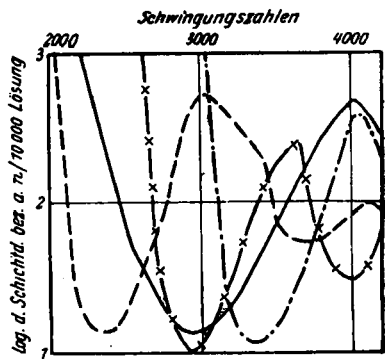
Auch die Säure-Anlagerung an konjugierte Systeme der allgemeinen Form $(\text{R}, \text{S}, \text{R}, \text{O})\text{R}_2\text{N} \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_n \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{R}$ wirkt stets bathochrom, da in dem entstehenden Ion $[(\text{R}, \text{S}, \text{R}, \text{O})\text{R}_2\text{N} \cdot [\text{CH} : \text{CH}]_n \cdot \text{CH} : \overset{+}{\text{N}}(\text{R})\text{H}] \text{X}^-$ stets das Stickstoffatom der sich bildenden Aminogruppe, da dem konjugierten System keine positivere Gruppe angehört, positiv geladen sein und in-

folgedessen negatives Endatom bleiben wird⁴²⁾. Beispielsweise absorbieren nach Tafel 11 die Salze des *p*-Oxy-azobenzols (5a), *p*-Di-



Tafel 11.

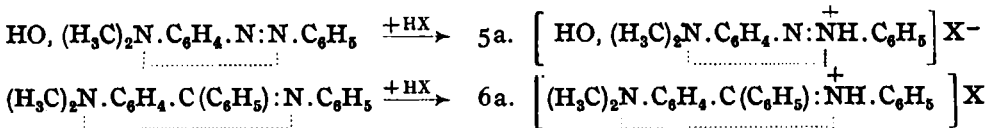
- — — *p*-Oxy-azobenzol
- — — in Alkohol
- — — in konz. H₂SO₄
- · — · *p*-Dimethylamino-azobenzol
- · — · in Alkohol
- x — x in 2-n. HCl
- ... — *p*-Dimethylamino-benzophenon-anil
- ... — in Methylalkohol
- — — in Alkohol und Eisessig



Tafel 12.

- — — *p*-Nitroso-dimethylanilin
- — — in Alkohol
- — — in 2-n. HCl
- · — · Keto-Thio-4-dimethyl-2.6-pyron
- x — x in Alkohol (gelb)
- · — · in konz. H₂SO₄ (farblos), nach A.Hantzsch, B. 52, 1585 [1919]

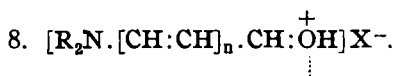
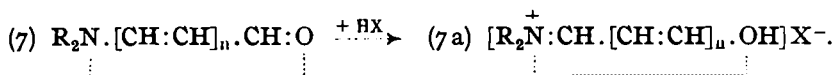
methylamino-azobenzols (5a) und *p*-Dimethylamino-benzophenon-anils (6a) stärker als ihre Anhydrobasen (5, 6).



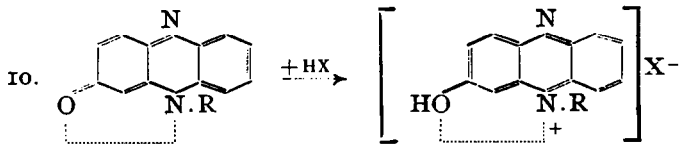
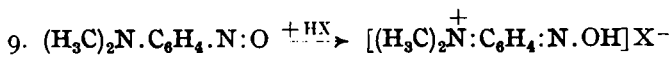
Demgegenüber wirkt Säure-Anlagerung bemerkenswerterweise stets hypsochrom, wenn dem anlagernden konjugierten System bereits eine positivere Gruppe angehört als die durch die Wasserstoffatom-Anlagerung an das negative Endatom entstehende positive Gruppe; denn alsdann wird diese positivere Gruppe positiv geladen sein, also eine Vertauschung des negativen und positiven Endatoms des konjugierten Systems eintreten, die wiederum, wie nun gezeigt sei, eine Polaritäts-Schwächung desselben und infolgedessen einen hypsochromen Effekt hervorrufen wird.

⁴²⁾ Gehören einem konjugierten System zwei gleiche positive Gruppen, hier zwei Aminogruppen an, so ist im allgemeinen nicht zu entscheiden, welche der beiden Gruppen positiv geladen ist. So kann beispielsweise das Salz des *p*-Dimethylamino-azobenzols nicht nur die Formel (5a), sondern auch die Formel $[\text{C}_6\text{H}_5\text{:NH.N:C}_6\text{H}_4\text{:NR}_2] \text{X}^-$ besitzen. Doch dürfte der Polaritätsgrad der beiden Systeme nicht wesentlich verschieden sein.

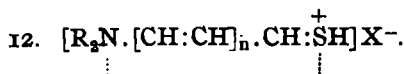
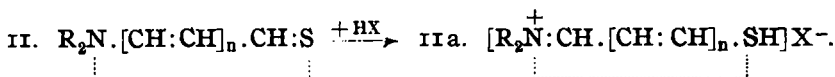
Bei der Säure-Anlagerung an ein konjugiertes System der allgemeinen Form (7) wird sich nicht ein System (8), sondern das System (7a) bilden, also nicht das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe, sondern das Stickstoffatom der positiveren Aminogruppe positiv geladen sein. Dieses System ist sicher schwächer polar als das System (8), da an Stelle der positiven Aminogruppe die schwächer positive Hydroxylgruppe, an Stelle des negativen Endatoms $\overset{+}{\text{O}}$ das schwächer negative Endatom $\overset{+}{\text{N}}$ steht.



Weiterhin zeigt ein Vergleich der Systeme (7) und (7a), daß in letzterem an Stelle des negativen Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe zwar das stärker negative Endatom $\overset{+}{\text{N}}$, an Stelle der positiven Aminogruppe aber die schwächer positive Hydroxylgruppe tritt. Da nicht zu entscheiden ist, welcher Effekt überwiegt, so war hierbei ein hypsochromer Effekt möglich. Ein solcher tritt tatsächlich stets ein. Nach Tafel 12 wird beispielsweise die K-Bande des *p*-Nitroso-dimethylanilins (9) bei der Säure-Anlagerung nach Ultraviolett verschoben. Und nach F. Kehrman⁴³⁾ wirkt Säure-Anlagerung an Aposafrafin (10) und ähnliche Verbindungen farbaufhellend.

