

Die KÖNIGSche Mesochromtheorie in Segmentschreibweise¹⁾

VON J. J. JENNEN

Mit 7 Abbildungen

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. König zum 85. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Inhaltsübersicht

Die in dieser Zeitschrift von W. KÖNIG 1925 entwickelte Farbtheorie²⁾ wird mit Hilfe einer neuen Schreibweise³⁾ weiter ausgebaut.

Die holopolarisierte Form von W. KÖNIG (siehe z. B. Formel F) wird in Segmentschreibweise durch XI wiedergegeben. Jedes reelle Segment stellt ein einsames Elektronenpaar (e. E. P.) dar; es trägt an beiden Enden eine halbe negative Ladung. Mit dem virtuellen Segment dagegen (gestrichelte Linien) wird ein Positron veranschaulicht; es trägt an beiden Enden des Segmentes eine halbe positive Ladung.

Die holopolarisierten Formelbilder sind bei KÖNIG leicht in die Doppelbindungen überzuführen, indem man in irgendeine mit + bezeichnete Lücke ein benachbartes e. E. P. „einschnappen“ läßt unter Ausgleich der Ladungen. Das ist stets nach zwei Seiten hin möglich und führt zu „umgeklappten“ Doppelbindungen, d. h. zu den Bildern der zwei wichtigsten mesomeren Grenzformen. W. KÖNIG ist also ein Vorläufer der Mesomerielehre.

Das reelle Segment kann hier zugleich in zwei unmittelbar benachbarte virtuelle Segmente einschnappen: siehe Formel XII, die den Übergangszustand zwischen den Grenzordnungen K und L darstellt.

Als neue Deutung des Mesochrom-Begriffes von W. KÖNIG wird die folgende gegeben: Konjugation (Aneinanderreihung) reeller und virtueller Segmente. Die beiden Enden tragen eine halbe Ladung; diese ist negativ bei Aciperichromen (Tab. 2), positiv bei Oniumperichromen (Tab. 3). Das Mesochrom ist nicht als verzweigt zu betrachten (wohl aber das Elektronengas von KUHN); dadurch entstehen z. B. die X- und Y-Bande von Malachitgrün (Abb. 7).

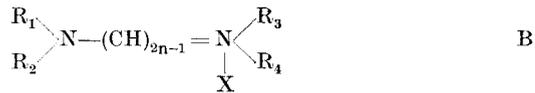
Aufbauend auf die Systematik von W. KÖNIG, werden die Farbstoffe in aci- und oniumhalochrome Verbindungen (siehe Formeln XIII bis XVIII und XXI bis XXIX)

¹⁾ Nach Vorträgen des Verfassers in Hamburg am 18. IX. 1953, in Dresden am 5. IV. 1957, in Leipzig am 8. IV. 1957, in Basel am 17. X. 1961.

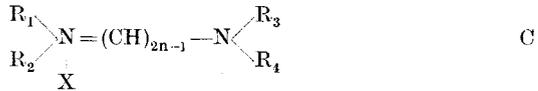
²⁾ W. KÖNIG, J. prakt. Chem. **112**, 1 (1926).

³⁾ J. J. JENNEN, Z. angew. Chem. **65**, 544 (1953), Vortragsreferat. Die neuen Gesichtspunkte wurden entwickelt in 6 Mitteilungen (I bis VI) über „Mesochrom und Perichrom“ in Meded. vlaamse chem. Veren., siehe Chem. Zbl. **1952**, 7629/7630 = I, II, III, IV; **1953**, 3373 = V; **1959**, 11840 = VI.

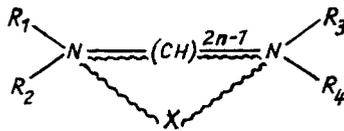
Gruppen der Farbträger, also Chromophor. Eine chinoide Konstitution kommt hier nicht in Betracht. Homologe Reihen werden dann gefunden, die durch die zusammenfassende Formel B wiedergegeben werden.



Im Sinne BAYERS und WILLSTÄTTERS ist diese Formel tautomer mit der Formel C

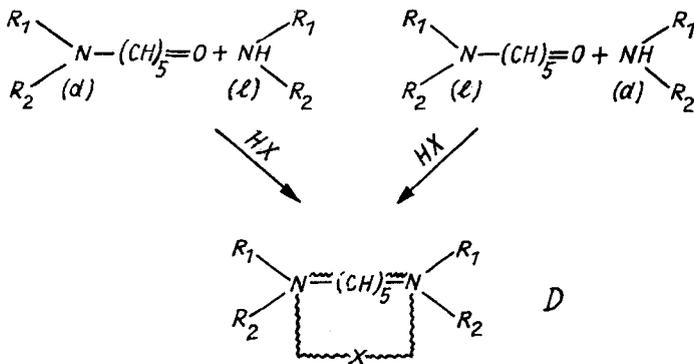


Die Existenz der beiden desmotropen Typen B und C konnte niemals bewiesen werden und dieser Fall „virtueller Tautomerie“ veranlaßte KÖNIG, die beiden Formeln miteinander zu verknüpfen und gemäß der Theorie der Partialvalenzen folgende Einheitsformel aufzustellen, wobei die Zickzacklinien im Sinne der BAYER-GEBHARDSchen „Carboniumvalenz“ ionogene oder heteropolare Bindungen bedeuten



In diesem Farbstoff sind die beiden Stickstoffatome ganz gleichartig gebunden und erfüllen völlig die gleiche Funktion.

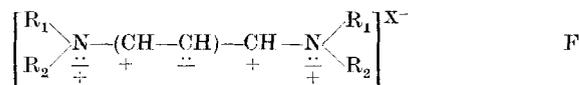
Durch die Untersuchung optisch-aktiver Polymethin-Farbstoffe ist es W. KÖNIG und seinen Schülern⁵⁾ gelungen den experimentellen Beweis für diese Aussage zu liefern. So ließ sich der inaktive intramolekular kompenzierte Farbstoff D auf folgenden zwei Wegen herstellen



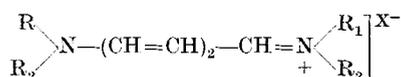
⁵⁾ W. KÖNIG, Z. angew. Chem. **41**, 615 (1928); LANGBEIN, Dissertation, Dresden 1927; BAHL, Dissertation, Dresden 1928.

werden jetzt für das Auftreten von Farbe verantwortlich gemacht. An den Termen „Mesochrom und Perichrom“ wird der Name KÖNIG für immer verbunden bleiben.

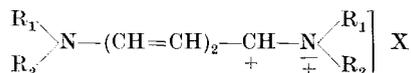
Wenn die endständigen Gruppen in D gleichartig gebunden sein müssen, dann werden auf beide Seiten nach außen hin positive Ladungen in Erscheinung treten. Um dieser Tatsache gerecht zu werden, kann man die Formel D gemäß F schreiben



Auf folgenden deduktiven Weg kommt man nach KÖNIG auch zu dieser völlig symmetrischen Formel. Die primäre positive Ladung auf einen der zwei Stickstoffe der Formel



wird vom Nachbarkohlenstoffatom ein Elektron herüberziehen. Letzteres wird dadurch positiv. In diesem Augenblick sieht der Zustand folgenderweise aus

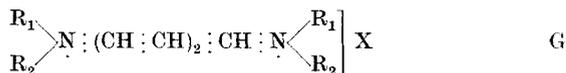


d. h. dem Stickstoff-Oktett reiht sich ein Kohlenstoffsextett an. N und C sind „semipolar“ verknüpft. Ein analoges Spiel wird sich dann zwischen dem positiven C-Atom und seinem Nachbar-C-Atom im Mesochrom einstellen, bis schließlich das am anderen Ende des Mesochroms befindliche C-Atom in denselben positiven Zustand gerät wie das Anfangsatom. Dann sind also auf die Mesochromatome abwechselnd positive und negative Ladungen (Sextette und Oktette) induziert worden, und das ganze Gebilde hat die symmetrische Elektronen-Struktur von F erlangt. Die Substanzen sind durch „fließende heteropolare Bindungen“, die sich neben die normalen Kovalenzen zwischen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen einstellen, charakterisiert. Das Ganze ist nach KÖNIG als ein Gleichgewicht von „elektromeren“ Formen zu denken. Die allgemeine Formel E soll nur den Durchschnittszustand der im Gleichgewicht befindlichen Einzel-Moleküle veranschaulichen. Zwischen ihm und dem rein asymmetrischen Zustand liegt natürlich eine mehr oder weniger große Zahl von elektromeren Zustandsformen, die stetig ineinander übergehen.

