

Die chemische und optische Wirkung ionoider Atome

Von **R. Wizinger**

(Eingegangen am 25. Okt. 1940)

Nach O. N. Witts klassischer Theorie¹⁾ muß eine organische Verbindung, um Farbstoffcharakter zu besitzen, einen oder mehrere Chromophore und Auxochrome enthalten. Eine chromophorhaltige Verbindung ohne Auxochrom bezeichnet Witt als Chromogen. Chromophor, Chromogen und Auxochrom erscheinen also als die 3 Bausteine der Farbstoffe.

Die Chromophore O. N. Witts (z. B. $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$), sind bekanntlich ungesättigte Gruppen. Es herrschte vielfach die Anschauung, daß diese ungesättigten Gruppen der eigentliche Ort der Lichtabsorption seien.

Aus der Erkenntnis, daß die chemische Bindung durch eine Wechselwirkung der Valenzelektronen zustande kommt, ergibt sich von selbst, daß auch die Absorption des sichtbaren Lichtes und des angrenzenden Ultraviolett und Ultrarots durch die Valenzelektronen erfolgt. Sitz der Absorption ist also nicht eine engumgrenzte Atomgruppe, sondern die gesamte Wolke der Valenzelektronen einer Verbindung.

Seit dieser Erkenntnis, d. h. seit mindestens 2 Jahrzehnten dürfen wir den Begriff Chromophor nur noch in dem Sinne aufrechterhalten, daß wir darunter verstehen ein Atom oder eine Atomgruppe, welche die Elektronenhülle so beeinflusst, daß überhaupt Lichtabsorption erfolgt oder besonders starke Lichtabsorption stattfindet²⁾. Als letztes Ziel der Forschung er-

¹⁾ O. N. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 522 (1876); Ges. **21**, 321 (1888).

²⁾ Vgl. hierzu: W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] **118**, 321 (1928).

scheint jetzt die genaue Vorausberechnung der Elektronenwolke einer Verbindung und damit auch die ihres Absorptionsspektrums ausgehend von genau bekannten Atommodellen.

Von diesem Ziel sind wir jedoch noch derartig weit entfernt, daß wir einstweilen versuchen müssen, aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial empirische Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten. Diese Regeln bedeuten aber nur dann einen wirklichen Fortschritt, wenn sie gestatten das Tatsachenmaterial in klarerer Weise als bisher zu überblicken und zu systematisieren, wenn sie zu neuen experimentell überprüfbaren Vorraussagen und insbesondere zu neuen Synthesen führen, und wenn sie außerdem elektronentheoretisch sinnvoll sind oder wenigstens klare elektronentheoretische Fragestellungen enthalten. Zur knappen, einprägsamen Formulierung einer Regel über Konstitution und Farbe kann die Bezeichnung „Chromophor“ für besonders wichtige Strukturelemente sehr praktisch sein. Da aber in den allermeisten Fällen mehrere Strukturelemente zusammen wirksam sind, wird es innerhalb weiter Grenzen eine Frage der Konvention sein, wie weit oder wie eng der Chromophorbegriff gefaßt werden soll. Das Wesentliche sollte stets eine neue Erkenntnis und nicht eine neue Nomenklatur sein!

In den Jahren 1924 und 1925 gelangten W. Dilthey und R. Wizinger¹⁾ zu einer Erweiterung der Wittschen Farbtheorie auf koordinationschemischer Grundlage. Das Wesentliche an dieser Umgestaltung sind folgende Erkenntnisse:

1. Die erste Vorbedingung für das Auftreten von Farbe bei organischen Verbindungen ist das Vorhandensein koordinativ ungesättigter Atome.

2. Die Polarisierung eines Systems koordinativ ungesättigter Atome bringt Intensivierung und Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen mit sich.

3. Besonders stark intensivierenden und bathochromen Einfluß haben ionoide koordinativ ungesättigte Atome.

¹⁾ W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2] 109, 273 (1925); R. Wizinger, Angew. Chem. 1926, 564; 1927, 503; Habilitationsschrift, Bonn 1927; Organische Farbstoffe, Bonn, F. Dümmerls Verlag 1933; W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 (1928).

In Anlehnung an den Sprachgebrauch der Wittschen Theorie kann man diese Regeln auch folgendermaßen ausdrücken:

1. Koordinativ ungesättigte Atome sind Chromophore.

2. Polarisierung eines Systems von Chromophoren verstärkt deren Wirksamkeit.

3. Ionoide Chromophore sind besonders stark wirksam.

Es wird also sehr scharf betont die Wichtigkeit des koordinativen Ungesättigtseins, der Polarisierung und des ionoiden Zustandes.

Die Polarisierung eines Systems koordinativ ungesättigter Atome tritt dann ein, wenn auf dieses System einwirken

1. positivierende Gruppen (sog. Auxochrome),

2. negativierende Gruppen (sog. Antiauxochrome).

Die wichtigsten positivierenden Gruppen sind: CH_3- und andere Alkyle; $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $\text{R}_2\text{N}-$. Es sind dies Gruppen, welche die Elektronen des Nachbaratoms weniger beanspruchen als Wasserstoff dies tut. Es sind elektronenliefernde Gruppen.

Die wichtigsten negativierenden Gruppen sind: $-\text{CN}$,

$-\text{N}=\text{N}-$, $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$. Es sind dies Gruppen, welche die Elektronen des Nachbaratoms stärker beanspruchen als Wasserstoff dies tut. Es sind elektronenbindende Gruppen.

Polarisierbar ist, grundsätzlich wenigstens, jedes System mit Doppelbindungen.

Besondere Bedeutung kommt aber der Polarisierung doppelt gebundener C-Atome zu. Doppelt gebundene Kohlenstoffatome kommen, insbesondere in Form von Reihen konjugierter Doppelbindungen und von aromatischen Systemen, in der überwiegenden Mehrzahl aller farbigen organischen Verbindungen vor. Entsprechend der Stellung des Kohlenstoffs in der Mitte des periodischen Systems kann ein doppelt gebundenes C-Atom ebenso leicht oder nahezu ebenso leicht Elektronen aufnehmen wie abgeben. Im ersten Fall haben wir den Übergang von $>\text{C}=\text{C}<$ in das positive Carbeniumion $>\overset{+}{\text{C}}-$, im zweiten Fall den Übergang von $>\text{C}=\text{C}<$ in das negative Carbeniation $>\overset{-}{\text{C}}-$.

Eine Polarisierung von $>\text{C}=\text{C}<$ nach $>\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}<$ bzw. von

$>C=(=CH-CH=)_n=C<$ nach $>\overset{+}{C}-(=CH-CH=)_n-\overset{\cdot}{C}<$
 kann jedoch nur in extremen Fällen eintreten. In der Regel
 liegen Zwischenstufen vor, d. h. es kommt zur Ausbildung eines
 nur mehr oder weniger ausgeprägten Dipols¹⁾.

Man kann daher für die Vinylengruppe und für aromatische
 Systeme die Bezeichnung „amphotere Gruppen“ oder „amphotere
 Auxochrome“ anwenden.