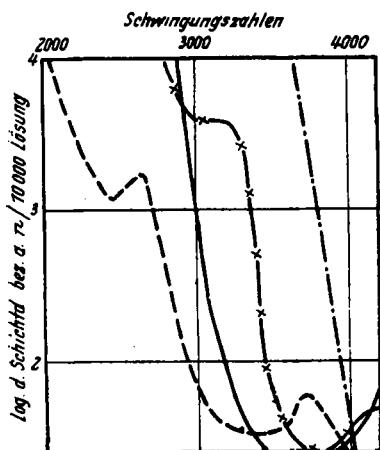


Ähnlich wird auch aus einem konjugierten System der allgemeinen Form (11) bei der Säure-Anlagerung nicht ein System (12), sondern ein System (11a) entstehen, also nicht das Schwefelatom der SH-Gruppe, sondern das Stickstoffatom der positiveren Aminogruppe positiv geladen sein. Dieses System ist aber bestimmt schwächer polar als die Systeme (11) und (12); denn in ihm stehen an Stelle der negativen Endatome S bzw. $\overset{+}{\text{S}}$ das schwächer negative Endatom $\overset{+}{\text{N}}$, an Stelle der positiven Aminogruppe die schwächer positive (und im allgemeinen, trotz ihres anomalen Verhaltens, auch schwächer bathochrom wirkende) SH-Gruppe.



⁴³⁾ 1. c.

Danach sollte die Säure-Anlagerung stets hypsochrom wirken. Erwartungsgemäß sind auch nach Tafel 13 beispielsweise die K-Banden der



Tafel 13.

Thio-acetamid

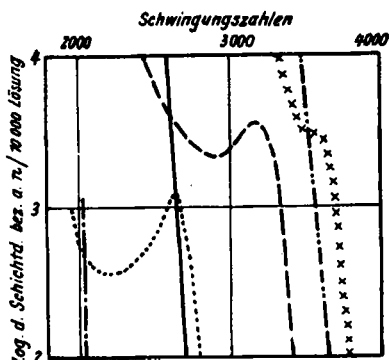
×-×- in Alkohol

-.-. in konz. H₂SO₄

Thio-benzamid

— in Alkohol

— in konz. H₂SO₄



Tafel 14.

Dimethyl-pyron

× × × in Alkohol

-.-. in konz. H₂SO₄, nach
A. Hantzsch, B. 52, 1535 [1919]

Phoron

— in Alkohol

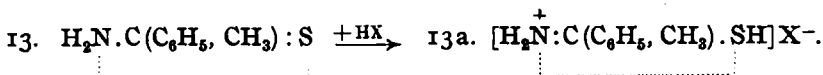
— in konz. H₂SO₄, nach
A. Hantzsch, B. 55, 953 [1922]

Azobenzol

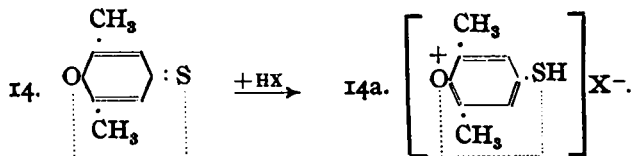
..... in Alkohol

-.-. in konz. H₂SO₄

Salze des Thio-benzamids (13a) und Thio-acetamids (13a) gegenüber den K-Banden ihrer Basen (13) nach Ultraviolett verschoben.



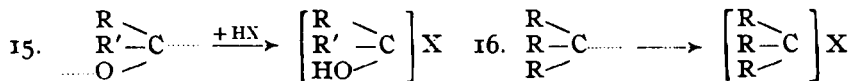
Endlich absorbiert nach Tafel 12 auch das Salz des Keto-Thio-4-dimethyl-2.6-pyrons bzw. dessen Kation (14a) schwächer als seine Base (14), was ebenfalls auf einen Wechsel des negativen Endatoms zurückzuführen ist, da nicht die SH-Gruppe, sondern die stärker positive Hydroxylgruppe positiv geladen sein wird. Allerdings wäre hier nicht von vornherein ein hypsochromer Effekt zu erwarten, wie eine leicht auszuführende Überlegung wie oben ergibt.



Durch obige Ergebnisse wird erneut bestätigt, daß die K-Banden-Absorption mit dem Polaritätsgrad des polar konstituierten konjugierten Systems (K-Chromophors) zunimmt, und daß in einem Kation stets das positivste Atom Träger der positiven Ladung ist.

Besonders bemerkenswert ist nun, daß bei der Anlagerung von Säure-Molekülen an R-Chromophore die diesen zugehörigen R-Banden verschwinden und infolgedessen in den Spektren von Kationen keine R-Banden auftreten. Dies ist an den Spektren des Thio-acetamids⁴⁴⁾ und Thio-benzamids⁴⁴⁾ und ihrer Salze in Tafel 13, des Dimethylpyrons, Phorons und Azobenzols und ihrer Salze in Tafel 14 zu erkennen. Ebenso ist auch die die blaue Farbe des Thio-benzophenons und die grüne des *p*-Nitroso-dimethylanilins⁴⁴⁾ verursachende R-Bande in den Spektren der hellgelben Salze nicht mehr vorhanden.

Da weiterhin Anlagerung von Säure-Molekülen an R-Chromophore (15) dem Übergang eines freien Radikals zum entsprechenden Ion (16) entspricht, so zeigt beispielsweise das Spektrum des Triphenyl-methyls eine R-Bande mit dem Maximum bei S. Z. = ca. 1940⁴⁵⁾, das des Triphenyl-methyl-Ions dagegen nur eine K-Bande mit dem Maximum bei S. Z. = ca. 2350⁴⁶⁾.



Diese Erscheinung ist überraschend, weil, wie oben gezeigt, die Wirkung der Säure-Anlagerung im allgemeinen auf einer Verstärkung des negativen Charakters des negativen Endatoms beruht; denn da, wie früher ausgeführt⁴⁷⁾, auch bei den R-Chromophoren, d. h. speziell den Doppelbindungs-Gruppen, die Absorption sich mit zunehmendem Polaritätsgrad, also in der Reihe C:NH < C:O < C:S bzw. N:NH < N:O verstärkt, so sollten auch die R-Banden bei der Säure-Anlagerung nach Rot verschoben werden.

Danach existieren offenbar keine R-Chromophore, denen als negatives Atom ein positiv geladenes Atom angehört, welche Erscheinung mit dem chemischen Befund, wonach derartige Ionen keine radikal-artigen Eigenschaften mehr besitzen, in guter Übereinstimmung steht. Hierdurch wird erneut bestätigt, daß ausschlaggebend für die R-Banden-Absorption der Radikal-Charakter der R-Chromophore ist, während der durch das zweite Atom entstehende polare Gegensatz der Chromophor-Atome einer Doppelbindungs-Gruppe nur eine ganz untergeordnete Wirkung auf den Absorptionsgrad ausübt, und daß R- und K-Chromophore sich völlig verschieden verhalten.