Für den speziellen Fall des sogenannten Indoleningelbs hat R. KUHN⁷⁾ in 1930 eine ebenfalls symmetrische Elektronenformel vorgeschlagen, in

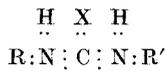
⁷⁾ R. KUHN, A. WINTERSTEIN u. G. BALSER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3176 (1930).

deren Mesochrom nur Oktetten erscheinen. Bei analoger Darstellung würde sich für den obigen Pentamethin-Farbstoff folgendes Bild ergeben:



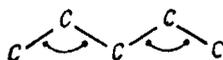
Nach KÖNIG⁸⁾ ist diese letzte Formel mit Dreierbindungen „lediglich für die Konstitution der von keinerlei deformierend wirkenden Energie-Quanten getroffenen Farbstoffe in Betracht zu ziehen“, während die Dipolenformel (F) den erregten Zustand, (beispielsweise durch Lichtquanten) also den eigentlichen Chromo-Zustand, besser auszudrücken scheint.

In einem Studium über die Tautomerie der asymmetrischen Amidine haben BURTLES und PYMAN⁹⁾ in 1923 auch bereits solche Formel mit „Dreierbindungen“ angenommen, und zwar für die mit G übereinstimmende Monomethinverbindung. Bei der Umsetzung der beiden isomeren Formen mit HCl bekommen sie zwei Salze die identisch sind, weil sie ein „common ion“ besitzen. Für dieses gemeinsame Ion geben sie die folgende Formel mit Sesquivalenzen auf:

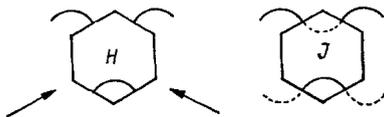


II. Segment-Schreibweise

Wir haben uns nun wieder an die Formel von KUHN gewandt. Weil aber nach PAULING¹⁰⁾ „Dreierbindungen“ nicht beständig sind, haben wir anfangs die π -Elektronen (die zwei anderen sind σ -Elektronen) zwei an zwei aneinander gekuppelt (= pairing) zugunsten der Kohlenstoffatome 2 und 4.



In diesem Fall besitzt das Kohlenstoffseptett nur ein einzelnes π -Elektron, beispielsweise im folgenden Benzolring H mit Pfeil angegeben.



Späterhin haben wir für die anderen im Mesochrom von KUHN anwesenden Kohlenstoffatome die π -Elektronen mit gestrichelten Linien verbunden.



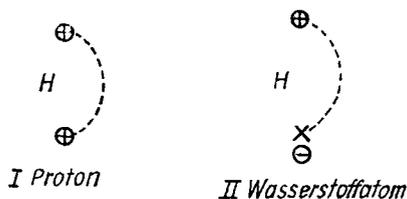
⁸⁾ W. KÖNIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1276 (1934).

⁹⁾ R. BURTLES u. F. L. PYMAN, J. chem. Soc. London **123**, 364 (1923).

¹⁰⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca 1945. S. 265.

Im Falle des Benzols erhalten wir dann eine mehr symmetrische Formel J. Nachher sind wir (Mitt. V, 49) zu der Überzeugung gelangt, daß diese punktierten (virtuellen) Segmente positive Elektronen (= Positronen), die anderen (reellen) Segmente negative Elektronen bedeuten.

Das Proton H^+ veranschaulichen wir nun durch I



Die Positronmasse ist an irgendeinem beliebigen Punkt auf diesem virtuellen Segment gelagert; statt einer ganzen $+$ -Ladung trägt dieses Positron an beiden Enden des Segments eine halbe $+$ -Ladung (Zeichen \oplus). Wie bekannt (s. z. B. BHABBA¹¹) ist die Ladung eher als eine Eigenschaft des Feldes als des Teilchens zu betrachten, während die Masse eine ausgesprochene Teilcheneigenschaft darstellt.

Fügen wir noch ein Elektron ($-e$ -Ladung) hinzu, so bekommen wir ein H-Atom (II). Das eine Ende des Segments hat eine Ladung von $+\frac{e}{2}$ und das andere von

$$\frac{+e}{2} - e = -\frac{e}{2}$$

oder

$$\oplus \text{ plus } (-) = \ominus.$$

Derartiges Segment nennen wir ein „Dipolsegment“. Das Elektron ist demnach ein Dipol, gleich wie ELIEZER¹²) suggerierte.

Die negative Masse des Elektronenmodells von HÖNL¹³) befindet sich möglicherweise auf unserem Segment.

Um die Grundlage dieses viel komplizierteren Modells zu verstehen, müssen wir erwähnen, daß nach der DIRACschen Theorie ein Elektron sich eigentlich immer nur mit Lichtgeschwindigkeit bewegen kann.

SCHRÖDINGER hat zuerst darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis nur bedeuten kann, daß man beim Elektron zwischen einer makroskopischen Bewegung des Gesamtsystems bzw. seines Schwerpunktes und einer von dieser unabhängigen, mit Lichtgeschwindigkeit erfolgenden „Zitterbewegung“ der Ladung zu unterscheiden hat. Beim makroskopisch ruhenden

¹¹) BHABBA, Inst. int. chim. Solvay, cons. Phys. **1950**, 319; Chem. Zbl. **1952**, 5200.

¹²) C. J. ELIEZER, Nature (London) **167**, 78 (1951).

¹³) H. HÖNL, Naturwissenschaften **26**, 408 (1938).

Elektron kann man sich mit HÖNL diese Zitterbewegung, die in der DIRACschen Theorie mit dem Spin des Elektrons identisch ist, als einen kreisförmigen Umlauf der Ladung um den Schwerpunkt des Elektrons vorstellen. Modellmäßig muß also der Schwerpunkt des DIRACschen Elektrons von der mit Lichtgeschwindigkeit um ihn umlaufenden Ladung getrennt sein. Das ist nach HÖNL nur möglich, wenn man sich gemäß Abb. 1 das Elektron als einen „Massendipol“ vorstellt, d. h. als aus einer positiven und einer, etwas kleineren negativen, um den Abstand l getrennten Masse bestehend, dergestalt, daß die Differenz der positiven und des Absolutwertes der negativen Masse gleich der empirischen Elektronenmasse ist. Während der gemeinsame Schwerpunkt zweier positiver Massen stets zwischen diesen liegt, liegt der Schwerpunkt eines solchen Massendipols wegen der Beteiligung der negativen Masse außerhalb des Systems.