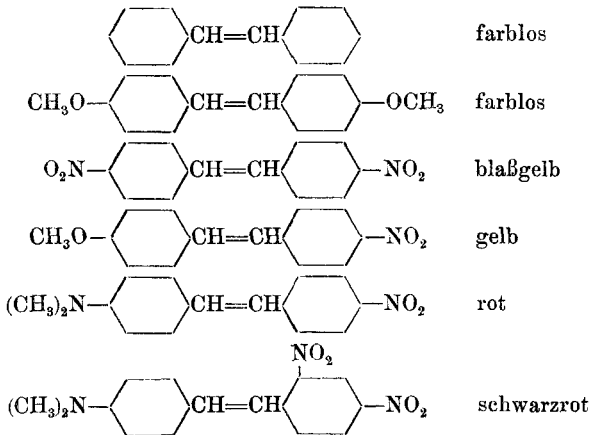
Auch das doppelt gebundene Stickstoffatom, wie es z. B.
 in der Azomethin- und Azogruppe vorhanden ist, kann sowohl
 Elektronen abgeben — im äußersten Fall Übergang von $-N=$
 in das Azeniumion $-\overset{+}{N}-$ — als auch Elektronen aufnehmen —
 im äußersten Fall Übergang von $-N=$ in das Azeniation $-\overset{-}{N}-$.
 Entsprechend der Stellung des Stickstoffs in der rechten Hälfte
 des periodischen Systems ist aber seine Fähigkeit Elektronen
 zu binden stärker ausgeprägt als seine Fähigkeit Elektronen
 abzugeben.

Bei den meisten nicht salzartigen Farbstoffen kann man
 ohne weiteres den Aufbau aus positivierenden, negativierenden
 und amphoteren Gruppen feststellen, so bei den Antrachinon-
 derivaten, den Indigoiden, den Azofarbstoffen, farbigen Nitro-
 körpern u. a. m. Aber auch bei den Molekülverbindungen der
 Chinone und aromatischen Nitrokörper mit Kohlenwasserstoffen,
 Phenolen und Amininen ist dies der Fall. Diese sind um so
 tiefer farbig, je stärker die eine Komponente positiviert und
 die andere negativiert ist²⁾.

Wie bereits vor längerer Zeit ausführlich dargelegt wurde,
 läßt sich besonders anschaulich an Stilbenderivaten zeigen,
 daß starke Farbvertiefung eintritt, wenn an der einen Seite
 eines amphoteren Systems positivierende und an der anderen
 Seite negativierende Gruppen eingeführt werden, während
 positivierende oder negativierende Gruppen allein nur eine
 verhältnismäßig geringe Wirkung zeigen. Der Anschaulichkeit
 halber seien einige typische Beispiele hier nochmals angeführt:

¹⁾ R. Wizinger, a. a. O.

²⁾ R. Wizinger, a. a. O., ferner Z. angew. Chem. 1929, 669;
 Organische Farbstoffe 44—54.



Wir können also bei den nicht salzartigen Farbstoffen folgendes allgemeine Aufbauprinzip feststellen:

Positivierende + polarisierbare + negativierende
Gruppen

Die Chromophore der Wittschen Theorie ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$, —N=N— , —NO , —NO_2 usw. sind als negativierende Gruppen (Antiauxochrome) erkannt. Die Auxochrome Witts sind positivierende Gruppen. Seine Chromogene (Anthrachinon, Benzochinon, Azobenzol usw.) sind aufgebaut aus negativierenden Gruppen und polarisierbaren Gruppen, insbesondere amphoterer Gruppen. Auf Einzelheiten bezüglich der Abhängigkeit der Farbe von Art, Zahl und Stellung der verschiedenen Gruppen soll hier nicht eingegangen werden. Dem synthetisch arbeitenden Farbstoffchemiker sind zwar mehrere Regeln geläufig, ein fruchtbringende Deutung dieser Regelmäßigkeiten, welche den Weg zu neuen Körperklassen oder Reaktion weist, steht aber in den meisten Fällen noch aus.

Für einfacher gebaute farbige Substanzen gilt folgende Gesetzmäßigkeit: Die Farbe ist um so tiefer, je stärker wirksam das Auxochrom einerseits und je stärker wirksam das Antiauxochrom andererseits und je länger die zwischen beiden liegende Reihe polarisierbarer konjugierter Doppelbindungen ist

Die polarisierende Wirkung eines Auxochroms und Antiauxochroms ist jedoch nicht das einzige für die Farbe bestimmende Moment. Von großem Einfluß ist auch der Aufbau

dieser Gruppen selbst. So ist z. B. die positivierende Wirkung der CH_3S -Gruppe nur gering, ihre farbvertiefende Wirkung kann aber unter Umständen sehr beträchtlich sein. Es besteht also keine einfache Parallelität zwischen polarisierender und farbvertiefender Wirkung. Die polarisierende Wirkung eines Substituenten ist nicht das einzige, aber ein äußerst wichtiges Moment für dessen chemische und physikalische Wirkung.

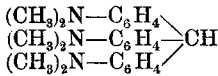
Die Wittsche Theorie war brauchbar bei allen Verbindungen, wo die Chromophore ohne weiteres erkennbar waren. Man konnte die Farbstoffe systematisieren nach den Chromophoren oder Chromogenen. So sprach man von Nitro-, Nitroso-, Azo-, Anthrachinonfarbstoffen usw. Doch bot die Theorie dort keinen Halt, wo chromophore Gruppen im Wittschen Sinne zunächst nicht erkennbar waren, so auf dem großen Gebiet der Farbstoffe der Triphenylmethan-, Xanthen-, Acridinreihe, ferner in der Klasse der Indamine, Oxazine, Thiazine, Diazine u. a. Es sind dies alles Farbsalze mit farbigem Kation.

Durch die chinoide Formulierung nach Niezki wurde es möglich, in die Konstitutionsformeln der Farbsalze Systeme von Doppelbindungen einzuzeichnen, welche als Chromophore im Wittschen Sinne aufgefaßt werden konnten. Ein großer Vorteil der chinoiden Schreibweise war der Umstand, daß sie zu erklären schien, warum Auxochrome in o- oder p-Stellung wesentlich stärker wirksam sind als in m-Stellung.

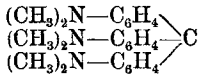
Da sich jedoch die chinoiden Kerne in den Farbsalzen nicht mit Sicherheit nachweisen ließen, und außerdem in den meisten Fällen mehrere Formulierungsmöglichkeiten offen blieben, entspannen sich in großer Zahl z. T. sehr erbitterte Auseinandersetzungen, die aber doch zu keiner Klärung führten. Die meisten dieser Diskussionen boten dem Farbstoffchemiker keine Handhabe zu neuen Synthesen, machten vielmehr gerade die erfolgreichsten Experimentatoren mißtrauisch gegen alle Spekulationen über Konstitution und Farbe¹⁾.

¹⁾ Bezeichnend für diesen allgemein verbreiteten Zustand war die Ansicht des Altmeisters auf dem Anthrachinongebiet, R. E. Schmidt. Seiner Auffassung nach war die Erfindung der Glassinternutsche, mit deren Hilfe man empfindliche, reaktionsfähige Zwischenprodukte aus konz. Säure absaugen konnte, für die Entwicklung der Farbstoffchemie weit wichtiger als viele der Abhandlungen über Konstitution und Farbe, „die ich übrigens gar nicht mehr lese.“ (Privatmitteilung.)

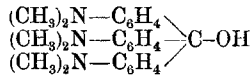
Die chinoide Formulierung der Farbsalze berücksichtigt einen wichtigen Umstand nicht, nämlich den Salzcharakter. Dies ist für jene Zeit auch nicht verwunderlich. Der ionoide Zustand ist aber deshalb von so großer Bedeutung, weil der Übergang eines koordinativ ungesättigten Atoms in den ionoiden Zustand eine beträchtliche Farbvertiefung und Intensivierung hervorruft. Geradezu sprunghafte Wirkung tritt aber auf, wenn ein koordinativ gesättigtes Atom gleichzeitig koordinativ ungesättigt und ionoid wird. Es sei nochmals auf einige bekannte Beispiele hingewiesen:



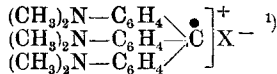
Leukobase des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ gesättigt. Farblos



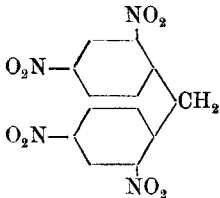
Radikal des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ ungesättigt. Orange gelb



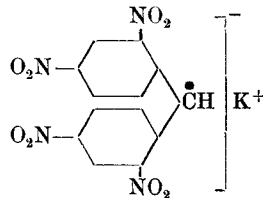
Carbenolbase des Krystallvioletts. Zentralatom koordinativ gesättigt. Farblos



Krystall violett. Zentralatom koordinativ ungesättigt und ionoid



Zentralatom koordinativ gesättigt. Fast farblos



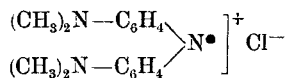
Zentralatom koordinativ ungesättigt und ionoid. Tiefblau

Nach den hier angewandten Symbolen erscheinen die koordinativ ungesättigten ionoiden Atome als optisch höchst wirksame Substituenten.