Die obigen Feststellungen sind aber schon deshalb sehr wesentlich, weil Theorien wie die von P. Pfeiffer und W. Dilthey ihnen in keiner Weise gerecht werden können. Nach P. Pfeiffer⁴⁸⁾ sollen sich Säure-Moleküle bei ihrer Anlagerung an homöopolare

⁴⁴⁾ Das Verschwinden der R-Bande bei der Säure-Anlagerung könnte in diesem Falle allerdings auf den oben nachgewiesenen Wechsel des negativen Endatoms zurückgeführt werden.

⁴⁵⁾ K. Ziegler u. L. Ewald, A. 473, 163 [1929].

⁴⁶⁾ A. Hantzsch, B. 54, 2573 [1921].

⁴⁷⁾ I. Mitteil., I. c., S. 3164.

⁴⁸⁾ A. 376, 292 [1910], 388, 92 [1911], 412, 253 [1917]; Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927.

Verbindungen, beispielsweise bei Ketonen an das Sauerstoff-Atom der Carbonylgruppe (18) anlagern und hierbei eine Absättigung von Affinitätsbeträgen desselben hervorrufen. Infolge der nun geringeren Absättigung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms durch das Sauerstoffatom soll aber an diesem freie Affinität auftreten bzw. die bereits vorhandene freie Affinität verstärkt werden, wodurch das Carbonyl-Kohlenstoffatom sich dem dreiwertigen Zustand, wie er dem Triphenyl-methyl zukommt, nähert. Die Entstehung solcher ungesättigter Einzelatome soll die Ursache der Halochromie-Erscheinungen sein, wodurch diese ungesättigten Atome sich den farbgebenden Gruppen wie C:C, C:O, N:N u. a., deren chromophore Natur ebenfalls durch ihren ungesättigten Charakter bedingt wird, anschließen. Radikale und Halochromie-Salze sollen danach gleichartige Chromophore besitzen, wobei die Farbe mit dem ungesättigten Charakter der Radikalatome zunehmen sollte: (18) (R)(R')C:O...HX.



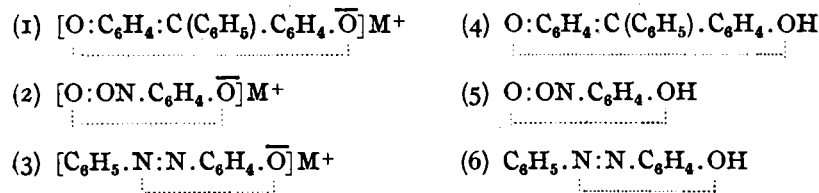
Nicht wesentlich unterscheidet sich hiervon die Chromophor-Theorie W. Diltheys⁴⁹⁾. Auch nach W. Dilthey sollen einzelne ungesättigte Atome wie in den Triaryl-methylen als Chromophor-Atome anzusehen sein. Diese sollen beim Übergang in den heteropolaren Zustand unter Erhaltung der koordinativen Lücke bedeutend verstärkt werden, wie aus dem Beispiel des gelborangen Krystallviolett-Radikals und seinem violetten Ion hervorgeht.

Wie gezeigt, besteht aber nicht nur ein prinzipieller Unterschied zwischen den R-Chromophoren freier Radikale und den K-Chromophoren der Oniumsals, sondern die R-Banden, die gerade solchen Gruppen bzw. Atomen angehören, die nach P. Pfeiffer bei Säure-Anlagerung infolge Zunahme der Ungesättigkeit, nach W. Dilthey infolge des Übergangs in den heteropolaren Zustand sich nach Rot verschieben sollten, werden hierbei sogar stets vernichtet. Ebenso wenig ist auch die bei zahlreichen Verbindungen eintretende hypochrome Wirkung der Säure-Anlagerung auch auf K-Chromophore mit obigen Theorien zu vereinbaren. Schließlich besteht im Gegensatz zur Theorie P. Pfeiffers nach meinen Ausführungen (1. Mittel., l. c.) zwischen ungesättigtem Charakter und der Licht-Absorption kein Parallelismus.

3. Acisalze.

In folgendem sei kurz ausgeführt, daß auch die Licht-Absorption der Acisalze bzw. ihrer Anionen auf konjugierte Systeme und untergeordnet auf R-Chromophore zurückzuführen ist, wobei nur Anionen mit negativ geladenen Sauerstoffatomen untersucht seien, da nur wenige optische Messungen von Anionen mit den negativ geladenen Atomen S, N, C vorliegen.

So sind beispielsweise in den Anionen der Salze des Benzaurins (1), *p*-Nitro-phenols (2) und *p*-Oxy-azobenzols (3) konjugierte Systeme vorhanden, die äußerlich denen der entsprechenden Säuren Benzaurin (4), *p*-Nitro-phenol (5) und *p*-Oxy-azobenzol (6) gleichen.



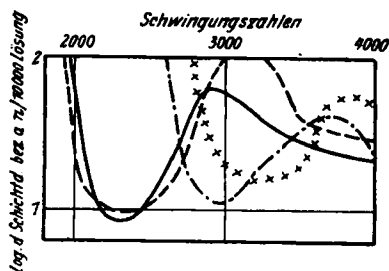
In einem auch den obigen Beispielen zugrunde liegenden konjugierten System der allgemeinen Form $[O = CH \cup (CH = CH) \cup \overline{O}]$ wird im Sinne

⁴⁹⁾ l. c.

J. Thieles ein innerer Valenz-Ausgleich entstehen, wobei das ungeladene Sauerstoffatom negative, das geladene Sauerstoffatom hingegen positive Partialvalenzen besitzen wird; denn da dieses negativ geladene Sauerstoffatom ein Elektron (nämlich vom Anion) aufgenommen hat, aber sich gemäß obiger Formel noch in einem Zwischenzustand zwischen einem ungeladenen Sauerstoffatom und einem geladenen Sauerstoffatom befindet, so wird es versuchen, einen Teil der (sozusagen zu viel) aufgenommenen Ladung wieder abzugeben, also innerhalb des Ions positive Eigenschaften besitzen.

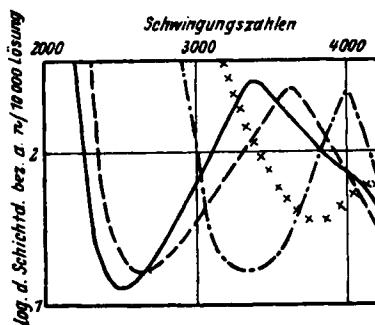
Danach sollte ein negativ geladenes Sauerstoffatom sich wie eine positive Gruppe (positives Atom) verhalten. In Übereinstimmung hiermit verhält es sich ähnlich dem Stickstoffatom einer Aminogruppe⁵⁰⁾. Es wirkt demnach auch nur dann bathochrom, wenn es Endglied (Endatom) eines Chromophor-Systems ist.

So absorbieren beispielsweise nach Tafel 15 *p*-Amino-azobenzol und *p*-Oxy-azobenzol-Natrium, nach Tafel 16 *p*-Nitro-anilin und



Tafel 15.