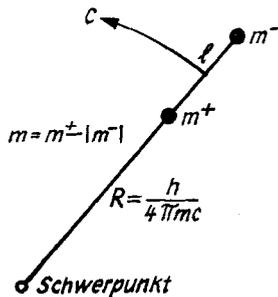


Abb. 1. Zum HÖNLSchen Elektronenmodell

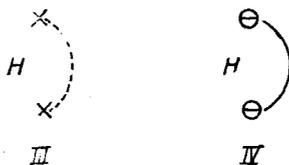
Wir glauben daher, daß unsere Segmente mit Lichtgeschwindigkeit rotieren. An anderer Stelle wollen wir darauf näher eingehen.

Unsere Formel des Wasserstoffatoms legt gleichfalls aus warum das Elektron nicht auf den nach BOHR positiv geladenen Kern fallen kann: ELIEZER¹⁴⁾ liefert hierfür den mathematischen Beweis und beschließt: „it may that some kind of additional forces have to be introduced to correspond to physically permissible results“.

Diese Ansicht stimmt auch mit der Löchertheorie des Positrons überein: nimmt man ein Elektron weg, so hinterbleibt ein Loch, mit positiver Ladung.

Auch DUNITZ und ORGEL¹⁵⁾ verwenden punktierte Linien, um die räumliche Anordnung von Hybridbahnen für ein Loch positiver Ladung (= hole) zu veranschaulichen.

Beigebung eines zweiten Elektrons zu II ergibt das Hybrid-Anion III oder besser IV.



Das reelle Segment (= 2 Elektronen) trägt an beiden Enden eine halbe negative Ladung.

¹⁴⁾ C. J. ELIEZER, Proc. philos. Soc. Cambridge **39**, 173 (1943).

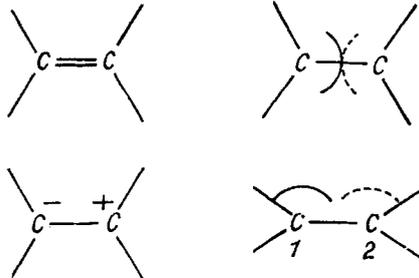
¹⁵⁾ J. D. DUNITZ u. L. E. ORGEL, J. phys. Chem. Solids **3**, 20 (1957), siehe dort Abb. 5.

Die bekannte Erscheinung, wonach 2 Atome mit vakanten Kreisbahnen (vacant orbits) z. B. zwei Fluoratome, unter Bildung einer kovalenten Bindung zusammentreten, wird wiedergegeben durch

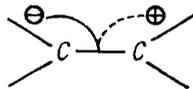


Wenn nun diese Segmente um die Bindungsachse F—F rotieren, sprechen wir von einer σ -Bindung (in diesem Fall bleibt der alte Valenzstrich beibehalten). Wenn die Drehung der Segmente um die Achsen senkrecht zur Zeichenfläche erfolgt, sprechen wir von π -Bindungen und π -Elektronen. Dieses Bild der Quantisierung ist besonders leicht verständlich.

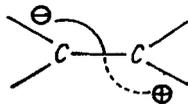
Eine Doppelbindung wird in der üblichen und in der neuen Schreibweise nach folgendem Parallelismus wiedergegeben:



Das Elektronenpaar dreht sich um C_1 . Die punktierte Linie gibt die Stelle an, an der sich das Elektronenpaar befinden müßte, wenn es sich um C_2 drehen würde, was ebenso möglich ist. Mit der neuen Ausdrucksform ist es jedoch auch möglich den Übergangszustand zwischen den beiden Grenzformen durch folgende mesomere Form (Mesoform genannt) wiederzugeben



weil hier die zwei Kohlenstoffatome, resp. eine halbe + - und eine halbe - Ladung tragen; da wo die Segmente einander berühren ist die Ladung neutralisiert. Wenn die Drehung der beiden Segmente verschieden ist, wird die Bindung eine Lemniskatenbindung (L-Bindung) genannt, weil die Elektronen beim Überspringen auf das andere C-Atom ein Lemniskat beschreiben. Wenn beide Segmente in derselben Richtung drehen, bekommt man elliptische Bindungen (E-Bindung).



Lemniskaten und Ellipsen sind die zwei möglichen Kreisbahnen eines Kasinoids.

Benzol kann mit sechs L-Bindungen aufgebaut werden. Infolge der Rotation der Segmente entstehen sechs verschiedene Formen u. zw. drei Grenzformen und drei Mesoformen welche in ein Hexagramm (Hm 8) zusammengebracht sind (s. Abb. 2).

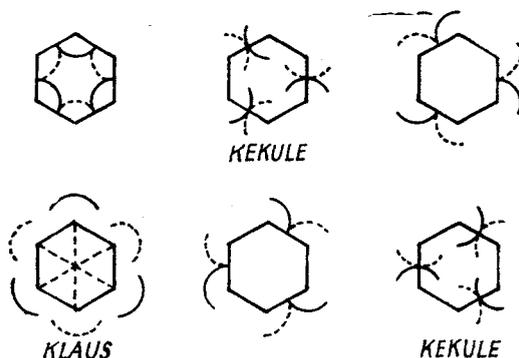
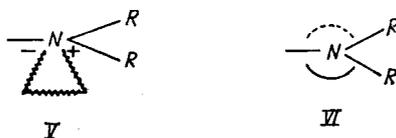


Abb. 2

Dieses labile Isomer (Elektromer) wird β -Benzol genannt weil die Chloraddition zu der Bildung von β -Benzolhexachlorid führt. Die symmetrische Form J (s. S. 193) gehört einem anderen Elektromer (ϵ -Benzol). Alle erdenklichen Elektromere wurden 1955 publiziert¹⁶⁾ und deren Hexagramme (Hm 8 bis Hm 12) in Mitt. II in Med. Vlaam. Chem. Ver. (3) beschrieben¹⁶⁾.

Bringen wir nun diese Schreibweise auf die Theorie von KÖNIG in Anwendung.

1° Auxochrome Gruppen: Diese sind nach KÖNIG (S. 10 von 2)) ganz allgemein befähigt, gegebenenfalls über die Normalwertigkeit ihres Zentralatoms hinaus, gleiche Mengen positiver und negativer Nebenvalenz zu betätigen. Mit anderen Worten: sie besitzen den Charakter von „Dipolen“ z. B. Formel V von KÖNIG²⁾ S. 14, die in Segmentschreibweise in VI übergeht.



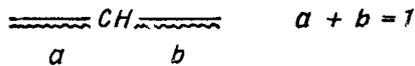
¹⁶⁾ J. J. JENNEN, Ind. chim. belge 20, 1067 (1955).

Die Addition eines Protons $[H]$ ergibt



weshalb die NR_2H -Gruppe positiv ist weil noch ein virtuelles Segment übrig bleibt. Die NH -Bindung ist eine σ -Bindung geworden.

2° Wellenlinien: Nach KÖNIG sind sie „Teilbeträge von Affinität, die sich an ein und demselben Atom zu einer Valenzeinheit addieren“ z. B.



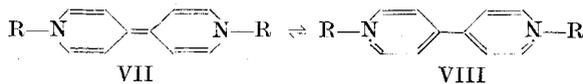
KÖNIG schreibt fernerhin: „Läßt man im Grenzfall die eine der beiden Wellenlinien jeweils gleich Null werden, so resultiert die alte Strukturformel z. B.



Dies bedeutet, daß nach KÖNIG, die alten Strukturformeln als Grenzformen zu betrachten sind, zwischen den der wesentliche Zustand des Moleküls liegt.

Dies ist die Idee der Mesomerie, welche später von INGOLD¹⁷⁾ in 1933 eingeführt wurde. KÖNIG darf also als ein Vorläufer der Mesomerielehre angesehen werden.

