

66. Molekulare Resonanzsysteme. I. Allgemeines

von G. Schwarzenbach, M. Brandenberger, G. H. Ott und O. Hagger.

(1. IV. 37.)

In früheren Arbeiten¹⁾ haben wir uns mit dem Zusammenhang zwischen der Konstitution und der chemischen Reaktionsfähigkeit, speziell der Acidität einer Verbindung beschäftigt. Wir sind dabei von den einfachen Hydriden H₂O, H₂S, NH₄⁺ ausgegangen und haben die Änderung des Normalaciditätspotentials²⁾ (Dissoziationskonstante) beim Eintritt von Substituenten und ihrer Veränderung untersucht. Der Einfluss solcher Substituenten zerfällt in zwei Teile, den elektrostatischen Feldeinfluss und die elektronische Beeinflussung, die in günstigen Fällen voneinander getrennt werden können.

Es gibt nun aber eine grosse Reihe von wichtigen Säuren, die nach diesem Schema nicht zu behandeln sind. So kann beispielsweise die Acidität einer Carbonsäure nicht einfach, wie das öfters versucht wurde³⁾, als Einfluss des Substituenten R—C=O auf die Hydroxylgruppe gedeutet werden, weil dieser aktiv am Aciditätsvorgang teilnimmt. Die Carboxylgruppe muss als Ganzes betrachtet werden, als ein einheitliches Resonanzsystem. Unter einem solchen versteht man eine Molekel, in welcher zwei oder mehrere Arten der Elektronenverteilung möglich sind⁴⁾. Diese Elektronen-Isomeren, wir wollen sie hier Elektromere nennen, stehen miteinander in Resonanz, so dass sich eine Art Zwischenzustand⁵⁾ ausbildet. Man spricht dann von nichtflokaliserten Bindungen. Bei der ionisierten Carboxylgruppe haben wir in I und I' die Elektromeren, die miteinander in Resonanz stehen.



(Wir wollen, einem Vorschlag *Robinson's* folgend, in unsern Formeln für jedes Elektronenpaar einen Strich setzen.)

Worin diese Resonanz besteht, ob in der Ausbildung eines Zwischenzustandes oder in dem beständigen Oszillieren zwischen den

¹⁾ G. Schwarzenbach und H. Egli, *Helv.* **17**, 1183 (1934); G. Schwarzenbach und A. Epprecht, *Helv.* **19**, 169. 493 (1936).

²⁾ G. Schwarzenbach, *Z. physikal. Ch.* [A] **172**, 234 (1935).

³⁾ Z. B. M. H. Smallwood, *Am. Soc.* **54**, 3048 (1932).

⁴⁾ Der Begriff der Resonanz ist der englischen chem. Literatur geläufig, s. z. B. L. Pauling, *J. chem. Physics* **1**, 362 (1933). Im deutschen Sprachgebiet ist er vor allem von F. Arndt und B. Eistert, *Z. physikal. Ch.* [B] **31**, 125 (1935), empfohlen worden.

⁵⁾ S. F. Arndt, *B.* **57**, 1903 (1924); **62**, 37 (1929); F. Arndt und B. Eistert, *Z. physikal. Ch.* [B] **31**, 125 (1935).

Grenzzuständen, die in diesem Falle tatsächlich vorliegen würden, ist eine noch ungeklärte Frage¹⁾, die für uns nicht von Bedeutung ist.

Das Carboxylation I stellt ein symmetrisches Resonanzsystem dar. Wir sprechen immer dann von einem solchen, wenn die in Resonanz stehenden Elektromeren völlig gleichartig sind. Die Carboxylgruppe selbst ist dagegen ein unsymmetrisches Resonanzsystem, indem die beiden Formen II und II' nicht dieselbe Zustandswahrscheinlichkeit besitzen. Im Grenzfalle, wenn die Stabilität des einen Elektromeren diejenige des andern stark überwiegt, verschwindet die Resonanz, und wir können der Molekel eine bestimmte Formel erteilen.