- × × × Azobenzol
- · · · *p*-Methoxy-azobenzol
- *p*-Dimethylamino-azobenzol
- — — — *p*-Oxy-azobenzol-Natrium,
alles in Alkohol



Tafel 16.

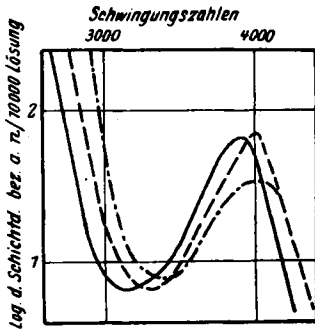
- × × × Nitro-benzol
- · · · *p*-Nitro-anisol
- — — — *p*-Nitro-anilin
- *p*-Nitro-phenol-Natrium,
alles in Alkohol

p-Nitro-phenol-Natrium sehr ähnlich, und zwar wesentlich stärker als *p*-Methoxy-azobenzol und Azobenzol bzw. *p*-Nitro-anisol und Nitrobenzol.

Dagegen wirkt das negativ geladene Sauerstoffatom bei Substitution von R-Chromophoren und von K-Chromophoren, d. h. wenn es nicht Endatom der die Absorptionsbande hervorrufenden Chromophor-Gruppe ist, ebenso wie eine positive Gruppe hypsochrom, und zwar ähnlich dem Stickstoffatom einer Aminogruppe stärker hypsochrom als das Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe. Beispielsweise

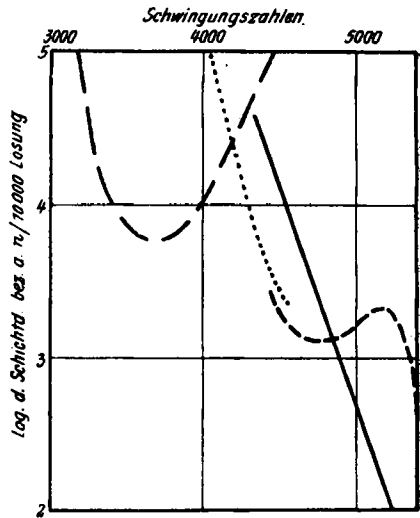
⁵⁰⁾ H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, hat bereits die ONa-Gruppe als sog. auxochrome Gruppe neben NR₂ und O.R gestellt.

wird nach Tafel 17 die K-Bande vom Cinnamyliden-aceton (7, R = CH₃) zur Cinnamyliden-essigsäure (7, R = OH) und dessen Natriumsalz (8), nach Tafel 18 die R-Bande vom Aceton (9, R = CH₃) zur Essigsäure bzw. Essigsäure-äthylester (9, R = OC₂H₅) und Natriumacetat (10) nach Ultraviolett verschoben.



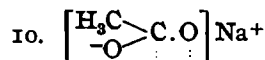
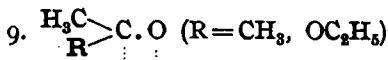
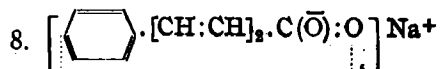
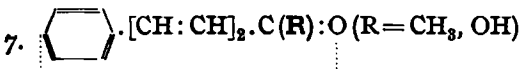
Tafel 17.

- Cinnamyliden-aceton
- - - Cinnamyliden-essigsäure
- · - · Natriumsalz der Cinnamyliden-essigsäure, alles in C₆H₅.OH nach C. Baly u. K. Schaefer, Journ. chem. Soc. London 93, 1808.

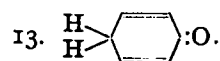
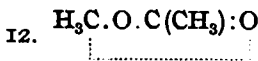
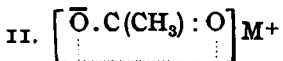


Tafel 18.

- x-x- Aceton
 - Essigsäure
 - Essigsäure-äthylester, homogen
 - Natriumacetat in Wasser
- nach J. Bielecki u. V. Henri, B. 46, 3627 [1913]
nach H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physikal. Chem. (B) 4, 234 [1929]

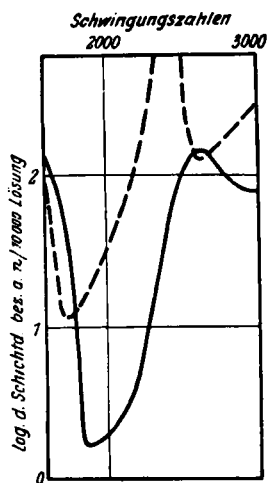


Im Gegensatz zu den R-Banden liegt erwartungsgemäß die dem konjugierten System des Acetat-Ions (11) zukommende K-Bande im langwelligeren Ultraviolett als die dem konjugierten System des Essigsäure-esters (12) zukommende K-Bande, wobei die Maxima dieser Banden im weitesten, der Messung schwer zugänglichen Ultraviolett liegen dürften⁶¹). In den Salzen der aliphatischen Carbonsäuren sind die beiden Sauerstoffatome gemäß Formel (11) nicht gleichwertig, und auch bei diesen ist ein Gleichgewicht zwischen den Ionen (10) und (11) anzunehmen.



⁶¹) Noch deutlicher ist die hypochrome Verschiebung der R-Bande die bathochrome der K-Bande an den von G. Scheibe, Ztschr. Elektrochem. 34, 499 [1928], gemessenen Spektren des Oxalsäure-diäthylesters und Natriumoxalats zu erkennen, da deren Banden gegenüber den Banden der einfachen Carbonsäure-Derivate nach größeren Wellenlängen verschoben sind.

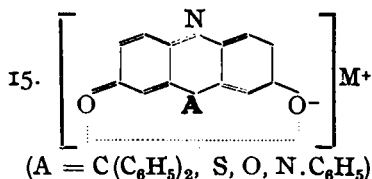
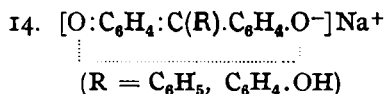
Im übrigen wird die oben optisch nachgewiesene Analogie des negativ geladenen Sauerstoffatoms und des Stickstoffatoms der Aminogruppe auch durch chemische Erscheinungen bestätigt. So ist bekanntlich das Phenol ebenso wie das Anilin viel reaktionsfähiger als Anisol. Dies dürfte, worauf bereits K. H. Meyer⁵²⁾ hingewiesen hat, nicht im Sinne J. Thieles⁵³⁾ auf die Ausbildung der chinoliden tautomerer Form (13) zurückzuführen sein, sondern darauf, daß Phenol in neutraler bzw. alkalischer Lösung



Tafel 19.

--- Benzaurin-Natrium
 — Aurin-Natrium in $n/2$ - Na_2CO_3

Verbindung 15, A = O rotviolett, Verbindung 15, A = N. C_6H_5 rot. Danach nimmt auch hier die hypsochrome Wirkung positiver Gruppen in der Reihe S.R < O.R < NR_2 zu.