In einem Artikel über die Mesomerie werden von RUMPF¹⁸⁾ verschiedene andere Vorläufer der Mesomerie genannt. Ganz besonders darf hier WEITZ¹⁹⁾ erwähnt werden: durch die Synthese von Dipyridylen gelangte er zu einer Fassung die sich der Mesomerie sehr näher kommt, und wofür er die weniger geeignete Bezeichnung „Valenz-Tautomerie“ wählte. WEITZ hält die valenztautomereren Formen VII und VIII für mehr oder weniger identisch



und glaubt, daß der Absättigungszustand jedes einzelnen Moleküls beliebig zwischen den beiden (real kaum existierenden) Extremformen VII und VIII liegen kann. Je nach dem Lösungsmittel ändern sämtliche Moleküle ihren Zustand nach einer oder der anderen Richtung hin.

Da, nach unserer neuen Schreibweise, ein kontinuierlicher Übergang zwischen beiden Grenzformen formulierbar ist, können wir die Teilbeträge

¹⁷⁾ C. K. INGOLD, J. chem. Soc. London **1933**, 1126.

¹⁸⁾ P. RUMPF, Bull. Soc. chim. France **1946**, 1.

¹⁹⁾ E. WEITZ u. TH. KÖNIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2869 (1922).

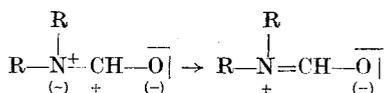
prozentual wie folgt niederschreiben: (IX) oder noch (X) nach einer Rotation von 30°.



KÖNIG hat eine Vereinfachung der Formelsprache auf solche Weise durchgeführt, daß er im allgemeinen nur die holopolarisierten Grenzformen verwendet, obwohl diesen natürlich im mesomeren Geschehen nur eine ganz ephemere Existenz vorbehalten wird.

Die Symbolik von KÖNIG besteht einfach darin, daß man sowohl an die Stelle einer π -Elektronenbindung zwischen zwei Atomen (wie sie in den Chromophoren vorhanden ist) wie an die Stelle eines einsamen Elektronenpaares e. E. P. (wie es in jedem Auxochrom vorkommt) statt des einfachen Striches der klassischen Formeln systematisch das Symbol + (-) setzt. Siehe z. B. Formel F.

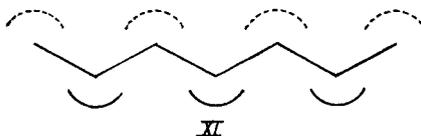
Die holopolarisierten Formelbilder sind in jedem Augenblick äußerst leicht in die Doppelbindungen überzuführen, indem man in irgendeine mit + bezeichnete Lücke ein benachbartes e. E. P., an dem sich eine negative Ladung befindet, „einschnappen“ läßt unter Ausgleich der Ladungen, z. B.



Das ist stets nach zwei Seiten hin möglich und führt zu Formelbildern, deren Doppelbindungen „umgeklappt“ erscheinen, d. h. zu den Bildern der zwei wichtigsten mesomeren Grenzformen. Diese stecken also jeweils latent in der holopolarisierten Form.

Nach FAJANS²⁰⁾ ist es ratsam, die elektrische Natur der bindenden Kräfte klar hervorzuheben, da in den Paar-Oktett-Formeln neben den Elektronen positiv geladene Rumpfe (kernels) und nicht neutrale Atome erscheinen.

Die holopolarisierte Form von KÖNIG wird mit Segmenten wie folgt geschrieben



²⁰⁾ K. FAJANS, *Chimia* (Zürich) **13**, 349 (1959).

3° Mesochrom: Durch Verwendung der Wellenlinien kann KÖNIG ohne weiteres die für die Lichtabsorption maßgebenden längsten Dipol-Konjunktions-Systeme bzw. deren Unterteile ablesen.

Unser reelles Segment kann zugleich in zwei unmittelbar benachbarte virtuelle Segmente einschnappen. Dies wird wiedergegeben durch die hierunter erwähnte Formel XII.

Als neue Bestimmung des Mesochrom-Begriffes können wir folgende geben: Aneinanderreihung (Konjugation) wirklicher und virtueller Segmente. (Ein einzelnes Segment stellt das kürzeste Mesochrom vor.)

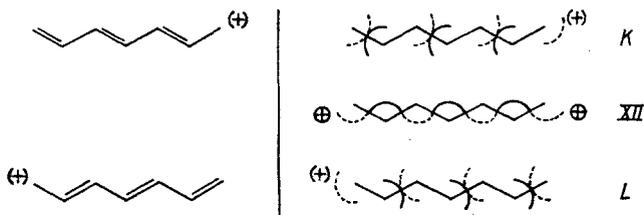
Welche Funktion hat das Mesochrom? KÖNIG bezeichnet mit „Chromozustand“ einen Zustand der sich im Molekül infolge der kontinuierlich erfolgenden Verschiebung von π -Elektronen (gelockerten Valenzelektronen Starks) innerhalb der Kette einstellt. Im Chromozustand (angeregten Zustand) enthält das Mesochrom Dipolen und im Grundzustand Dreierbindungen.

Wir sind der Meinung, die Segmente rotieren im Grundzustand (sie umschreiben dann ein ganzes Hexagramm: je 1/6 der Zeit gibt es eine Dreierbindung) und oszillieren im angeregten Zustand (dann kommt nur ein halbes Hexagramm in Frage) (s. Tab. 1).

Tabelle 1

	Grundzustand	Angeregter Zustand
KÖNIG	Dreierbindung (Formel G)	Dipolen (Formel F)
JENNEN	Rotation von Dipolsegmenten (zu publizieren, s. a. ¹⁶)	Oszillation von realen und virtuellen Segmenten
Molekülbahntheorie	Besetzung des bindenden Zustandes mit 2 Elektronen entgegengesetzten Spins	Ein oder beide Elektronen im lockernden Zustand

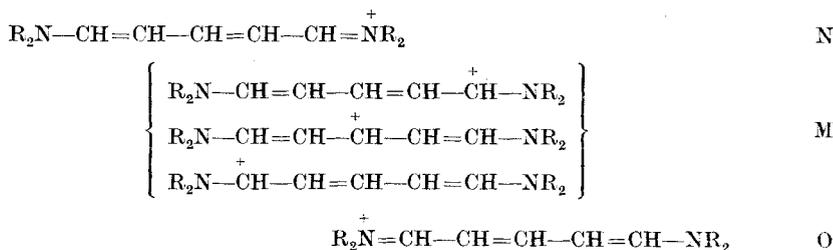
Betrachten wir folgendes halbes Hexagramm:



Die Mesoform XII stellt den verschleierten Zwischenzustand (MÜLLER ²¹) zwischen den Grenzanordnungen K und L dar: die Elektronenverschiebung bleibt irgendwo zwischen diesen Grenzanordnungen hängen.

²¹) E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der Organischen Chemie, Berlin 1940. S. 93.

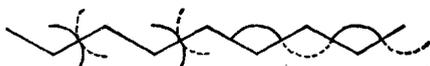
Nach FERGUSON²²⁾ tritt ein Farbstoff des Amidiniumtypus in Resonanz zwischen zwei äquivalenten Strukturen (N und O) aber nur wenn weniger stabile Strukturen (PAULING) durchlaufen werden, so wie zum Beispiel die Formen M:



Bei dem Übergang von K nach L kommt die + -Ladung niemals auf eins der mittleren C-Atome, sondern je nachdem die Ladung rechterseits verschwindet kommt sie linkerseits am anderen Ende der Resonanzkette wieder hervor. Es besteht ein kontinuierlicher Übergang von der einen nach der anderen Grenzform.