Der Resonanzzustand bildet sich aus, weil er energieärmer ist als der Zustand der Grenzformen²⁾. Die ionogene Carboxylgruppe ist also stabiler als I oder I'. Die Resonanzenergie, um welche sich das Resonanzsystem von den Grenzformen unterscheidet, ist für symmetrische Resonanzsysteme besonders gross. Das ist z. B. für die Beurteilung der Acidität der Carboxylgruppe wichtig. Durch ihre Dissoziation wird aus dem weniger stabilen unsymmetrischen System II das stabilere symmetrische System I. Dieser Gewinn an Resonanzenergie bedingt eine Verstärkung des sauren Charakters der Carboxylgruppe.

Die Resonanzsysteme verdanken ihre Existenz der Eigenart der Doppelbindung. Eine solche kann, wie die Chemiker schon lange vermuteten³⁾ und die quantenmechanischen Rechnungen zeigten⁴⁾, als aus einer normalen (σ -Valenz) und einer sehr leicht polarisierbaren Valenz (π -Valenz) bestehend aufgefasst werden. Das Elektronenpaar der letzteren (π -Elektronen)⁵⁾ ist besonders leicht verschiebbar, was sich in der Lichtabsorption, der hohen Refraktion und den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen, welche Doppelbindungen enthalten, auswirkt. Diese π -Elektronen bedingen die bekannte Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung. Für die Änderung der π -Valenz bedürfen wir, im Gegensatz zur Änderung einer normalen σ -Valenz, nur kleiner Aktivierungsenergien. Solche Reaktionen verlaufen deshalb rasch und sind in dieser Hinsicht mit Ionenreaktionen

¹⁾ Die Tatsache, dass in Resonanzsystemen andere Atomabstände innerhalb der Molekel existieren als in den Grenzformen (*L. Pauling* und *L. O. Brockway* und *J. Y. Beach*, *Am. Soc.* **57**, 2705 (1935)), und dass sie sich von den letztern energetisch unterscheiden, spricht sehr für den Zwischenzustand.

²⁾ So ist z. B. der Resonanzzustand des Benzols stabiler als die beiden *Kekulé*'schen Grenzformen mit lokalisierten Doppelbindungen (s. Verbrennungswärmen).

³⁾ *H. Wieland*, *B.* **53**, 1318 (1920); **55**, 1806 (1922); *Wittig* *A.* **483**, 144 (1930); *St. Goldschmidt*, *B.* **61**, 1858 (1928); *E. Weitz*, *B.* **55**, 2868 (1922); *Z. El. Ch.* **34**, 538 (1928).

⁴⁾ *E. Hückel*, *Z. Physik* **60**, 423 (1930); *W. Heitler*, *Naturw.* **17**, 546 (1929); *O. Schmidt*, *Z. El. Ch.* **40**, 211 (1934).

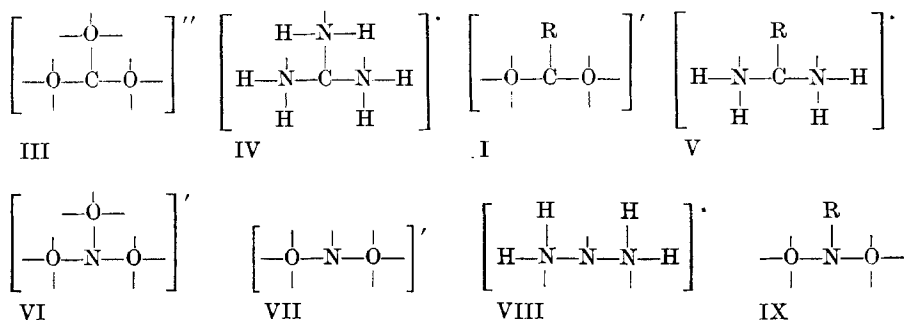
⁵⁾ Die π -Elektronen werden auch p-Elektronen oder $[p]_h$ -Elektronen genannt. s. *E. Hückel* l. c.

vergleichbar. Die Resonanz ist als eine rasch verlaufende intramolekulare Reaktion aufzufassen. Genau wie etwa in einer wässrigen Lösung von Hydroxylionen ein ständiger Austausch von Protonen mit den Wassermolekeln stattfindet:



so findet innerhalb der Carboxylgruppe ein ständiger Austausch der reaktionsfähigen Doppelbindung statt ($I \rightleftharpoons I'$).