¹⁾ Um Mißverständnissen, wie sie gelegentlich immer wieder auftauchen, vorzubeugen, sei auch hier (vgl. hierzu auch W. Dilthey u. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 118, 321 ff. (1928) wieder nachdrücklich folgendes betont: Die Hervorhebung eines Atoms durch \bullet soll hinweisen darauf, daß: 1. die Ausfüllung der koordinativen Lücke an diesem Atom einen erheblichen Rückgang der Farbe zur Folge hat, wie experimentell feststeht; 2. daß bei Reaktionen, die zu nichtionoiden Produkten führen,

Wenn das Triphenylchlormethan beim Lösen in flüssigem SO_2 oder aber durch Komplexbildung in den ionoiden Zustand übergeht $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl} \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^\bullet\text{]}^+\text{Cl}^-$ entsteht ein, eventuell komplex gebundenes, Chlorion mit acht äußeren Elektronen und ein Triphenylcarbeniumion, dessen Zentralatom zunächst nur sechs Elektronen auf der äußeren Schale aufweist. Dem Carbeniumion fehlen also zwei Elektronen bis zur Erreichung der Achterschale. Das Carbenium-C hat Elektronenmangel. Es ist daher ein starker Elektronensauger. Mit anderen Worten: das Carbenium-C ist ein sehr stark negativierender Substituent, es ist ein sehr starkes Antiauxochrom. Es muß optisch und, was besonders wichtig ist, auch chemisch die Wirkung eines Antiauxochroms besitzen. Das Carbenium-C wirkt ähnlich, nur wesentlich stärker als eine Nitrogruppe.

In einem Azeniumsalkali, wie z. B. im Bindschedlerschen Grün



hat das Azenium-N-Atom zunächst ebenfalls nur sechs Elektronen auf der äußeren Schale¹⁾. Da aber Stickstoff an sich

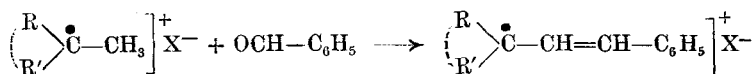
grundsätzlich wenigstens, Anlagerung an dieser Stelle möglich ist. — Diese Symbole sollen aber nicht bedeuten, daß im Ion selbst die Ladung zu 100% an dieser Stelle lokalisiert bleibt unabhängig von der übrigen Struktur des Ions. Es ist vielmehr so, daß im Ion ein Ausgleich der Elektronendichte stattfindet, der sich weder durch die schulmäßigen Valenzstriche, noch durch die modernen Elektronenformeln wiedergeben läßt. Dieser Ausgleich der Elektronendichte kann dazu führen, daß unter Umständen die Ladung auch an einer anderen Stelle des Moleküls in Erscheinung tritt (vgl. besonders bei Pyridinium- und Pyryliumsalzen). Im Sinne der Mesomerielehre sind die hier angewandten Symbole Formeln für sogenannte Grenzzustände. Wie sich in persönlicher Aussprache mit den Herren Fr. Arndt, B. Eistert u. G. Schwarzenbach ergab, bestehen in den Grundanschauungen zumindest keine wesentlichen Gegensätze. Die Frage, ob im gegenwärtigen Augenblick die Beschreibung der Erkenntnisse mit Valenzformeln oder Elektronenformeln zweckmäßiger, didaktisch klarer und heuristisch fruchtbarer ist, soll hier nicht erörtert werden.

¹⁾ Man könnte einwenden, in auxochromhaltigen Carbenium- und Azeniumfarbstoffen sei gar kein Carbenium- oder Azenium-ion mehr vorhanden, da die unbesetzten Elektronen der Auxochrome „anteilig“ geworden seien. Diese Auffassung wird bekanntlich ausgedrückt mit Formeln, welche

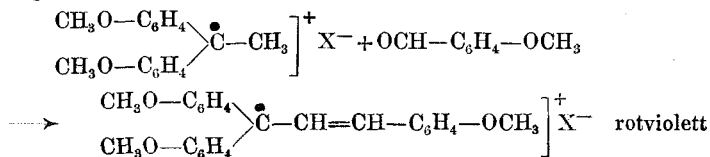
elektronegativer ist als Kohlenstoff, ist das Azenium-N ein noch stärkerer Elektronensauger oder Antiauxochrom als das Carbenium-C.

Die elektronenbindende Wirkung der Antiauxochrome kommt zum Ausdruck in einer Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, die präparativ von größter Bedeutung sind. Nur einige der wichtigsten seien hier gestreift. Im Nitromethan, Azetessigester, Malonester, Cyanessigester, Malondinitril u. a. m. ist unter dem Einfluß der Antiauxochrome, wie man sich nicht ganz exakt ausdrückt, der Wasserstoff der Methyl- bzw. Methylengruppe beweglich geworden. Infolgedessen sind Stoffe dieser Art einer Reihe von Kondensations- und Substitutionsreaktionen zugänglich.

Genau das gleiche Verhalten treffen wir nun bei Methylcarbeniumsalzen an. Diese Salze lassen sich mit Aldehyden, Nitrosokörpern, Ketchloriden usw. glatt kondensieren:



Im Gemeinschaft mit Frl. Dr. A. Grüne und den Herren A. Bellefontaine, H. Lorenz, G. Renckhoff, O. Riester und W. Stevens wurden nach diesem Reaktionsmechanismus eine ganze Anzahl neuartiger Methinfarbstoffe dargestellt¹⁾ z. B.:



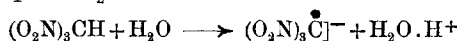
Nitromethan reagiert bekanntlich mit Alkali unter Salz- bildung, d. h. der starke Protonenacceptor HO^- kann ihm ein Proton entziehen:



die alte chinoide Schreibweise in modernisierter Form darstellen. Damit wird aber gerade gesagt, daß Carbenium-C und Azenium-N so starke Elektronensauger sind, daß sie die freien Elektronen der Auxochrome zu binden suchen.

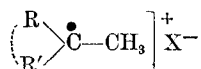
¹⁾ R. Wizinger, DRP. 639 910; R. Wizinger und Auguste Grüne, unveröffentlicht (1930–36); A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; H. Lorenz, Diss. Bonn 1939; G. Renckhoff, Diss. Bonn 1937; O. Riester, Diss. Bonn 1937; W. Stevens, Diss. Bonn 1938.

Trinitromethan gibt sein Proton bereits an den schwachen Protonenacceptor H_2O ab:

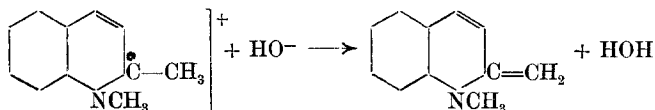


Es ist also bereits Säurecharakter.