Wir nehmen an, daß in diesem Halb-Hexagramm die Mesoform XII den Gleichgewichtszustand der Segmente darstellt. Deshalb sollen beide Perichrome im Mesochrom dieselbe Ladung besitzen, d. h. daß die Segmentenzahl ungerade sein soll.

Im allgemeinen (s. BOHM²³⁾) darf jedes im stabilen Gleichgewicht stehende System in der Nachbarschaft des Gleichgewichtszustandes als ein harmonischer Oszillator angesehen werden. In der Mesoform XII kann man, für eine bestimmte Vinylengruppe die Elektronen nicht aus ihrem Gleichgewichtszustand ziehen ohne daß die anderen folgen:



Die zurücktreibende Kraft ist hauptsächlich abhängig von der Stellung der anderen benachbarten Segmente. Wir dürfen dann auch mit LEWIS und CALVIN²⁴⁾ beschließen, daß derartige Modell analog der elastischen Feder ist, die Longitudinalschwingungen ausführt. Die betreffende Frequenz ist umgekehrt proportional mit der Länge der Kette, oder die Wellenlänge ist:

$$\lambda = kn$$

worin n die Zahl der Vinylengruppen bedeutet.

Mit unserer neuen Schreibweise haben wir das Mesochrom von KÖNIG und den Oszillator von LEWIS und CALVIN für gleich erachtet. Die Theorie

²²⁾ L. N. FERGUSON, Chem. Reviews, Baltimore 43, 413 (1948).

²³⁾ D. BOHM, Quantum Theory, New York 1951. S. 296.

²⁴⁾ G. N. LEWIS u. M. CALVIN, Chem. Reviews, Baltimore 25, 273 (1939).

der letzten Autoren war bis heute unverständlich (s. NIKITINE²⁵); nach DEWAR²⁶) hatten die klassischen Argumente von LEWIS und CALVIN gerade wenig theoretische Bedeutung. Für weitere Kritik der Theorie von LEWIS und CALVIN verweisen wir nach Mitt. V, 41.

4° Perichrome: Die äußeren Enden des Mesochroms werden Perichrome genannt. Da jedes Ende des Segmentes eine halbe Ladung trägt, ist leicht einzusehen, daß jedes Perichrom auch eine halbe Ladung tragen wird. Die Aciperichrome tragen eine halbe negative Ladung und besitzen alle ein reelles Segment.

In untenstehender Tabelle sind die Aciperichrome mit Segmenten formuliert:

Tabelle 2

	KÖNIG	JENNEN (Mitt. III, 198)
Oscaci-Perichrom		
Thiaci-Perichrom		
Imidaci-Perichrom		
Carbaci-Perichrom		

Bei den Aciperichromen ist nach KÖNIG eine negative Hauptvalenz in zwei Teilvalenzen zerlegt. Die geschlängelten Linien werden einfach durch Segmente zersetzt.

Die drei ersten Aciperichrome, die ein einsames Elektronenpaar tragen, nennen wir Hetero-aciperichrome.

Die von Heteroaciperichromen abgeleiteten Oniumperichrome besitzen ein reelles Segment, wir nennen sie R-Oniumperichrome. Ihr Entstehen wird folgendermaßen gedacht: die Heteroaciperichrome nehmen ein Kation, z. B. ein Proton (H^+) auf: zur Bildung der neuen σ -Bindung geben sie zwei einsame Elektronen frei die dann σ -Elektronen werden. Derartige Perichrome werden dann positiv, gehen deshalb zu Oniumperichromen über. Durch Aufnahme der ganzen positiven Ladung (+) des Kations wird die Ladung

$$\ominus \text{ plus } (+) = \oplus$$

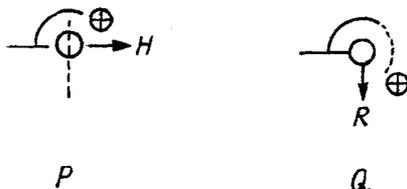
Sie tragen also schließlich eine halbe positive Ladung.

KÖNIG hat die schlummernden positiven und negativen Valenzen bei den Oniumperichromen eingezeichnet (s. Tab. 3). Gleich wie bei den obigen

²⁵) S. NIKITINE, J. Chim. physique 48, 37 (1951).

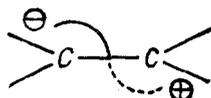
²⁶) M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. London 1952, 3545.

Auxochromen (VT) sollten wir ein reelles und virtuelles Segment einführen müssen; in der Tat ist das reelle Segment für die Ladung $\frac{-e}{2}$ und das virtuelle Segment für die Ladung $+e$ verantwortlich. Wir können dies durch die Formeln P oder Q wiedergeben:



Das virtuelle Segment (in der Formel P rotiert es in einer senkrecht zur Zeichenfläche stehenden Ebene) sowie auch die einsamen Elektronenpaare der Aciperichrome werden wir aus unseren Formeln fortlassen.

Wenn wir erneut die Mesoformel von Äthylen ansehen:



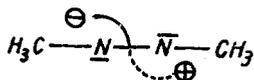
bemerken wir, daß das eine Kohlenstoffatom eine halbe negative während das andere eine halbe positive Ladung trägt. Das erstere ist nun ein Carbaciperichrom, das zweite also ein Carboniumperichrom, der Name KÖNIG gibt ein Kohlenstoffatom an, das am Ende eines Mesochroms steht und einen Überschuß an positiver Ladung hat.

Das Carbaciperichrom ist ein stabilisiertes Oktett mit einem reellen Segment. Das vorliegende Carboniumperichrom ist nun ein desintegriertes Septett (von 7 Elektronen umgeben), es trägt ein virtuelles Segment und wird deswegen V-Oniumperichrom genannt.

Für Azomethan



können wir ebenfalls eine Mesoformel



in Betracht nehmen.

Das erste Stickstoffatom trägt eine halbe negative Ladung, es ist ein Imidaciperichrom. Das andere N-Atom hat eine halbe positive Ladung. Wegen seines desintegrierten Septetts können wir es als ein Gegenstück des Carboniumperichroms ansehen. Es ist auch ein V-Oniumperichrom. Wir werden dieses Perichrom „Azoniumperichrom“ nennen. In der Grenz-

form geht es in einen Azeniumstickstoff über, während das Carboniumperichrom in einen Carbeniumkohlenstoff übergeht.

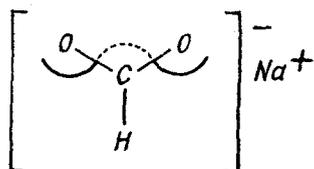
In untenstehender Tab. 3 werden die verschiedenen Oniumperichrome von KÖNIG segmentweise geschrieben.

Tabelle 3

	KÖNIG	JENNEN (Mitt. IV, 140)
Oxonium-Perichrom		
Thionium-Perichrom		
Imidonium*)-Perichrom		
Carbonium-Perichrom		
Azonium-Perichrom		

*) KÖNIG spricht von Ammoniumperichrome; wir meinen, der Name Imidonium, abgeleitet von Imidaci, sei besser.