Endlich sei noch auf die wichtigen Untersuchungen von A. Hantzsch⁵⁷⁾ hingewiesen, nach denen die Salze des Dinitro-methans (17) und Dinitro-triphenylmethans (20) weit stärker absorbieren als die entsprechenden Mononitro-Salze (16 bzw. 19), während eine dritte Nitrogruppe in den Salzen des Trinitro-methans (18) und Trinitro-triphenylmethans (21) keine wesentliche Absorptions-Änderung mehr her-

⁵²⁾ A. 379, 37 [1911], 398, 72 [1913]; B. 54, 2265 [1921]. ⁵³⁾ A. 306, 129 [1899].

⁵⁴⁾ H. Pauly u. R. v. Buttlar, A. 383, 230; D. Vorländer, B. 58, 122 [1925].

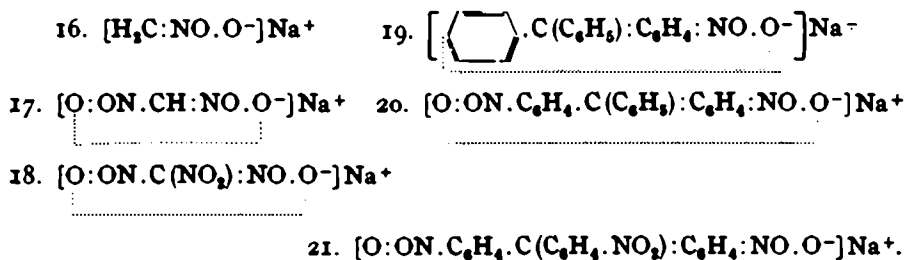
⁵⁵⁾ Die relativ geringe Persistenz der Bande des Benzaurins in $n/2$ - Na_2CO_3 gegenüber der gleichen Aurin-Lösung ist auf eine teilweise Carbinolisierung des Benzaurins zurückzuführen. ⁵⁶⁾ Helv. chim. Acta 8, 31 [1925].

⁵⁷⁾ A. Hantzsch u. Fr. Hein, B. 52, 514 [1921].

mehr oder weniger weitgehend ionisiert ist, wobei das Ion $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}^-$ ähnlich dem Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$, reaktionsfähiger als Anisol ist. Auch ist die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe in den Oxy-benzaldehyden ähnlich wie in Amino-benzaldehyden weit geringer als in alkylierten Oxy-benzaldehyden⁵⁴⁾, was gleichfalls auf die Ionisation der Hydroxylgruppe zurückzuführen sein dürfte.

Schließlich sei noch gezeigt, daß die positiven Gruppen O.R, S.R, NR_2 auch in Anionen in Verzweigungen eines konjugierten Systems auf dessen Absorptionsbande hypsochrom wirken. Beispielsweise absorbiert nach Tafel 19 Aurin-Natrium (14, R = $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$) trotz Einführung einer Hydroxylgruppe schwächer als Benzaurin-Natrium (14, R = C_6H_5)⁵⁵⁾. Und nach F. Kehrman⁵⁶⁾ ist die Verbindung der Formel 15, A = $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ grünblau, Verbindung 15, A = S violett,

vorrufft. Hieraus folgt, daß die negativen Atome der Gruppe NO_2 , aber sicher auch der Gruppen $\text{C}:\text{O}$, $\text{N}:\text{O}$ u. a., ebenso wie die positiven Gruppen, wenn sie nicht Endatome einer Chromophor-Gruppe sind, auch nicht auf die dieser zugehörige Bande bathochrom wirken. Auch bei diesen Ionen sind gemäß folgenden Formeln die beiden konjugierten Sauerstoffatome nicht gleichwertig:



4. Zur Theorie der Chromophore und Auxochrome.

Nach O. N. Witt⁶⁸⁾ sollen im wesentlichen alle Doppelbindungs-Gruppen Träger der Farbe sein. Er nannte diese Gruppen Chromophore. Ausgehend von der Erscheinung, daß auch die freien Radikale, im besonderen die Triaryl-methyle farbig sind, wobei die Farbe unzweifelhaft auf das ungesättigte Methyl-Kohlenstoffatom zurückzuführen ist, hat P. Pfeiffer⁶⁹⁾ als erster den Begriff des Chromophor-Atoms eingeführt. Dieser Begriff ist später auch von I. Lifschitz⁷⁰⁾ aufgenommen, vor allem aber in neuester Zeit von W. Dilthey⁴¹⁾ in den Vordergrund gerückt worden. Die Licht-Absorption organischer Verbindungen soll nach W. Dilthey stets auf einzelne ungesättigte Chromophor-Atome zurückzuführen sein. Aber diese Auffassungen besitzen nur formelle Bedeutung, da hierbei völlig willkürlich irgendwelche Atome als Chromophore bezeichnet werden, und stehen auch, wie oben gezeigt, in wesentlichen Punkten in Widerspruch zu den Tatsachen. Andererseits haben sich im Gegensatz hierzu W. Madelung und E. Oberwegner⁶⁵⁾ für eine Erweiterung des Chromophor-Begriffs auf größere Atomgruppen, z. B. im Triphenyl-methyl auf die gesamte Triphenyl-methyl-Gruppe, im Triphenyl-methyl-Kation bzw. -Anion auf das gesamte Kation bzw. Anion, ausgesprochen. Aber auch diese extreme Auffassung ist nur formell zu werten, da sie über das Wesen der Chromophore und deren optische Gesetzmäßigkeiten nichts auszusagen vermag.

Definiert man nun durchaus im Sinne O. N. Witts einen Chromophor als ein Atom bzw. eine Gruppe, die für das Auftreten einer bestimmten Absorptionsbande erforderlich ist, völlig unabhängig von den jeweilig verschiedenen Substituenten, die nur eine Banden-Verschiebung hervorrufen, so folgt aus meinen Ausführungen: Die Licht-Absorption sowohl der homöopolaren organischen Verbindungen, als auch der Kationen und Anionen ist zurückzuführen: 1. Auf ungesättigte, für die freien Radikale charakteristische Einzelatome (R-Chromophore), 2. Auf

⁶⁸⁾ B. 9, 522 [1876], 21, 325 [1888].

⁶⁹⁾ l. c.

⁷⁰⁾ I. Lifschitz u. H. Lourié, Ztschr. wiss. Photogr. 16, 269 [1917].

⁴¹⁾ l. c.

⁶⁵⁾ B. 60, 2469 [1927].

konjugierte Systeme, also Atomgruppen (K-Chromophore). Allerdings kann bereits bei den R-Chromophoren die durch Doppelbindungs-Gruppen hervorgerufene Absorption der gesamten Gruppe zugeordnet werden, da die zugehörigen Absorptionsbanden (bei einer empirisch-chemischen Betrachtung) nicht immer völlig einwandfrei einem der beiden Atome der Doppelbindungs-Gruppe zugeordnet werden können. Selbstverständlich wird das die Absorption bedingende Elektron auch in den Chromophor-Gruppen einem einzigen Atom angehören; doch ist dies für die Frage nach den Beziehungen zwischen Licht-Absorption und chemischer Konstitution ebenso wie der Absorptions-Mechanismus von nur untergeordneter Bedeutung und wird an anderer Stelle behandelt werden.