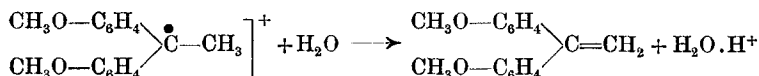
Sind in einem Methylcarbeniumsalz



R und R', die eventuell ringförmig miteinander verknüpft sein können, starke Elektronenspender, so sättigen sie den Elektronen hunger des Carbenium-C-Atoms weitgehend. Dieses ist dann nur noch ein schwacher Elektronensauger. In einem solchen Fall gibt die CH_3 -Gruppe ein Proton nur an starke Protonakzeptoren ab, wie z. B. bei

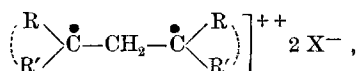


Sind dagegen R und R' schwach positivierende Gruppen, so bleibt das Carbenium-C ein starker Elektronensauger. Schon Wasser vermag dann aus der Methylgruppe ein Proton abzuspalten¹⁾ wie z. B. bei:

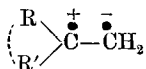


In solchen Fällen bleibt das Carbeniumsalz nur in Lösungen mit großem Säureüberschuß bestehen.

Befinden sich an einer Methylengruppe 2 Carbenium-C-Atome wie in Verbindungen des Typs

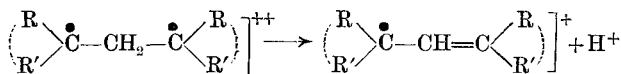


¹⁾ Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß unter Umständen bei der Protonenabspaltung für ganz kurze Zeit das Äthylen in stark polarisierter, besonders reaktionsfähiger Form

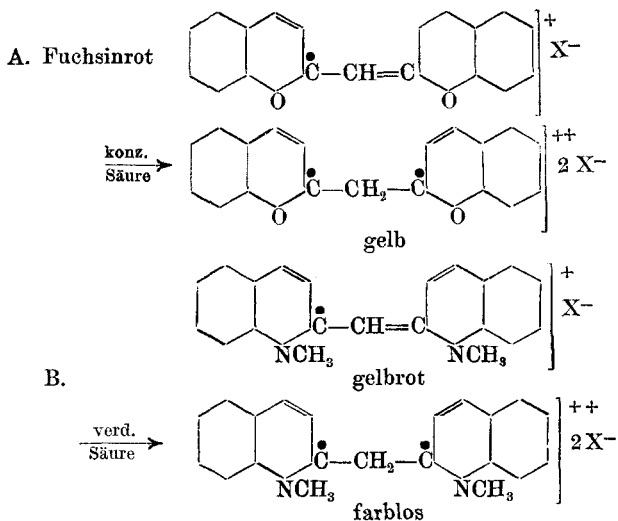


auftreten kann (vgl. R. Wizinger, J. prakt. Chem. [2] 154, 19 (1939).

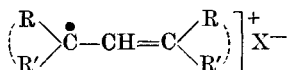
so wird die Neigung zur Abspaltung eines Protons im Sinne des Formelbildes



so außerordentlich groß, daß bei mäßig positivierender Wirkung der Reste R und R' diese Verbindungen nur in konz. Mineralsäuren beobachtbar sind. Erst wenn R und R' stark positivierende Reste sind, welche den Elektronenmangel der Carbenium-C-Atome weitgehend ausgleichen, sind diese Methylen-dicarbeniumsalze auch bei Gegenwart schwächerer Säure beständig. So geht das Dibenzopyrrocyanin (A)¹⁾ erst mit konz. Schwefelsäure in das Dicarbeniumsalz über, während das entsprechende Cyanin der Chinolinreihe (B) bereits durch verd. Säure unter Dicarbeniumsalzbildung entfärbt wird:



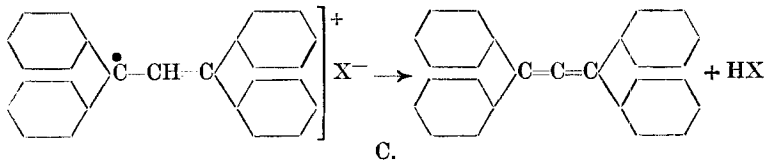
Aber sogar in den Salzen des Typs



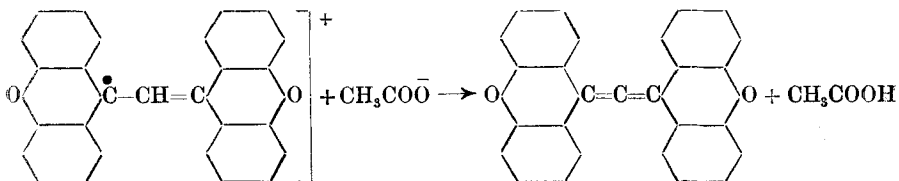
wirkt sich der negativierende Einfluß des Carbenium-C dahin aus, daß das Proton der Methingruppe um so leichter abspaltbar ist, je schwächer positivierend die Reste R und R'

¹⁾ O. Riester, Diss. Bonn 1937.

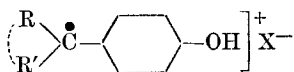
sind. Das Tetraphenylvinylencarbeniumsalz (C) ist sehr unbeständig; es spaltet leicht Säure ab und geht über in Tetraphenylallen¹⁾:



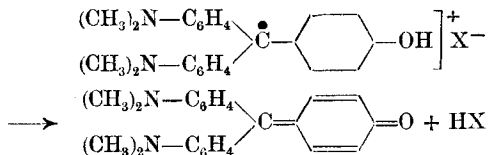
Das entsprechende Xanthenderivat²⁾ ist schon beständiger. Aber auch hier genügt schon Natriumacetat in Eisessig, um das Allen zu erhalten. Bereits Acetationen können also der Methingruppe das Proton entziehen:



Antiauxochrome steigern bekanntlich die Azidität eines Phenols. Es sei nur erinnert an die Reihe: Phenol-p-Nitrophenol-Pikrinsäure. Führen wir in das Phenol in p-Stellung ein Carbenium-C-Atom ein, so zeigt sich, daß die Azidität der Hydroxylgruppe ganz gewaltig steigt. Sie ist um so größer, je weniger positivierend die Reste R und R' sind, d. h. je weniger der negativierende Einfluß gelähmt wird. Carbeniumsalze der Zusammensetzung



geben je nach der Natur der Reste R und R' mehr oder weniger leicht ein Proton ab unter Übergang in mehr oder weniger stark polarisierte Chinone, z. B.:

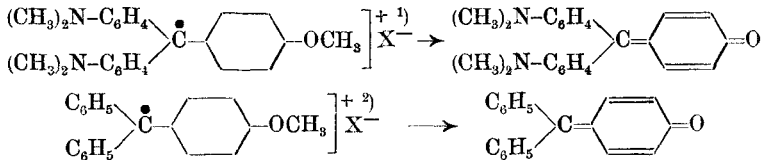


¹⁾ K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 434, 134 (1923).

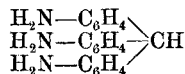
²⁾ G. Renckhoff, Diss. Bonn 1937.



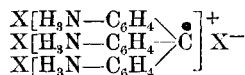
Im ersten Beispiel dürfte die Hydroxylgruppe etwa die Azidität der Essigsäure, im zweiten etwa die der Schwefelsäure besitzen. In der gleichen Linie liegt die Tatsache, daß in den entsprechenden Phenoläthern die Alkylgruppen nur locker gebunden sind und sich durch Erhitzen oder Verseifen leicht abspalten lassen ganz in Analogie zum Trinitroanisol:



Negativierende Gruppen setzen bekanntlich die Basizität eines Amins herab und erschweren damit seine Diazotierbarkeit. Genau das gleiche beobachten wir nun bei Carbenium- und besonders bei Azeniumsalzen mit p- oder o-ständigen Aminogruppen. In der Leukobase des Parafuchsin lassen sich alle



drei Aminogruppen glatt diazotieren, dagegen ist es sehr schwierig, im Parafuchsin selbst alle drei Aminogruppen zu diazotieren. Das Carbenium-C hat die Basizität der Aminogruppen so sehr herabgesetzt, daß die Salze



schwer zu erhalten sind.