Besonders die Elemente C und N bilden solche einfachen Resonanzsysteme, wie etwa:



das Carbonation (III), Guanidoniumion (IV), Carboxylation (I), Amidoniumion (V), und das Nitration (VI), Nitrition (VII) Nitro-körper (IX) und das unbekannte Imid-amid der salpetrigen Säure in Form des Hydrochlorides (VIII).

Diese bekannten Ionen und Molekeln sind in einer offenen Schreibweise hingesezt, um die Gleichartigkeit der Sauerstoffe bzw. Aminogruppen auszudrücken. Das Zentralatom C oder N erscheint dann nur mit 6 Elektronen behaftet. Das restliche zur Vervollständigung des Oktetts nötige Elektronenpaar wird von den gleichartigen Substituenten gemeinsam geliefert. Die Koordinationszahl 3, welche die Valenzlücke am Zentralatom bedingt, ist also typisch für solche Resonanzsysteme. Sie werden noch angetroffen beim Bor, die Ionen SO_4'' , PO_4''' , ClO_4' usw. sind hingegen keine Resonanzsysteme¹⁾.

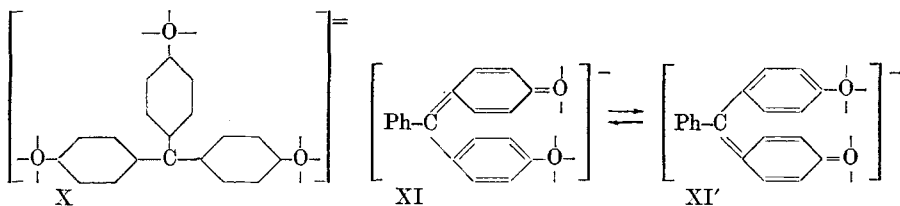
Wenn man die Aciditäten und Basizitäten der obigen Ionen und ihrer entsprechenden Säuren und Basen verstehen will, muss man etwas über die Resonanzenergien wissen. Wegen der Bildungstendenz einer energetisch bevorzugten symmetrischen Resonanz sind z. B. die Carbonsäure und die Kohlensäure (K_1 ca. 10^{-3})²⁾ stark sauer, das Amidin und Guanidin stark basisch.

¹⁾ Dass die Sulfongruppe sich nicht enolisiert, ist vor allem von *F. Arndt* mit *Martius* gezeigt worden, A. 499, 228 (1932).

²⁾ Geschätzte Dissoziationskonstante der solvatisierten Form.

Wir wollen solche Resonanzsysteme an Hand komplizierterer Körper, der Triphenyl-methan-Farbstoffe, studieren, welche aber mit den erwähnten einfachen in enger Beziehung stehen. Hier können wir nämlich den Ein- oder Austritt eines Protons an einer sichtbaren Farbänderung feststellen, was den Vorteil bietet, dass wir noch etwas von der Dissoziationsstufe bemerken, wenn diese ausserhalb des Aciditätsbereiches des Wassers, etwa in demjenigen der konzentrierten Schwefelsäure, liegt.

Der Sprung zu den Triphenyl-methan-Farbstoffen wird nach dem Gesagten verständlich. Wir kommen zu ähnlichen Resonanzsystemen, wenn wir die Sauerstoffe oder Aminogruppen der Molekeln I bis IX nicht direkt, sondern über eine Kohlenstoffkette mit konjugierten Doppelbindungen, z. B. über einen Phenylrest¹⁾ mit dem Zentralatom verbinden. Aus dem Carbonation wird dann das Aurin (X), aus dem Carboxylation (R = Phenyl) das Benzaurin (XI), aus dem Guanidonium das Fuchsin (XII) und aus dem Amidonium das *Döbner'sche* Violett (XIII).



Genau wie beim Carboxylation (I) stehen beim Ion des Benzaurins die durch Verlagerung der leicht verschiebbaren Doppelbindungen erhältlichen Elektromeren XI und XI' miteinander in Resonanz²⁾. Es liegt ein symmetrisches Resonanzsystem vor.