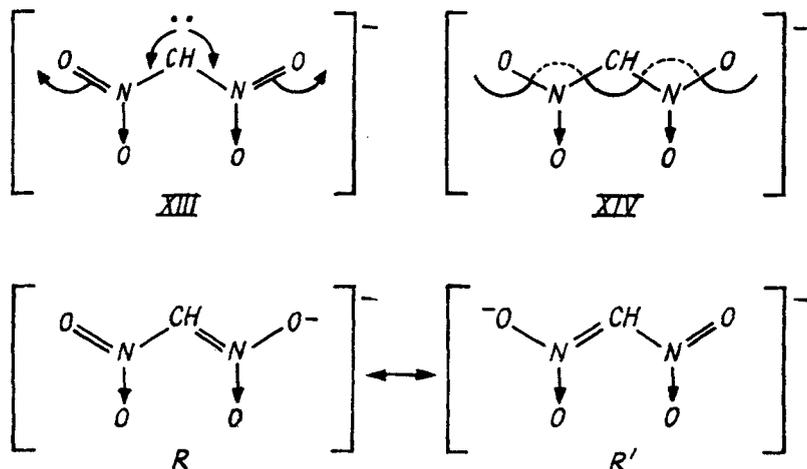
5° Acihalochrome Verbindungen: Die einfachste Dioxaciverbindung ist das Natriumformiat



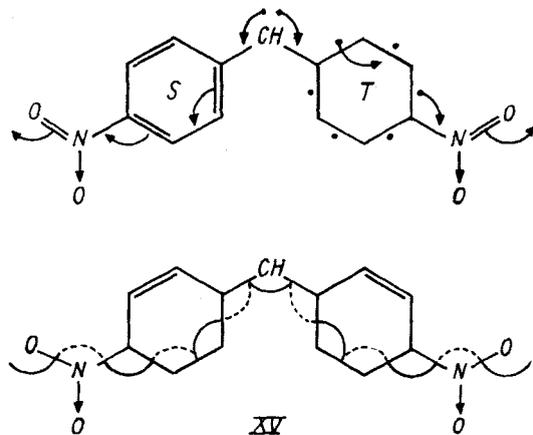
Beide Sauerstoffatome im Formiat sind äquivalent. Dies geht aus den kristallographischen Untersuchungen von ZACHARIASEN²⁷⁾ hervor. Dinitro-

²⁷⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. 62, 1012 (1940).

methan verliert leicht ein Proton, z. B. durch NaOH. Man bekommt ein Carbeniumion mit zwei π -Elektronen (XIII). Diese werden zu den zwei Anti-auxochromen angezogen: es wird eine Dioxaciverbindung XIV gebildet, welche eine Zwischenform zwischen den zwei Grenzformeln R und R' darstellt.

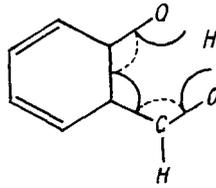


Auch das p-Dinitrodiphenylmethan liefert ein Anion wobei die zwei π -Elektronen vom Carbeniumkohlenstoff weggesogen werden. Es bilden sich zwei merichinoide Benzolkerne, gleich ob von KÉKULÉ (S) oder von der Tripletstruktur (T) ausgegangen wird. Dies ergibt eine Dioxaciverbindung XV. Die Nebenbrücke des Mesochroms sind Vinylengruppen.

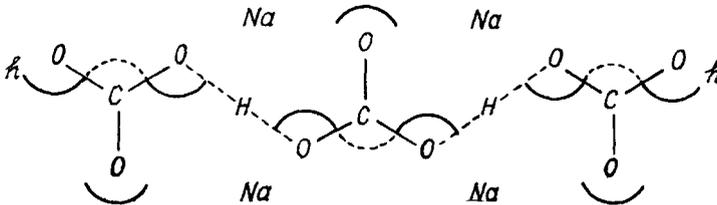


Wasserstoff kann auch als Konjugens auftreten; in diesem Fall erhält man intermolekulare oder intramolekulare H-Brücken. Im letzteren Fall

hat man eine wirklich geschlossene Dipolkette von KÖNIG, z. B. Salicylaldehyd.



Natriumbicarbonat gilt als Beispiel einer intermolekularen H-Brücke, deren Formel hierunter wiedergegeben ist. Das Ordnen der Carbonationen erfolgt nach dem Kristallgitter.



In vielen Fällen stimmt unser Mesochrom mit der aus dem Elektronengasmodell von KUH N (s. u.) stammenden Polymethinkette überein und sind die Mesochrome an jenen Stellen in unsere Strukturformeln einzubringen, wo KUH N ²⁸⁾ die Bindungen kräftig ausgezogen hat.

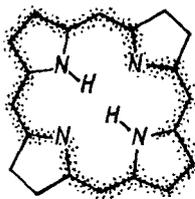
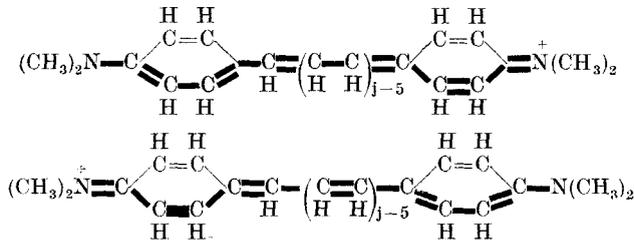


Abb. 3a. Porphin
mit geschlossenem
Elektronengas

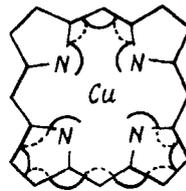
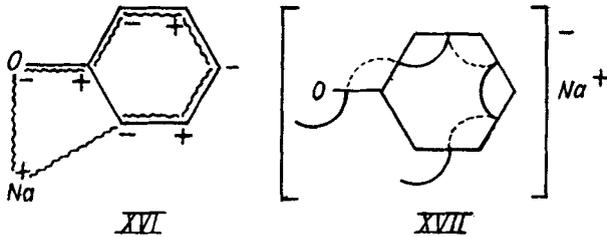


Abb. 3b. Mesochromen
im Kupfersalz
von Porphin

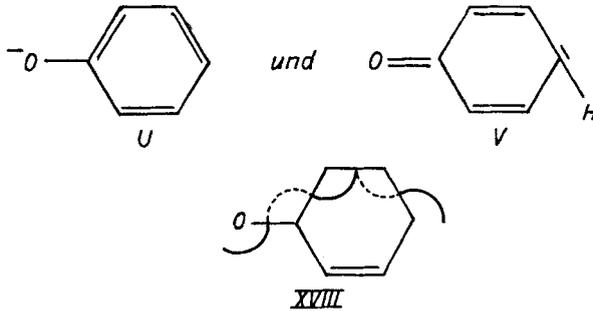
²⁸⁾ H. KUH N , Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 169 (1949); J. chem. Physics **17**, 1202 (1949).

In anderen Fällen kann man bei KUHN die Perichrome nicht mehr erkennen. Nach KUHN²⁹⁾ enthalten die Porphyrinkörper und Phthalocyanine ein ringförmig geschlossenes Elektronengas. Dagegen nehmen wir (Mitt. III, 216 u. 217) zwei Mesochromen und vier Imidaciperichrome an.

Als konkretes Beispiel von gemischten Acisalzen führt KÖNIG das Phenolnatrium an (XVI). Diese Oxacarbocaciverbindung wird in unserer Schreibweise durch XVII symbolisiert.



Von den mesomeren Formen von DILTNEY³⁰⁾ (U und V) leiten wir eine andere Mesoformel XVIII mit kürzerem Mesochrom ab. Beide Mesoformeln gehören verschiedenen Hexagrammen (Vektorbild von α - und ϵ -Benzol resp. für XVII und XVIII).



6° Oniumhalochrome Verbindungen: Hiervon haben wir mehrere Beispiele bei den Farbgeln untergebracht (s. u. Formeln XXI bis XXIX).