Antiauxochrome in o- und p-Stellung zu einem Chloratom bewirken, daß dieses sich leicht gegen HO-, CH₃O-, RNH- usw. austauschen läßt. Es sei nur an das Dinitrochlorbenzol und Trinitrochlorbenzol erinnert. Der gleichen Reaktionsfähigkeit begegnen wir nun bei p-Chlorcarbeniumsalzen³⁾, z. B.:

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 526 (1909).

²⁾ Bistrzycki u. Herbst, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2375 (1903).

³⁾ Patent-Anmeldung I 28754 der I. G. Farbenindustrie.

Betrachten wir nun den allgemeinen Aufbau derartiger Farbstoffe, so ergibt sich, daß diese farbigen Kationen folgende drei Arten von Bausteinen enthalten:

1. Auxochrome, d. h. positivierende Gruppen.

2. Aryle oder sonstige polarisierbare Gruppen.

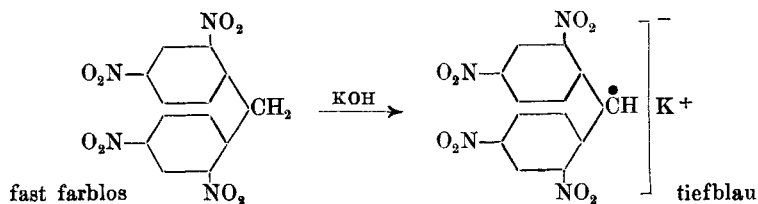
3. Positiv ionoide koordinativ ungesättigte Atome, und diese sind, wie eben gezeigt wurde, Antiauxochrome, d. h. negativierende Gruppen. Diese positiven Ionen besitzen also genau den gleichen allgemeinen Bautypus wie die nicht salzartigen Farbstoffe, nämlich:

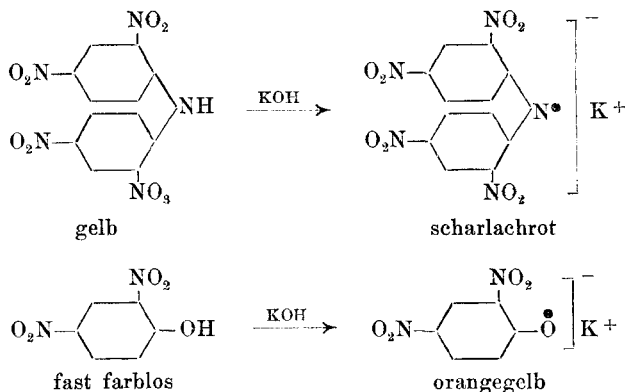
Positivierende + polarisierbare + negativierende
Gruppen

Der Azenium-Stickstoff ist das stärkst wirksame Antiauxochrom, dann folgt der Carbenium-Kohlenstoff. Beide aber sind, wie gezeigt wurde, sowohl hinsichtlich der negativierenden Wirkung wie in der optischen Wirkung den übrigen Antiauxochromen wie $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ u. a. deutlich überlegen. Es bedarf daher bei nichtionoiden Farbstoffen schon der mehrfachen Einführung der üblichen Antiauxochrome in besonders günstiger Anordnung, um die Farbintensität und Farbtiefe von Triphenylmethanfarbstoffen oder Azinen einigermaßen zu erreichen.

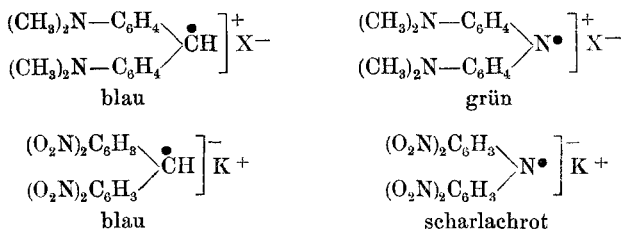
Wenn eine Wasserstoffverbindung unter geeigneten Bedingungen dissoziiert, so bleiben an dem Atom, an welches das Proton gebunden war, die Bindungselektronen zurück. Das negativ ionoide koordinativ ungesättigte Atom besitzt also unbesetzte Elektronen und ist damit zum Elektronenspender geworden. Ein koordinativ ungesättigtes negativ ionoides Atom ist also ein positivierender Substituent; es muß demnach optisch und chemisch die Wirkung eines Auxochroms zeigen und im gleichen Sinne wirken wie eine Aminogruppe.

Die optische Wirkung derartiger negativ ionoider Atome sei durch folgende Beispiele erörtert:





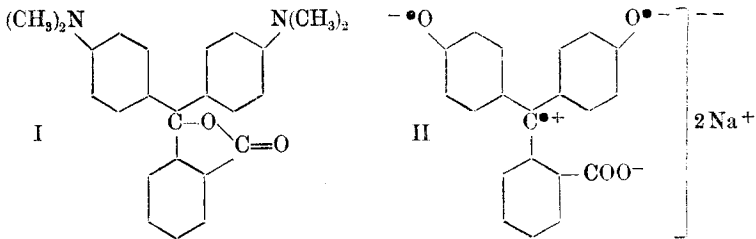
Während der Azenium-Stickstoff dem Carbenium-Kohlenstoff an optischer Wirkung überlegen ist, ist umgekehrt der Carbeniat-Kohlenstoff wesentlich wirksamer als der Azeniat-Stickstoff:



Dies ist durchaus verständlich. Stickstoff ist von Natur elektronegativer als Kohlenstoff. Der Azenium-Stickstoff ist daher ein stärkerer Elektronensauger als der Carbenium-Kohlenstoff. Der Azeniat-Stickstoff dagegen muß eben deshalb ein schwächerer Elektronenspender sein als der Carbeniat-Kohlenstoff. Aus dem noch stärker elektronegativen Charakter des Sauerstoffs ergibt sich, daß der Phenolat-Sauerstoff noch schwächer positivierend wirkt als der Azeniat-Stickstoff, weil er die freien Elektronen noch stärker bindet als dieser.

Immerhin ist die positivierende Wirkung des $-\text{O}^{\ominus}$ noch stärker als diejenige der Dimethylaminogruppe. Das Tetramethyldiaminophthalid (I) ist im Gegensatz zum Dinatriumsalz des Phenolphthaleins (II) noch farblos. Die beiden Phenolat-Sauerstoffatome wirken derart positivierend, daß innere Ioni-

sation und damit Farbe auftritt, während der Einfluß der Dimethylaminogruppen dazu nicht hinreicht¹⁾:



Mit der Erkenntnis, daß die koordinativ ungesättigten negativ ionoiden Atome stark positivierende Gruppen sind, ergibt sich nun weiter, daß auch die intensiv farbigen Carbeniate, Azeniate und Phenolate ebenfalls aufgebaut sind nach dem Schema:

Positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen

Damit aber ist dieses Aufbauprinzip als das allen Farbstoffen zugrunde liegende erkannt, mag es sich nun um nicht-ionoide Farbstoffe handeln oder um Farbsalze mit farbigem Kation oder Anion.

Die alten Wittschen Chromophore sind, wie oben betont, als negativierende Gruppen oder Antiauxochrome erkannt. Die Reihe der Antiauxochrome ist zu ergänzen durch die positiv ionoiden koordinativ ungesättigten Atome (positiv ionoide Chromophore).

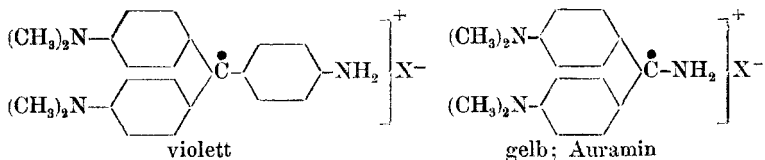
Die alten Wittschen Auxochrome sind positivierende Gruppen. Ihre Reihe ist zu ergänzen durch die koordinativ ungesättigten negativ ionoiden Atome (negativ ionoide Chromophore).