Nicht weniger ungeklärt ist die Theorie der sog. auxochromen Gruppen O.R, S.R, NR₂. Nach O. N. Witt⁶³⁾ sollen diese Gruppen einerseits die Fähigkeit besitzen, eine absorbierende Verbindung, Chromogen genannt, in einen Farbstoff zu verwandeln, andererseits gleichzeitig eine starke Farbvertiefung hervorzurufen. Nach H. Kauffmann⁶⁴⁾, der später diese Auffassung modifizierte und mit Recht auf die Berücksichtigung der ersteren Eigenschaft verzichtete⁶⁵⁾, ist ein Auxochrom eine Atomgruppe, die, ohne chromophore Eigenschaften zu besitzen, die Farbe eines Chromogens zu verstärken vermag. Und da bei direkter Bindung derartiger Gruppen an Chromophore im Sinne O. N. Witts (d. h. an Doppelbindungs-Gruppen) anscheinend stets ein hypsochromer Effekt eintrat, so sollten in Erweiterung der von ihm gegebenen Definition der Auxochrome nur solche nicht-chromophore Gruppen als Auxochrome gelten, die bei direkter Verkettung mit einem Benzolring die Farbe verstärken. Aber auch diese eingeschränkte Definition kann den heute bekannten Tatsachen nicht mehr genügen.

Wir haben vielmehr gesehen, daß positive (auxochrome) Gruppen sowohl in homöopolaren Verbindungen als auch in Ionen nur in Konjunktion mit einem bereits vorhandenen konjugierten System, aber auch unter Bildung eines neuen K-Chromophors bereits in Konjunktion mit einer Doppelbindungs-Gruppe bathochrom wirken, während sie in Verzweigungen der Chromophor-Gruppen (bei Substitution der R-Chromophore und auch K-Chromophore) auch in Bindung an einen Benzolrest mehr oder weniger stark hypsochrom wirken.

Danach wirken die sog. auxochromen Gruppen durchaus nicht immer, sondern nur unter ganz bestimmten Bedingungen bathochrom. Und da weiterhin diese Gruppen, wenn sie positiv geladen sind, nicht wie die neutralen Gruppen, sondern ähnlich den negativen Atomen S, O, N

⁶³⁾ l. c.

⁶⁴⁾ Die Valenzlehre, Stuttgart 1911.

⁶⁵⁾ Neuerdings ist von W. Dilthey u. R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928], versucht worden, die Fähigkeit der Auxochrome zur Ausbildung von Farbstoffen im Auxochrom-Begriff zu berücksichtigen. Dies dürfte aber verfehlt sein; denn zwischen ihrer Wirkung auf die Licht-Absorption und Farbstoff-Bildung bestehen keinerlei Beziehungen. Beide Phänomene sind unabhängig voneinander, und der Versuch, diese verschiedenartigen Erscheinungen in einen Begriff zu fassen, ist deshalb von vornherein zum Mißlingen verurteilt. Im übrigen muß auf eine kritische Betrachtung der von W. Dilthey u. R. Wizinger aufgestellten, in vielen Punkten den Erscheinungen nicht gerecht werdenden Auxochrom-Theorie im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden; s. hierzu auch I. Lifschitz, B. 61, 1491 [1928].

der Gruppen C:S, C:O, C:N u. a. wirken, während wiederum diese letzteren Atome, wenn sie negativ geladen sind, wie die ungeladenen positiven Gruppen wirken, so könnte man zwar als Konzession an den bisherigen Sprachgebrauch diese Gruppen „auxochrome Gruppen“ nennen, müßte sich aber über die völlige Inhaltlosigkeit dieser Bezeichnung klar sein. Danach ist es zweifellos besser, auf die nichtssagende, irreführende Bezeichnung „auxochrome Gruppen“ überhaupt zu verzichten.

Nun beruht die bathochrome Wirkung sowohl der geladenen und ungeladenen positiven Gruppen, als auch der geladenen und ungeladenen negativen Atome der Gruppen C:S, C:O, C:N, N:N, N:O auf einer Polaritäts-Verstärkung der Chromophor-Gruppe, und zwar ist sie auch in den positiven Gruppen eine Eigenschaft der Atome N, O, S. Deshalb sei vorgeschlagen, an Stelle des Begriffs der auxochromen Gruppe den Begriff des auxochromen Atoms einzuführen. Für dieses ergibt sich folgende, allen Erscheinungen^{65a)} in einfachster Weise gerecht werdende Definition, in der gleichzeitig zum Ausdruck gebracht ist, daß die Fähigkeit, auxochrom zu wirken, nicht eine spezifische Eigenschaft bestimmter Gruppen bzw. Atome, sondern vielmehr von deren Stellung abhängig ist:

Auxochrome Atome sind die Endatome der Chromophor-Gruppen.

Man kann alsdann unterscheiden zwischen positiven und negativen auxochromen Atomen. Die Atome N, O, S der Gruppen NR₂, O.R, S.R, sowie alle negativ geladenen Atome in Anionen sind positive auxochrome Atome, die Atome N, O, S der Gruppen C:N, C:O, C:S, N:N, N:O, sowie die positiv geladenen Atome in Kationen sind negative auxochrome Atome, während das ungeladene C-Atom „amphoter“ ist. Ihre Wirkung beruht auf der Fähigkeit, einen polaren Gegensatz an den Enden der Chromophor-Gruppen hervorzurufen, und sollte als auxochrom bezeichnet werden. Dementsprechend kann der hypsochrome Effekt positiver Gruppen in Verzweigungen einer Chromophor-Gruppe, der doch im wesentlichen gleichfalls auf den positiven Charakter der Atome S, O, N zurückzuführen ist, indem diese, wie in der ersten Mitteilung ausgeführt, durch Absättigung des negativen auxochromen Atoms die Polarität dieser Chromophor-Gruppe schwächen; als anti-auxochrom bezeichnet werden. Die Atome S, O, N der positiven Gruppen S.R, O.R, NR₂, sowie die negativ geladenen Atome in Anionen können danach je nach ihrer Stellung auxochrom oder anti-auxochrom wirken.