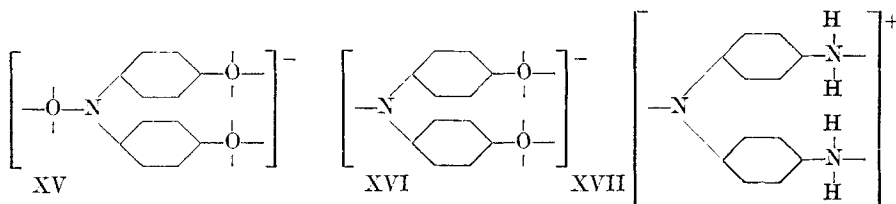
Das Analogon des Nitrations ist unbekannt. Dagegen gehören die von *K. H. Meyer*³⁾ beschriebenen Farbstoffe hieher, die aus Phenol und Salpetersäure entstehen und sich vom Nitration durch Zwischenschalten von nur zwei Phenylenresten ableiten (XV). Vom Nitrit-Ion leiten sich die Indophenole (XVI) und vom Diamid der salpetrigen Säure (VIII) die Indamine (XVII) ab. Derivate des Nitrobenzols und seines Diamids sind ebenfalls noch nie untersucht worden. Wir möchten die letzteren in den Farbstoffen erkennen,

¹⁾ Auf diesen Zusammenhang zwischen einfachen Komplexionen und den Triphenyl-methan-Farbstoffen hat besonders *Madehung* hingewiesen, J. pr. [2] 111, 100 (1925); 114, 1, (1926).

²⁾ S. auch *B. Eistert*, Z. angew. Ch. 49, 33 (1936).

³⁾ *K. H. Meyer* und Mitarbeiter, B. 52, 1476 (1919); 54, 337 (1921).

welche bei der Oxydation von 4,4'-Diamino-triphenyl-amin entstehen¹⁾, mit denen wir uns in einer spätern Abhandlung dieser Artikelserie beschäftigen wollen.



Die Lichtabsorption dieser Farbstoffe ist mit der Resonanz eng verknüpft. In diesen Systemen sind eine grössere Anzahl von Elektronen, die π -Elektronen, die über den ganzen oder einen grossen Teil des molekularen Raums verteilt sind, miteinander gekoppelt und können nicht unabhängig voneinander schwingen. Dies ist die Ursache der Lichtabsorption im langwelligen Teil des Spektrums²⁾. In den chemischen Farbtheorien ist das immer wieder auszudrücken versucht worden, indem man die gemeinschaftliche Valenzbetätigung der auxochromen Gruppen als Ursache der Farbe bezeichnete, wie etwa in den Farbstoffformeln von *Georgievics*, der Farbvalenz *Baeyer's*, den Komplexformeln der Farbstoffe von *Fierz*, der merichinoiden Formulierung *Willstätter's*, der Theorie der Valenzzersplitterung *Kauffmann's* und den Konjunktionsformeln von *Hantzsch*, *Burawoy*, *König* und *R. Kuhn*³⁾. In den obigen Formeln kommt es zum Ausdruck, dass man, wie *Dilthey* und *Wizinger*⁴⁾, die Ursache der Farbigekeit auch im Zentralatom sehen kann, welches mit einer Valenzlücke behaftet erscheint. Genau wie bei den einfachen Oxo- und Amino-Komplexen I bis IX kann die Resonanz und damit die Farbigekeit nur bei der Koordinationszahl drei zustande kommen. So kennt man auch farbige Derivate des Bors. Vom Phosphat- oder Sulfation leiten sich hingegen keine Farbstoffe ab⁵⁾.

Farbstoffe sind demnach Resonanzsysteme, in denen zwei oder mehrere Gruppen mit freien Elektronenpaaren (Auxochrome) derart an einem ungesättigten Kohlenstoffgerüst (Chromophor) sitzen, dass

¹⁾ *R. Herz*, B. **23**, 2538 (1890). Besser bekannt sind die Farbstoffe, welche durch Oxydation von Triamino-triphenyl-amin entstehen, denen man aber gewöhnlich die Formel eines einfach geladenen Ions zuschreibt, *E. Weitz*, B. **59**, 2367 (1926).

²⁾ S. die Gemeinschaftsresonatoren von *D. Radulescu*, Z. physikal. Ch. [B] **5**, 177, 189 (1929); **8**, 365, 395 (1930) und weiter *E. Clar*, B. **69**, 607 (1936).

³⁾ Eine Literaturzusammenstellung der Farbtheorien findet sich bei *M. Brandenberger*, Diss. Zürich 1936.

⁴⁾ *R. Wizinger*, Organische Farbstoffe. Berlin-Bonn 1933.