Die große Bedeutung des ionoiden Zustandes liegt darin, daß die ionoiden koordinativ ungesättigten Atome (die ionoiden Chromophore nach Dilthey-Wizinger) die optisch und chemisch am stärksten wirksamen Auxochrome und Antiauxochrome sind.

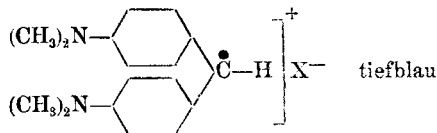
¹⁾ Vgl. hierzu: R. Wizinger, Organische Farbstoffe, S. 60; R. Wizinger u. H. Wenning, Helv. chim. Acta 23, 247 (1940); G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 20, 1591 (1937); C. V. Gheorghiu, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 2, 233 (1935).

Nun ist von den Nitrophenolen, von aromatischen Oxyketonen z. B. dem Alizarin, von Oxyazofarbstoffen u. a. bekannt, daß der Übergang von —OH in—ONa stark bathochrom wirkt. Bei der Cinnamylidenmalonsäure, wo das —OH unmittelbar an der chromophoren Carbonylgruppe sich befindet, trete das Umgekehrte ein. Überhaupt bewirke ganz allgemein, auch bei einfach gebauten Carbonsäuren wie der Benzoesäure, die Salzbildung eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen.

Die Wittschen Chromophore sind, wie wir soeben sahen, negativierende Gruppen, Antiauxochrome, desgleichen der Carbenium- und Azeniumchromophor. Die Inversion der Auxochrome läßt sich nun auch bei Carbeniumsalzen in auffälliger Weise beobachten, z. B.:



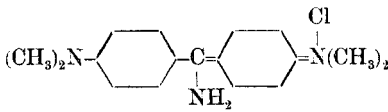
Das Auramin absorbiert bei wesentlich kürzeren Wellen nicht nur als der entsprechende Triphenylmethanfarbstoff, sondern sogar als das entsprechende Diphenylmethanderivat, wo die Aminogruppe überhaupt fehlt:



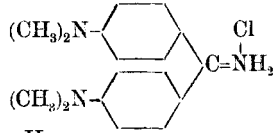
Gerade dieser Fall erschien seinerzeit so überraschend und widerspruchsvoll, daß er zu ausgiebigen Diskussionen über die Konstitution des Auramins geführt hat¹⁾. So wurde die durchaus berechtigte Frage aufgeworfen, ob das Gelb des Auramins nicht vielleicht ein Gelb zweiter Ordnung sei. Eine Absorptionsbande im Ultrarot wurde aber nicht gefunden. Man stritt darüber, ob Auramin chinoide Struktur habe (I) oder ein Imoniumsalz sei (II). Die interessante Beobachtung Sempers²⁾,

¹⁾ Näheres vgl. Fr. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, 3. Aufl. Band 1, S. 70; Berlin 1934, Julius Springer.

²⁾ Liebigs Ann. 381, 234 (1911).



I



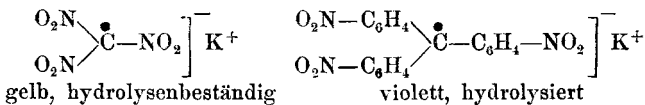
II

daß beim Acetylieren das gelbe Auramin in das tiefblaue Acetylauramin — das wiederum chinoid gebaut sein müsse — übergeht, unterstreicht nur die merkwürdige Erscheinung der Inversion der Auxochrome. Während nämlich die Acetylierung der Aminogruppe sonst immer farbaufhellend wirkt, wirkt sie hier farbvertiefend.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß positiv ionoide Atome Antiauxochrome sind, gelingt es jedoch leicht, die Inversion der Auxochrome zu deuten und darüber hinaus allgemein gültige Beziehungen zu finden, die auch zur Synthese neuer Farbsalze anregen.

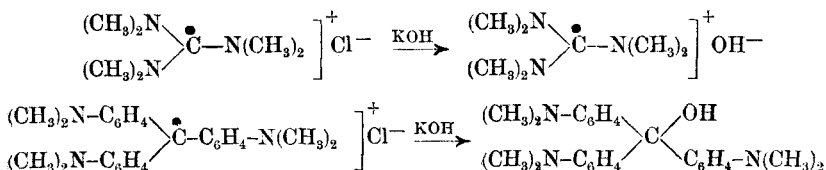
Ersetzen wir im Wassermolekül H—O—H ein H durch O₂N—, so erhalten wir die Salpetersäure O₂N—O—H. Denken wir uns nun zwischen O₂N— und OH einen Benzolkern eingefügt, so gelangen wir zum p-Nitrophenol O₂N——OH.

Dieses ist bekanntlich eine deutlich stärkere Säure als das Phenol ($k = 7,0 \cdot 10^{-8}$ bzw. $1,09 \cdot 10^{-10}$). Das Antiauxochrom O₂N— wirkt also durch den Benzolkern hindurch negativierend auf den Sauerstoff der Hydroxygruppe. p-Nitrophenol ist aber ganz wesentlich schwächer sauer als die Salpetersäure, d. h. der negativierende Einfluß der Nitrogruppe ist nur zu einem Bruchteil durch den Benzolkern hindurchgelangt. Genau das gleiche Bild sehen wir bei der Einführung von Nitrogruppen oder anderen Antiauxochromen in das Methan oder das Ammoniak. Trinitromethan ist eine starke Säure, deren Alkalisalze gegen Wasser durchaus beständig sind. Das Trinitrotriphenylmethan bildet mit alkoholischem Kali tiefviolette Salze. Es ist also deutlich saurer als Triphenylmethan, aber wesentlich schwächer sauer als Trinitromethan, denn die violetten Salze werden durch Wasser zersetzt:



Ganz entsprechend wird auch die positivierende Wirkung der Auxochrome nur zu einem kleinen Teil durch den Benzolkern hindurchgelassen. Chlormethan ist eine nichtionide Verbindung. $\text{H}_3\text{C}^{\bullet+}$, das einfachste Carbeniumion, ist ein derart starker Elektronensauger, daß es das Chlorion fest bindet. Wenn bei einer Reaktion einfache Carbeniumionen auftreten, so addieren sie sich sofort an Gruppen oder Moleküle mit freien Elektronen. So findet z. B. die Entstehung der tertiären Oxoniumsalze ihre Erklärung, wie H. Meerwein¹⁾ gezeigt hat. Führen wir aber Dimethylaminogruppen in das Chlormethan ein, so ionisiert das Chlor ab. Die Dimethylaminogruppen füllen den Elektronenmangel des Carbenium-C so weitgehend aus, daß dieses nur noch eine schwache Anziehungskraft auf das Chlorion ausübt. Das Hexamethyltriamino-carbeniumchlorid (Hexamethylguanidoniumchlorid) verhält sich wie das Chlorid eines Alkali-metalls. Das entsprechende Hydroxyd ist ionoisiert; es ist eine Base von der Stärke der Kalilauge. Das Carbenium-C hat durch die unmittelbare Verknüpfung mit den Dimethylaminogruppen seine elektronensaugende Wirkung weitgehend verloren; es ist nur noch ein schwaches Antiauxochrom.

Durch Zwischenschaltung von Benzolkernen wird aus dem Hexamethyltriaminocarbeniumchlorid das Krystallviolett. Der positivierende Einfluß der Dimethylaminogruppen macht sich auch hier noch insoweit bemerkbar, als diese Verbindung ein Salz ist im Gegensatz zum Triphenylchlormethan. Beim Zusatz von Alkali aber fällt nach einiger Zeit die nichtionisierte Carbinolbase aus. Hier hat das Carbenium-C noch so weit Elektronenmangel, daß es Hydroxylionen bindet:



Weitere Beispiele ließen sich noch in großer Zahl anführen.