Es dürfte nicht angebracht sein, die negativen auxochromen Atome bzw. die Gruppen C:N, C:O, C:S, N:N, N:O als Anti-auxochrome zu bezeichnen, wie dies bisher verschiedentlich geschehen ist; denn einerseits verhalten sie sich ungeladen ähnlich den positiv geladenen Atomen, negativ geladen wiederum ähnlich den ungeladenen positiven Gruppen; andererseits würde dies dem Sinn dieses Wortes widersprechen, da auch diese Atome bzw. Gruppen durchaus farbvertiefend wirken, während die obige Bezeichnung gerade das Gegenteil bedeuten würde. Diese Bezeichnung sollte vielmehr in obigem Sinne für den hypsochromen Effekt der positiven Gruppen bzw. Atome verwendet werden, welche Erscheinung diesem Wort weit mehr entspricht.

^{65a)} Nicht berücksichtigt ist hierbei allerdings die Wirkung der positiven Gruppen auf die im Spektrum des Benzols und seiner einfachsten Derivate auftretende „Benzol-Bande“, auf die ich an anderer Stelle eingehen werde.

Schließlich seien noch einige Bemerkungen zur Formulierung der organischen Verbindungen gemacht. Selbstverständlich entsprechen die klassischen Strukturformeln der Doppelbindung und der konjugierten Systeme nur annähernd den Tatsachen. Bei R-Chromophoren kann die Radikal-Struktur gemäß den Formeln $R.N.N.CH_3$, $H_3C.CH_3$, $(C_6H_5)_3C...$ durch Punkte bezeichnet werden. Bei den K-Chromophoren bzw. konjugierten Systemen sei der besseren Übersicht halber auf eine Formulierung der Verhältnisse innerhalb des Systems, wie dies J. Thiele⁶⁶⁾, K. Gebhard⁶⁷⁾ und neuerdings W. König⁶⁸⁾ tun, verzichtet, zumal das Wesen dieses inneren Valenz-Ausgleichs noch ziemlich unklar ist. Ein solches System soll vielmehr in Modifizierung der Bezeichnungweise J. Thieles durch eine punktierte Linie zwischen den beiden Endatomen angedeutet werden, wodurch gleichzeitig die polare Struktur zum Ausdruck kommen soll. In Ionen soll stets das ein Elektron aufnehmende bzw. abgebende Atom durch ein Plus- bzw. Minus-Zeichen gekennzeichnet werden. Besitzt hierbei ein konjugiertes System zwei gleichartige Endatome, so kann willkürlich ein Atom als geladen bezeichnet werden. So kann beispielsweise das rotviolette Salz des *p*-Dimethylamino-azobenzols die Formel $[C_6H_5.NH.N:C_6H_4:N(CH_3)_2]X^-$ oder $[C_6H_5.NH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2]X^-$, *p*-Nitro-phenol-Natrium die Formel $[O.C_6H_4.NO:O]Na^+$ oder $[O:C_6H_4:NO:\bar{O}]Na^+$ besitzen. Wichtig ist hierbei stets das beiden Formeln gemeinsame konjugierte System. Manchmal wird eine Entscheidung durch eine spezielle Hilfsuntersuchung möglich sein. So sollte *p*-Nitrosophenol-Natrium nach Formel $[\bar{O}.C_6H_4.N:O]Na^+$ ebenso wie *p*-Nitrosodimethylanilin in seinem Spektrum eine R-Bande der Nitrosogruppe besitzen, während nach Formel $[O:C_6H_4:N:\bar{O}]Na^+$ diese Bande fehlen sollte. Da nach W. Brünig⁶⁹⁾ diese Bande fehlt, so ist die letztere Formel richtig. Schwierigkeiten, die aber keine Formulierung umgehen kann, liegen darin, daß einerseits das Vorhandensein mehrerer Chromophore in einer Verbindung nicht in einer Formel angedeutet werden kann, andererseits unsere Formeln sekundäre Erscheinungen, wie die anti-auxochrome Wirkung von Atomen, nicht zeigen. Die Formeln sollen danach nur die die Haupt-Absorptionsbande hervorrufende, bzw. die jeweils interessierende Chromophor-Gruppe kenntlich machen.

Während von vielen Autoren in neuester Zeit auf eine Untersuchung der scheinbar mit unseren heutigen Vorstellungen unlösbaren, wahren Beziehungen zwischen Licht-Absorption und Konstitution zugunsten rein formeller Auffassungen verzichtet worden ist, ergibt sich aus den Ausführungen der vorangehenden und dieser Mitteilung, daß zwar diese Beziehungen sehr einfacher Natur sind, dagegen eine allen Tatsachen gerecht werdende Formulierung der organischen Verbindungen nicht möglich ist.

Diese Untersuchungen können, nachdem die Absorption der organischen Verbindungen auf Radikale und konjugierte Systeme zurückgeführt worden ist, auch als eine optische Untersuchung der Radikale und konjugierten Systeme angesehen werden; denn jede Vorstellung bzw. jedes Modell eines freien Radikals bzw. eines konjugierten Systems muß den hierbei aufgefundenen optischen Gesetzmäßigkeiten gerecht werden. Hierüber, wie auch über einzelne, bisher nicht erörterte Fragen, wie die Licht-Absorption der einfachsten Benzol-Derivate (Benzol-Bande) und der Chinone, Chinhydrone und ähnlicher Verbindungen wird später berichtet werden. Über Ausführung der optischen Messungen dieser Arbeit siehe 1. Mitteilung.

⁶⁶⁾ A. 306, 87 [1899].

⁶⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 84, 561.

⁶⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 112, 1 [1926].

⁶⁹⁾ Dissertat., Leipzig 1914.

Zusammenfassung.

1. Die Licht-Absorption der Oniumsalsze, d. h. deren Kationen, ist auf konjugierte Systeme zurückzuführen. Diese sind ebenso wie die der homöopolaren Verbindungen polar konstituiert, und ihre Licht-Absorption nimmt mit ihrer Länge und ihrem Polaritätsgrad zu. Als negative Endatome der konjugierten Systeme befinden sich in Kationen (an Stelle der Atome N, O, S der Gruppen C:N, C:O, C:S u. a. in homöopolaren Verbindungen) positiv geladene Atome. In Übereinstimmung hiermit nimmt bei Vorhandensein einer positiven Gruppe in einem Kation, die alsdann stets das Elektron an das Anion abgibt, deren bathochrome Wirkung in der Reihe $NR_2 < O.R < S.R$, also nicht mit ihrem positiven Charakter, sondern umgekehrt mit ihrem negativen Charakter zu. Im Gegensatz zu den positiv geladenen Gruppen wirken ebenso wie in den homöopolaren Verbindungen auch in den Kationen weitere, nunmehr ungeladene, positive Gruppen erwartungsgemäß in der Reihe $O.R < S.R < NR_2$ zunehmend, und zwar nur dann bathochrom, wenn sie in Konjunktion mit dem die Absorption verursachenden konjugierten System treten, also wenn sie Endglieder dieser Chromophor-Gruppe sind und infolgedessen deren Polarität verstärken. In Verzweigungen konjugierter Systeme, d. h. wenn sie nicht Endglieder der Chromophor-Gruppe sind, wirken sie hingegen bei direkter Substitution stark, in Bindung an aromatische Substituenten schwach hypsochrom.