⁵⁾ Dass die Sulfongruppe sich nicht enolisiert, ist vor allem von *F. Arndt* mit *Martius* gezeigt worden, A. **499**, 228 (1932).

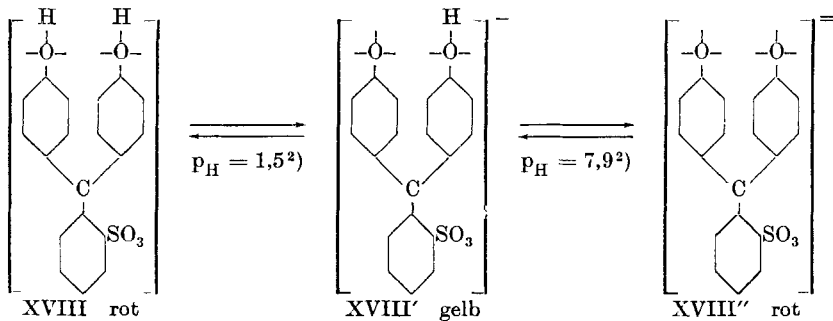
Doppelbindungen ohne wesentliche Änderung der Stabilität der Molekel verschoben werden können¹⁾.

Wir werden uns nur mit zweiseitigen Resonanzsystemen, solchen, die zwei Auxochrome enthalten, befassen. Die Aciditätsverhältnisse dieser Verbindungen sollen bei den Sulfon-phtaleinen untersucht werden. Es sind dies sulfurierte *Döbner's* Violett- bzw. Benzaurin-farbstoffe, deren Sulfo-gruppe im Benzolkern ohne Auxochrom in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom sitzt.

Formel XVIII stellt das Phenolrot und XVIII' XVIII'' seine Dissoziationsprodukte dar. Der Weggang des ersten Protons verwandelt die symmetrische Resonanz in die unsymmetrische XVIII', während der Austritt des zweiten Protons wieder eine symmetrische Form XVIII'' erzeugt. Da die Resonanz Farbträger ist, ist es ohne weiteres verständlich, dass die Dissoziation von einer Änderung der Farbe begleitet ist. Die symmetrischen Formen sind, entsprechend der längern Resonanzkette, immer bei längern Wellen absorbierend als die unsymmetrischen.

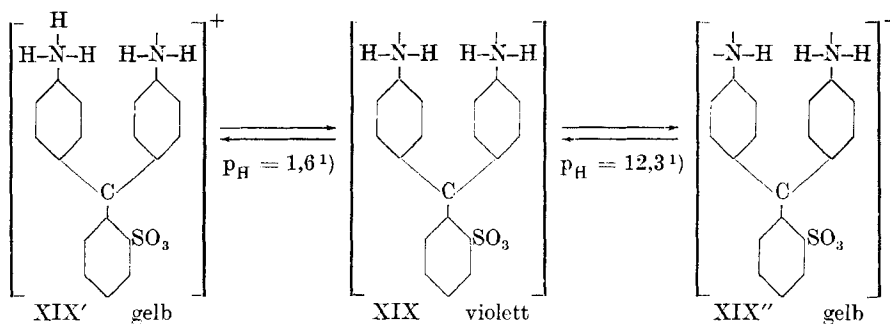
Von der Acidität einer solchen Indikatorsäure ist nun folgendes zu sagen: Die freien Elektronenpaare der Auxochrome können an der Resonanz teilnehmen oder durch ein Proton blockiert werden. Die Tendenz eines solchen Elektronenpaares, ein Proton anzulagern, wird wegen der Resonanzbeanspruchung geringer sein. Dieser Einfluss ist gewaltig, wie man sofort erkennt, wenn man die Dissoziationskonstanten des Phenolrotes mit derjenigen des Phenols vergleicht. Die Aciditätsverstärkung ist von der Grössenordnung von 10^9 . Für die Dissoziationskonstanten eines solchen Indikators sind deshalb zwei Grössen massgebend:

1. Die normale Acidität der betreffenden sauren Gruppe.
2. Die Energiedifferenz der beiden Resonanzsysteme, welche durch die Aciditätsbetätigung ineinander übergeführt werden.



¹⁾ S. auch C. R. Bury, Am. Soc. 57, 2115 (1935) und B. Eistert, B. 69, 2393 (1936).