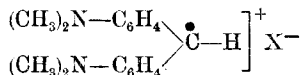
Aus diesen an sich altbekannten Tatsachen ergibt sich folgende, eigentlich selbstverständliche Regel:

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1939).

Ist eine positivierende Gruppe unmittelbar an eine stark negativierende gebunden, so wird deren negativierende Wirkung herabgesetzt. Aus einem starken Antiauxochrom wird so ein schwaches Antiauxochrom. Ist umgekehrt eine negativierende Gruppe unmittelbar an eine stark positivierende Gruppe gebunden, so wird dadurch deren positivierende Wirkung herabgesetzt. Oder einfacher: Unmittelbar miteinander verbundene Auxochrome und Antiauxochrome schwächen sich gegenseitig.

Farbstoffe sind, wie soeben dargelegt wurde, ganz allgemein aufgebaut aus positivierenden, polarisierbaren und negativierenden Gruppen. Die Farbe ist um so tiefer, je stärker wirksam die positivierenden und negativierenden Gruppen sind.

In den tiefblauen Salzen des Tetramethyldiaminobenzhydrols



wirken positivierend die beiden Dimethylaminogruppen. Die polarisierbaren (amphoteren) Gruppen sind die beiden Benzolkerne. Das Carbenium-C-Atom ist die stark negativierende Gruppe. Gehen wir nun zum Auramin über, indem wir das H am Carbenium-C ersetzen durch $-\text{NH}_2$, so wird damit aus dem stark wirksamen Antiauxochrom ein nur noch schwach wirksames. Somit aber muß ein stark hypsochromer Effekt eintreten.

Schalten wir durch Acetylieren, d. h. durch unmittelbares Anfügen eines Antiauxochroms an die Aminogruppe deren positivierende Wirkung weitgehend aus, so erhält das Antiauxochrom $>\overset{\bullet+}{\text{C}}-$ nahezu seine ursprüngliche Stärke zurück: es muß auch wieder Farbvertiefung eintreten.

Diese Betrachtungsweise führt zu folgender Forderung: Ersetzen wir im Auramin die Aminogruppe durch schwächere Auxochrome, so muß sich die Absorption um so mehr nach längeren Wellen verschieben, je schwächer das Auxochrom ist. Gehen wir gar zu Antiauxochromen über, so muß die Absorption bei noch längeren Wellen erfolgen als bei den Salzen des Michlerschen Hydrols. Daß dies in der Tat der Fall ist, geht aus folgender kleinen Zusammenstellung hervor:

rund 730 $m\mu$, dasjenige des Farbsalzes IV bei rund 790 $m\mu$ und dasjenige von VI sogar bei rund 860 $m\mu$ liegt. Die Dialkylaminogruppen wirken also auch hier stärker bathochrom als die Aminogruppe. Die Maxima sind sogar ins Ultrarot verschoben.

Für die Durchführung der Messungen im Ultrarot möchte ich dem damaligen Direktor des physikalischen Instituts der Universität Bonn, Herrn Prof. Dr. H. Konen, sowie Herrn Dr. Buss¹⁾ auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Daß so einfach gebaute Farbsalze eine so überraschend langwellige Absorption zeigen, erklärt sich jetzt in einfacher Weise: Mit dem starken Antiauxochrom $>\overset{+}{\text{C}}^-$ ist das gleiche Antiauxochrom unmittelbar verknüpft, und dies bedingt naturgemäß eine besonders starke Steigerung der Wirksamkeit.

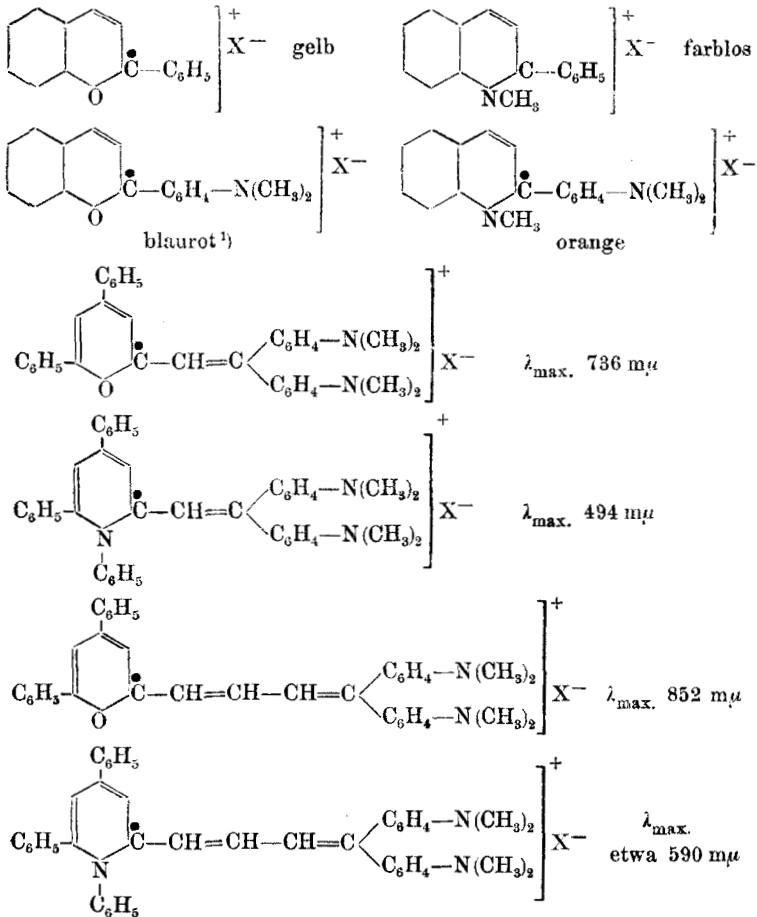
Es ist also möglich, allein durch Variation des mit dem Carbenium-C verknüpften Substituenten bei sonst unveränderter Struktur des Moleküls die Absorptionsbande vom violetten Ende her durch das ganze Spektrum hindurch bis ins Ultrarot zu verschieben.

Pyridiniumsalze sind wesentlich hydrolysenbeständiger als Piryliumsalze. Dies rührt daher, daß die Alkyl- oder Arylaminogruppe den Elektronenmangel des Carbenium-C weitgehend behebt als der ätherartige Brückensauerstoff, der etwa wie eine Phenoxygruppe wirken dürfte. Das Carbenium-C der Piryliumsalze besitzt eine größere Elektronenaffinität und lagert deshalb leichter Hydroxylionen an. Das Carbenium-C-Atom der Piryliumsalze ist also ein stärkeres Antiauxochrom geblieben als dasjenige der Pyridiniumsalze. Daher sind auch Piryliumsalze stets tieferfarbig als die entsprechenden Pyridiniumverbindungen. Einfache Pyridinium- und Chinoliniumsalze sind farblos, Piryliumsalze aber gelb. Wesentlich deutlicher zeigt sich aber die überlegene Wirkung der Gruppe $-\text{O}-\overset{\bullet}{\text{C}}^+$ gegenüber der Gruppe $-\text{N}-\overset{\bullet}{\text{C}}^+$ beim Vergleich entsprechender

R

Pyridino- und Pirylocyanine:

¹⁾ W. Buss, Diss. Bonn 1932.

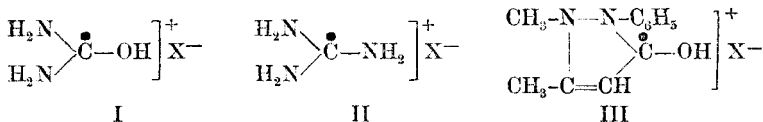


Hypsochrome Effekte von rund 230—250 m μ beim Übergang von einem Pyryloxyanin zum Pyridinoxyanin haben wir häufiger beobachtet²⁾.