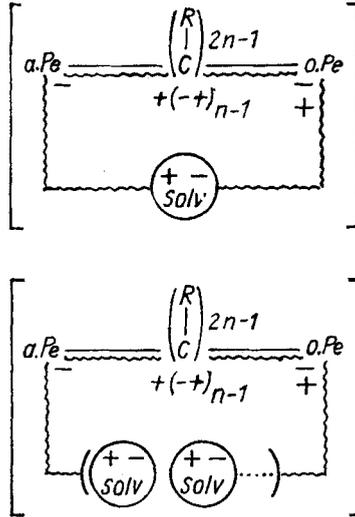
7° Endohalochrome Verbindungen: Im Falle der endohalochromen Verbindungen übernehmen die Perichrome zugleich die Rolle des Konjugens, wie bereits erwähnt. Es entsteht eine Art innerer Salze (s. S. 191).

Um die Solvatochromie zu erklären nimmt KÖNIG an, daß endohalochrome Verbindungen einfache oder Poly-Moleküle von Solvenzien mit stark ausgeprägtem Dipol-Charakter in den Dipolkreis einlagern können. Das

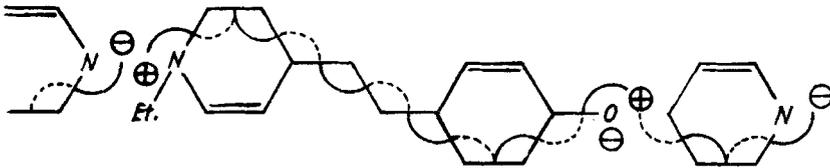
²⁹⁾ H. KUHN, *Chimia* (Zürich) 4, 215 (1950).

³⁰⁾ W. DILTNEY u. C. BLANKENBURG, *J. prakt. Chem.* 142, 180 (1935).

Konjugens K ist dann ein Lösungsmittel-Dipol (Solv.) oder -poly-Dipol
 [(Solv.) (Solv.) (Solv.) . . .].
 + - + - + -



Als geeignetes Beispiel ziehen wir die Merocyanine von BROOKER³¹⁾ an, die wir folgenderweise schreiben:



Merken wir auf, daß dieses Mesochrom nur dann in Gleichgewicht steht, falls die Solventmoleküle als Konjugens fungieren: sonst würden die Energien der beiden Grenzformen dieses Mesochroms verschieden sein (Trennung der Ladungen).

Die Gruppe Äthyl-N \leftarrow hat einen Dipolcharakter und sein virtuelles Segment, das eine +-Ladung trägt (und das wir nicht gezeichnet haben, siehe Formeln P u. Q), spielt eine Rolle beim Festhalten des Imidacylperichroms des Pyridinmoleküls.

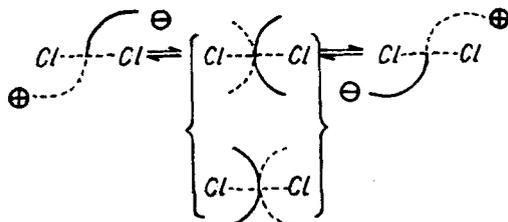
8° Hyperkonjugation: Ebenso wie LEWIS und CALVIN haben wir das Oszillatorenmodell unseren Betrachtungen über die Lichtabsorption von Farbstoffen zugrunde gelegt (s. u.).

³¹⁾ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYES u. D. W. HESELTINE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5350 (1951).

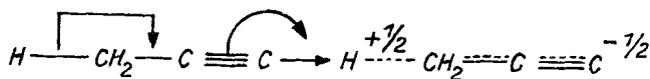
Sehr kürzlich wurde von SHAMIM-AHMAD³²⁾ ein neuer Resonanz-Mechanismus hervorgebracht, der auch für möglich gehalten wird in einfachen Bindungen. Um die Farbe von Chlor und Brom zu erklären, hat er die Hypothese der resonierenden semipolaren einfachen Bindungen („resonating semipolar single bond“) aufgeführt



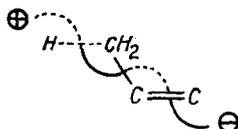
Nach unserer Schreibweise bekommt man



Auf Grund der resonierenden semipolaren einfachen Bindung liefert SHAMIM-AHMAD³³⁾ einen neuen Mechanismus für die Hyperkonjugation. Zwecks Erklärung der Verkürzung der Länge der Bindung C—C in Methylacetylen, wird Semipolarisation der H-Bindungen angenommen und wie folgt geschrieben



Nach unserer Schreibweise bekommt man:



Methylacetylen ist jedoch geradlinig gebaut, so daß im Falle einer Dreifachbindung das Mesochrom eine kleine Dekonjugation erleidet. Deswegen stellt man eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 10–20 m μ ins Kurzwellige fest, wenn man Acetylen-Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Äthylen-Verbindungen vergleicht.

III. Farbgeln

Nach SIMPSON³⁴⁾ können die Maxima eines Farbstoffes auf fünf verschiedene Weisen quantitativ berechnet werden. Entweder kann man den

³²⁾ SHAMIM-AHMAD, J. Indian chem. Soc. **29**, 880 (1952).

³³⁾ SHAMIM-AHMAD u. WAFID, J. Indian chem. Soc. **30**, 17 (1953).

³⁴⁾ W. T. SIMPSON, J. chem. Physics **16**, 1127 (1948).

Weg der HLSP-Methode (Valenzstrukturmethode nach HEITLER und LONDON), oder der HMM-Methode (Methode der Molekülzustände von HUND) oder der GMS-Methode (Störungsrechnung) folgen oder man kann noch eines der zwei folgenden Modelle anwenden: das Elektronengasmodell von KUHN oder das quasi-klassische Modell von LEWIS und CALVIN.

1. Elektronengasmodell von KUHN

Hierin wurde modellmäßig angenommen, daß sich die π -Elektronen entlang einer symmetrischen Polymethinkette frei bewegen können. Unter Zugrundelegung dieser Modellvorstellung kann man den Energieunterschied ΔE zwischen dem höchsten besetzten und dem nächst höheren leeren Niveau des Elektronengases berechnen und somit die Wellenlänge λ des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Länge L der Polymethinkette und der Zahl N von π -Elektronen, die dem Gas angehören. Man findet den Ausdruck

$$\lambda = \frac{8 m c}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1}$$

Darin sind h , m und c Naturkonstanten. Bemerkenswert hängt nach dieser Beziehung λ_{\max} von L und N allein ab. In vielen Fällen (bei den unsymmetrischen Polymethinen und den Polyenen) ist das Elektronengas polyenartig gestört und dann muß man in die Berechnung von λ einen Störungsparameter einbringen. Das Elektronengas kann auch durch Substitution gestört werden.

Weiter sind nach KUHN viele Farbstoffe in Wirklichkeit komplizierter, weil das Elektronengas verzweigt ist. Zum Beispiel in MICHLERSchen Hydroblau gehören die π -Elektronen der Vinylenbrücken auch dem Elektronengas an.

Nach BOROWINSKI³⁵⁾ führen die Bedingungen von KUHN³⁶⁾ für die Verknüpfung der Wellenfunktionen an den Verzweigungspunkten zu paradoxen Ergebnissen, müssen also falsch sein.

Unser Mesochrom ist nicht als verzweigt zu betrachten, da wir annehmen, daß in einem gewissen Augenblick die π -Elektronen in einem Mesochrom lokalisiert sind. Das virtuelle Segment am zentralen C-Atom der Triphenylmethanfarbstoffe sorgt für eine Bifurkation des Mesochroms im gleichen Sinne wie es KÖNIG mittels eines geographischen Vergleichs deutlich machte: „der Rio Negro führt seine Gewässer entweder dem Orinoco oder dem Amazonenstrom zu“.