²⁾ J. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indikatoren. Berlin 1932.



Die stufenweise Dissoziation des Phenolrotes ist nicht nur durch die Ladung bedingt, welche beim Austritt des ersten Protons auf der Molekel zurückbleibt und die Dissoziation des zweiten hindert²⁾. Sie ist auch elektronisch bedingt und etwa folgendermassen zu beschreiben. Wenn das erste Proton die Molekel verlassen hat, wird die neu gebildete Sauerstoffgruppe zu einem viel besseren Elektronenlieferanten für das Zentralatom als die verbleibende Hydroxylgruppe. Die unsymmetrische Resonanz von XVIII' gleicht deshalb sehr stark dem Chinon. Fast das gesamte Elektronenpaar für das Zentralatom wird von einer einzigen Seite geliefert. Die Entlastung der verbleibenden Hydroxylgruppe von der Resonanz hat ihre Aciditätsverminderung zur Folge.

In den Aciditätszahlen solcher Indikatoren muss sich auch die Tatsache ausdrücken, dass eine symmetrische Resonanz stabiler ist als eine unsymmetrische. Wie man sieht, gelangt man beim Durchlaufen der p_H -Skala abwechselnd von einer symmetrischen zu einer unsymmetrischen und wieder zu einer symmetrischen Form, bis schliesslich alle Protonen der auxochromen Gruppen verausgabt sind, wenn nicht vorher das Lösungsmittel eine weitere Erhöhung des p_H -Wertes verhindert. Entsprechend der grösseren Stabilität sprechen wir nun den Formen mit symmetrischer Resonanz das grössere Existenzgebiet auf der p_H -Skala zu.

Dass dies wirklich so ist, zeigt sich am Verhalten des Anilin-sulfon-phtaleins XIX, dem sulfurierten *Döbner*'schen Violett, welches in der nächsten Abhandlung beschrieben wird. Dieser Indikator wechselt seine Farbe im sauren Gebiet nach Gelb. Durch Anlagern des Protons entsteht das unsymmetrische System XIX'. Mit Alkali entsteht der Körper XIX'', den man bei den Triphenyl-methan-Farbstoffen *Homolka*'sche Base nennt. Hier handelt es sich wegen der Ladung der Sulfogruppe um ein negatives Ion.

Die Dissoziationsstufen des Anilin-sulfon-phtaleins sind also denjenigen des Phenolrotes vollkommen analog. Wir sind hier jedoch

¹⁾ S. folgende Abhandlung.

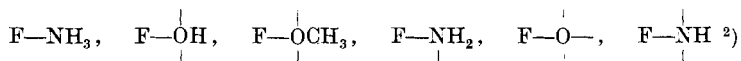
²⁾ G. Schwarzenbach, Z. physikal. Ch. [A] 176, 133 (1936).

in der Lage, den Existenzbereich der symmetrischen Form anzugeben. Dieser beträgt 10 p_H -Einheiten gegenüber nur 7 für den Existenzbereich der unsymmetrischen Form des Phenolrots.

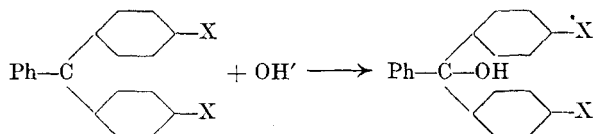
In den folgenden Abhandlungen werden wir eine grosse Zahl verschiedener symmetrisch N-substituierter Anilin-sulfon-phtaleine vom Typus XX beschreiben. Die Umschlagsgebiete dieser Indikatoren sollen uns über die Substituenteneinflüsse an solchen Resonanzsystemen unterrichten.

Zum vornherein sind hier ziemlich komplizierte Verhältnisse zu erwarten. Vor allem wird die Reaktionsfähigkeit des freien Elektronenpaares des Stickstoffs der auxochromen Gruppe massgebend sein, und zwar handelt es sich um seine Tendenz, einen Atomkern anzulagern: seinen nucleophilen Charakter¹⁾ (Basizität). Dieser Atomkern ist entweder ein Proton oder das benachbarte Kohlenstoffatom, mit dem sich dann eine Doppelbindung ausbildet, welche in Resonanz zum zweiten Auxochrom steht. Macht ein Substituent den Aminstickstoff basischer, so erhöht er seine Tendenz, ein Proton anzulagern, aber er erhöht zugleich die Stabilität der Resonanzbindung, welche durch eine Protonenanlagerung eine Änderung erfahren würde.