Jeder in einer Verbindung vorhandene Chromophor ruft eine Absorptionsbande hervor. Das Gesamt-Spektrum einer Verbindung ist danach als die Resultante der Absorptionsbanden verschiedener Chromophor-Gruppen anzusehen, wobei das Auftreten isolierter Banden durch besonders begünstigte Chromophore hervorgerufen wird. Diese verschiedenen Chromophore sind nicht in demselben Molekül, sondern vielmehr in verschiedenen „elektronen-isomeren“ Molekülen ausgebildet. — Die geringe Persistenz ist keine spezifische Eigenschaft der R-Banden. Vielmehr ist sie auf das Vorhandensein von nur sehr geringen Mengen radikal-artiger Moleküle in einer Verbindung zurückzuführen.

2. Die Wirkung der Säure-Anlagerung beruht insofern im wesentlichen auf einer Änderung des Polaritätsgrades des anlagernden konjugierten Systems, als sie nur dessen negatives Endatom verändert. Aus den Gruppen C:NH⁺, C:O⁺, C:S⁺ usw. entstehen die Gruppen C:NH₂⁺, C:OH⁺, C:SH⁺, d. h. die negativen Endatome N, O, S gehen in die negativen Endatome N, O, S über. — Positiv geladene Atome wirken stärker bathochrom, sind also negativer als die entsprechenden ungeladenen Atome. — In einem konjugierten System eines Kations gibt stets das positivste Atom das Elektron an das Anion ab, ist also negatives Endatom. — Anlagerung eines Säure-Moleküls an einen R-Chromophor vernichtet die diesem zugehörige Bande, infolgedessen in den Spektren der Kationen keine R-Banden auftreten.

3. Auch die Licht-Absorption der Acisalze, bzw. deren Anionen, ist auf konjugierte Systeme und untergeordnet auf R-Chromophore zurückzuführen. Negativ geladene Atome verhalten sich hierbei wie positive Gruppen (Atome), speziell das negativ geladene Sauerstoffatom wie das Stickstoffatom einer Aminogruppe. Es wirkt danach auch nur dann bathochrom, wenn es Endatom eines Chromophors ist, dagegen bei Substitution von R-Chromophoren und von K-Chromophoren, d. h. wenn es nicht Endatom des die Adsorption hervorruhenden Chromophors ist, hypsochrom. — Auch die positiven Gruppen O.R, S.R, NR₂ wirken in Anionen in Verzweigungen eines konjugierten Systems auf dessen Absorptionsbände hypsochrom.

4. Ein Chromophor ist ein Atom bzw. eine Gruppe, die für das Auftreten einer Absorptionsbande erforderlich ist, völlig unabhängig von den jeweilig verschiedenen Substituenten, die nur eine Banden-Verschiebung hervorrufen. Die Licht-Absorption organischer Verbindungen ist zurückzuführen: 1. Auf ungesättigte, für die freien Radikale charakteristische Einzelatome (R-Chromophore). 2. Auf konjugierte Systeme, also Atomgruppen (K-Chromophore).

Es wird vorgeschlagen, an Stelle des nichtssagenden und irreführenden Begriffs der „auxochromen Gruppe“ den Begriff des „auxochromen Atoms“ einzuführen. Auxochrome Atome sind die End-Atome der Chromophor-Gruppen. Man kann unterscheiden zwischen positiven und negativen auxochromen Atomen. Die Atome O, S, N der Gruppen O.R, S.R, NR₂ sowie alle negativ geladenen Atome in Anionen sind positive auxochrome Atome, die Atome N, O, S der Gruppen C:N, C:O, C:S, N:N, N:O, sowie alle positiv geladenen Atome in Kationen sind negative auxochrome Atome, während das ungeladene Kohlenstoffatom „amphoter“ ist.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Leipzig bereits vor mehr als 2 Jahren ausgeführt und nur aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht worden.

70. Rudolf Pummerer, Ludwig Rebmann und Wilhelm Reindel: Über den Ozon-Abbau des Carotins (III. Mitteil. über Carotinoide¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Januar 1931.)

Sowohl um die Natur der Ringsysteme des Carotins aufzuklären, wie um zu sehen, wieviel Methyl-glyoxal eigentlich beim Abbau des Carotins gefaßt werden kann, haben wir vor einiger Zeit den Ozon-Abbau des Carotins in Angriff genommen. Beide Fragen haben auch für die Kautschuk-Chemie Interesse²⁾. Etwa gleichzeitig ist der oxydative Abbau des Carotins von P. Karrer und Helfenstein³⁾ mittels Permanganats begonnen worden. Da diese Autoren neuerdings⁴⁾ auch die Ozon-Methode benutzt haben, teilen wir im folgenden unsere Resultate mit.

Was zunächst das Methyl-glyoxal betrifft, dessen Fehlen unter den Abbauprodukten des Kautschuks früher immer als Hauptgrund gegen das Vorhandensein einer Isoprengruppe mit konjugierten Doppelbindungen angeführt wurde, so haben wir zu unserer Überraschung auch beim Carotin dieses Spaltstück nicht isolieren können, obwohl auf C₄₀H₅₆ davon mindestens 4 Mol. entstehen müßten. Das Methyl-glyoxal-peroxyd ist offenbar doch äußerst labil und zerfällt leicht unter Bildung von Essigsäure und Ameisensäure⁵⁾.

Dagegen hat sich Glyoxal aus der ausgedampften und ausgeätherten Spaltlösung durch Fällen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin als *p*-Nitrophenyl-ozon isolieren lassen. Die Ausbeute betrug 3% des Kohlenstoffskeletts des Carotins (ber. 20%).

Wir haben die Spaltung des Carotin-ozonids auf zweierlei Art durchgeführt: Bei dem einen großen Versuch mit 12 g Carotin (Versuch II

¹⁾ 1. Mitteil.: B. 61, 1090 [1928]; 2. Mitteil.: B. 62, 1411 [1929].

²⁾ vergl. R. Pummerer, Kautschuk 3, 233 [1927] und Memmler, Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft, S. 265 [1930], wo die Möglichkeit endständiger Ringsysteme beim Kautschuk, sowie der Zusammentritt mehrerer Moleküle mittels endständiger Doppelbindungen oder Isoprengruppen diskutiert wird; s. a. Kolloid-Ztschr. 53, 78 [1930].

³⁾ Helv. chim. Acta 12, 1142 [1929].

⁴⁾ ebenda Oktoberheft 1930, S. 1084. Dieselben u. H. Wehrli u. A. Wettstein.

⁵⁾ vergl. hierzu C. Harries u. H. O. Türk, A. 374, 338 [1910], sowie Fonrobert, Ozon, S. 146 [1916].