Die Farblosigkeit der Salze des Harnstoffs (I), des Guanidins (II), des Antipyrins (III) und vieler anderer Carbeniumsalze mit einer oder mehreren Aminogruppen unmittelbar am Carbenium-C-Atom bietet nun nichts auffallendes mehr.

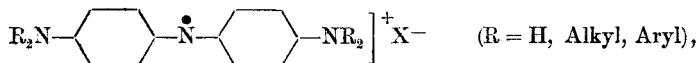
¹⁾ R. Wizinger u. Auguste Grüne, unveröffentlicht.

²⁾ R. Wizinger, Z. angew. Chem. 1938, 895; A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; O. Riester, Diss. Bonn 1937; W. Stevens, Diss. Bonn 1938.

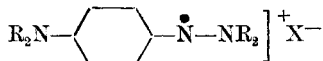


Die Carbonylgruppe und Thiocarbonylgruppe sind, wie schon mehrfach erwähnt, Antiauxochrome. Durch Verknüpfung mit einem Auxochrom wird ihre chemische und optische Wirkung um so mehr ausgeschaltet, je stärker positivierend das Auxochrom ist. Da nun —O^\bullet ein stärkeres Auxochrom ist als —OH , wird verständlich, daß die Salzbildung bei Carbonsäuren von einem hypsochromen Effekt begleitet ist. In gleicher Weise erklärt sich der Farbrückgang bei den oben erwähnten Beispielen: Diacetyl, Oxamid, Thiobenzophenon, Thiokohlensäureester, Thioharnstoff.

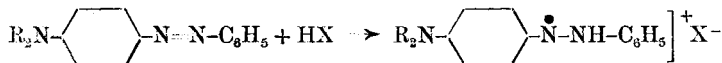
Die Inversion der Auxochrome läßt sich auch in der Klasse der Azeniumsalze an zahlreichen Verbindungen beobachten. Denken wir uns aus Verbindungen vom Typus des Bindschedlerschen Grüns



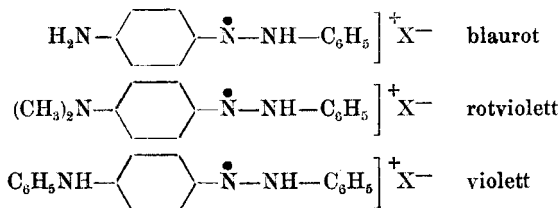
die sämtlich im äußersten Rot absorbieren, einen Benzolkern entfernt, so erhalten wir Verbindungen der allgemeinen Formel:



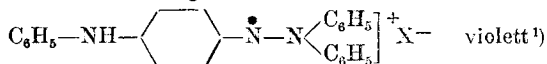
Hierhin gehören die Säureadditionsprodukte an Aminoazofarbstoffe:



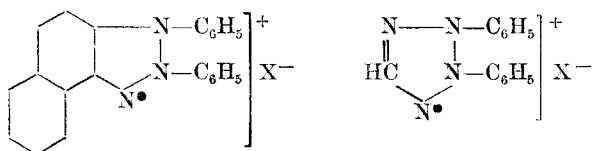
Auf der Bildung derartiger Verbindungen beruht bekanntlich der Farbumschlag der Indicatoren der Azoreihe in saurer Lösung, z. B.:



Erwähnt sei hier auch eine von H. Wieland und Weber beschriebene Verbindung:

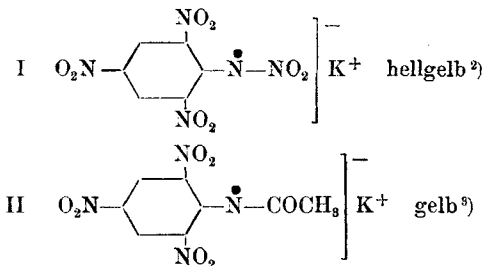


Gegenüber dem Bindschedlerschen Grün und den anderen Indaminen ist ein erheblicher hypsochromer Effekt eingetreten. Freilich hat hier das äußerst starke Antiauxochrom $\text{—N}^{\bullet+}$, das dem Carbenium-C beträchtlich überlegen ist, trotz der mit ihm verbundenen Aminogruppe immer noch eine stärkere optische Wirkung als das Carbenium-C im Auramin. Farblos aber sind die-Triazolium- und Tetrazoliums Salze, z. B.:



Hier hat das Azenium-N seine Eigenschaft als Antiauxochrom weitestgehend verloren. Dementsprechend sind diese Salze auch durchaus hydrolysenbeständig. Die Hydroxyde sind starke Basen.

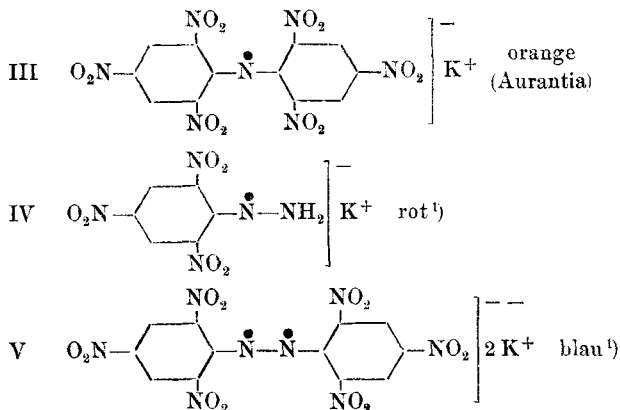
Der Inversion der Auxochrome muß eine Inversion der Antiauxochrome gegenüberstehen, d. h. verknüpfen wir ein negativ ionoides Atom unmittelbar mit einem Antiauxochrom, so muß eine Farbaufhellung eintreten. Umgekehrt aber muß die Verknüpfung eines negativ ionoiden Atoms mit einem Auxochrom eine Farbvertiefung zur Folge haben. Die folgende kleine Zusammenstellung bestätigt die Richtigkeit dieser Arbeitshypothese.



¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 3260 (1910).

²⁾ O. N. Witt u. E. Witte, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3094 (1908).

³⁾ P. van Romburgh, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 10, 138 (1891).



In Verbindung V haben wir das Gegenstück zu den Tetraaryldicarbeniumsalzen vor uns. Hier sind zwei Azenium-N, d. h. zwei starke Auxochrome miteinander verbunden und verstärken sich in ihrer Wirkung, daher die Farbvertiefung nach blau.

In der Reihe der Carbeniate läßt sich die Inversion der Antiauxochrome gleichfalls beobachten, doch steht hier die Ausarbeitung anschaulicher Reihen noch aus.

Wir können das Ergebnis dieser Betrachtung folgendermaßen zusammenfassen:

1. Positiv ionoide koordinativ ungesättigte Atome (positiv ionoide Chromophore) sind starke Antiauxochrome.

2. Negativ ionoide koordinativ ungesättigte Atome (negativ ionoide Chromophore) sind starke Auxochrome.

3. Da sich unmittelbar miteinander verbundene Auxochrome und Antiauxochrome gegenseitig schwächen, wirkt ein Auxochrom an einem positiv ionoiden Chromophor hypsochrom, ebenso ein Antiauxochrom an einem negativ ionoiden Chromophor (Inversion der Auxochrome und Antiauxochrome).

4. Da sich zwei unmittelbar aneinander gebundene Auxochrome oder Antiauxochrome verstärken, wirkt ein Antiauxochrom an einem positiv ionoiden Chromophor bathochrom, desgleichen ein Auxochrom an einem negativ ionoiden Chromophor.

¹⁾ Vgl. hierzu: R. Hansen, Diss. Bonn 1928.