Die Resonanzsysteme sind also um so stabiler, je nucleophiler das Elektronenpaar der auxochromen Gruppe ist. In folgender Reihe der Auxochrome bekommen wir deshalb zunehmende Stabilität des Resonanzsystems:



Es kommt zur Vernichtung des Resonanzsystems, wenn das Zentralatom nicht mehr genügend Elektronen von den Auxochromen erhält und genötigt ist, seinen Bedarf ausserhalb der Molekel einzudecken. Als Elektronenlieferant kommen etwa die Hydroxylionen in Frage, die in einer wässrigen Lösung immer vorhanden sind:



Aber es gibt unter Umständen auch andere Quellen, wie etwa Cyanid-Ionen (Entfärbung der Triphenyl-methan-Farbstoffe durch Cyanid), Bisulfit-Ionen (Bisulfit-Anlagerungsprodukt) oder ein Reduktionsmittel (Reduktion zu Triphenyl-methan). Besonders die Entfärbung der Triphenyl-methan-Farbstoffe durch Bildung des Carbinols ist gut untersucht worden. Die Farbstoffe vom Typus des *Döbner*-Violetts oder Malachitgrüns sind in dieser Beziehung

¹⁾ C. K. Ingold, Soc. 1933, 1120.

²⁾ F = Farbstoff.

recht unbeständig, indem sie schon in der Gegend von $p_H = 10$ entfärbt werden. Die Sulfon-phtaleine zeigen dagegen eine bemerkenswerte Stabilität gegen die Carbinolbildung, so dass sie sich zur Untersuchung der Aciditätsverhältnisse des Resonanzsystems besonders eignen. Diese „Alkaliechtheit“ der in ortho-Stellung zum Zentralkohlenstoff sulfurierten Malachitgrün-Farbstoffe ist wohlbekannt; sie hat der Farbstoffgruppe des Erioglaucins die technische Bedeutung gegeben¹⁾. Sicher rührt diese Stabilität gegen die Carbinolbildung von der elektrostatischen Wirkung der ionogenen Sulfogruppe her, die dafür sorgt, dass die Konzentration der negativen Hydroxylionen in der unmittelbaren Nähe des Zentralkohlenstoffs immer klein bleibt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

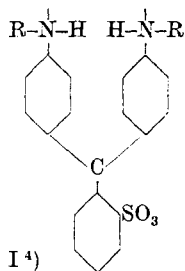
67. Molekulare Resonanzsysteme II.

Herstellung und Eigenschaften substituierter Anilin-sulfon-phtaleine

von G. Schwarzenbach, G. H. Ott und O. Hagger.

(1. IV. 37.)

Wir haben eine grosse Anzahl von Verbindungen der allgemeinen Formel I dargestellt, deren Grundkörper ($R = H$) wir, in Anlehnung an das Phenol-sulfon-phtalein (Phenolrot), Anilin-sulfon-phtalein nennen wollen²⁾. Bisher ist nur ein einziger Vertreter dieser Farbstoffe bekannt geworden, das Diphenylamin-sulfon-phtalein (II, $R = \text{Phenyl}$), das ausserordentlich leicht erhalten wird, wenn man Phenolrot zusammen mit Anilin erhitzt. Auf diese Reaktion, welche *Orndorf* und *Sherwood*³⁾ beschrieben haben, sind wir zufällig gestossen und haben sie zur Herstellung von auch anders substituierten Anilin-sulfon-phtaleinen benutzt.



¹⁾ H. E. Fierz, Künstliche Organische Farbstoffe, S. 232, Berlin 1926.

²⁾ S. auch die Farbstoffe vom Typus des Erioglaucins (*Schultz-Lehmann* Nr. 770), bei denen beide Wasserstoffe der auxochromen Aminogruppen substituiert sind, und die deshalb mit Alkali keinen Farbwechsel zeigen.

³⁾ Am. Soc. 45, 490 (1923).

⁴⁾ In allen Formeln dieser Abhandlung bedeutet jeder Strich ein Elektronenpaar. Die sog. π -Elektronen der Benzolkerne werden nicht eingezeichnet.