In Hm 32 von Malachitgrün (Abb. 4) fungiert das zentrale Segment als Bindungselement. Die Tatsache, daß in den Triphenylmethanfarbstoffen von

³⁵⁾ L. A. BOROWINSKI, *Optik u. Spektroskopie* **4**, 526 (1958).

³⁶⁾ H. KUHN, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **58**, 219 (1954); *Z. Naturforsch.* **9a**, 989 (1954); *J. chem. Physics* **22**, 2098 (1954); **25**, 293 (1956).

NEWMAN u. a. ³⁷⁾ nur zwei Ringe an der Resonanz beteiligt sind, wird dadurch verständlich, daß das Mesochrom sich nur über zwei Äste des Moleküls erstreckt. Das Photon wählt ein Mesochrom (einen Zweig des Elektrogenases) heraus und so entstehen die bis jetzt unverständlichen x- und y-Banden von LEWIS und CALVIN (s. u.).

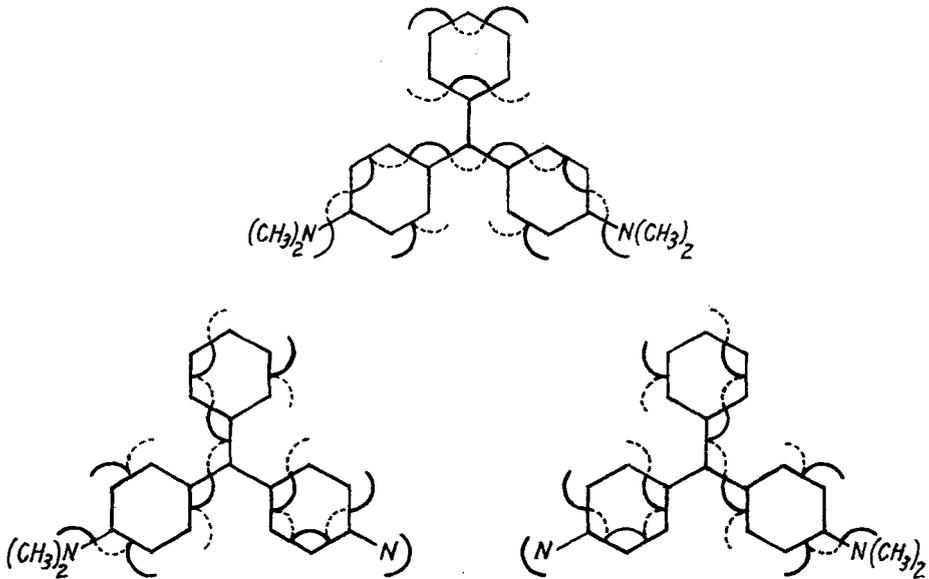


Abb. 4

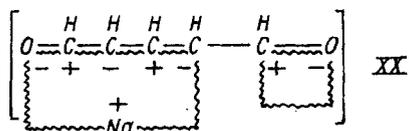
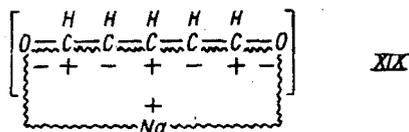
Der Unbestimmtheitsrelation von HEISENBERG nach, kann man nun nicht im selben Augenblick die Energie und die Lage eines Elektrons bestimmen. Größere Genauigkeit beim Bestimmen der Energie bringt übereinstimmend eine größere Ungewißheit beim Bestimmen der Lage mit sich und umgekehrt. Je nachdem entweder das Energie-Niveau oder die Lokalisierung der Elektronen von Bedeutung ist, soll man auch die passende Methode anwenden. Nach LENNARD-JONES³⁸⁾ ist im ersten Fall die Molekülbahnmethode zu wählen, aber in den anderen Fällen (wenn die Elektronen in Bindungen zu verteilen sind — „when it is a question of the electron distribution in bonds“ ist eine Superposition (Aufeinanderlagerung) von Elektronenbahnen (orbitals) mehr geeignet, was aber eine ungenauere Kenntnis der Energie impliziert.

³⁷⁾ M. S. NEWMAN u. N. C. DENO, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3644 (1951).

³⁸⁾ J. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. (London) **A 198**, 13 (1949).

2. Oszillator von LEWIS und CALVIN und Mesochromtheorie

Falls das Konjugens zwischen den Enden des Systems eingeschaltet ist, erhält man das Hauptkonjunktionssystem. Solches System liegt vor beim folgenden Pentamethinfarbstoff, dem Natriumsalz des Glutacondialdehyds.



Neben der in XIX dargestellten Hauptkonjunktion (KÖNIG²⁾, S. 22), ist der Wettstreit von Carbaci-Konjunktionssystemen mit Oxaci-Systemen zu betrachten und sind deshalb Nebenkonjunktionen XX denkbar.

Nach Darlegungen von KÖNIG ist jedes der Nebenkonjunktionssysteme an der Farberzeugung mitbeteiligt und hängt die Lage der Lichtabsorptions-Maxima bei Polymethinfarbstoffen gesetzmäßig davon ab, wieviel Konjunktionssysteme jeweils vorhanden sind. Je größer die Zahl der Moleküle mit umfangreichen Dipolkreisen wird, desto mehr verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen.

Wir nehmen ein Maximum je Mesochrom an. Jedes Nebenkonjunktionssystem bewirkt ein Nebenmaximum.

In der empirischen Formel von SIMPSON

$$\lambda = 100n + C$$

haben wir C von der Beweglichkeit und dem Strahl der Segmente abhängig gemacht und also die letzte Formel wie folgt ausgebildet

$$\lambda = C_1 + C_2 + B_1 = 100n + C_2 + B(R_r - R_v),$$

worin C und B mit dem Konjugationseffekt und dem Bathochromeffect von JONES³⁹⁾ übereinstimmen (s. Mitt. V).

a) Konjugationseffekt erster Ordnung (C₁)

Im Mesochrom mit ungerader Segmentenzahl ist λ ungefähr gleich 100mal die meist vorkommende Segmentenzahl,

$$\lambda = 100n,$$

ungeachtet der Tatsache ob die reellen oder die virtuellen Segmente am meisten vorkommen. Die meist vorkommenden Segmente sind diese des

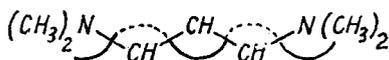
³⁹⁾ R. N. JONES, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2127 (1945).

Perichroms, weil deren Kette stets unpaar ist. Bei den Aciperichromen und den R-Oniumperichromen ist die reelle Segmentenzahl, bei den V-Oniumperichromen die virtuelle Segmentenzahl am größten.

Hierunter folgen je nach Perichrom eingereihte Beispiele:

1. Imidoniumperichrome

a) Tetramethyldiaminotrimethiniumsalze



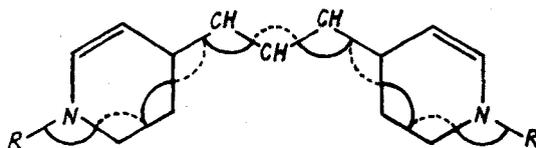
XXI

$$\left. \begin{array}{l} n = 3; \quad \lambda = 309 \text{ m}\mu \\ n = 4; \quad \lambda = 409 \text{ m}\mu \end{array} \right\} \text{KÖNIG}^{4)} \\ n = 5; \quad \lambda = 511 \text{ m}\mu \quad \text{SIMPSON}^{34)40)}$$

Es ist dem Studium eines umfangreichen Materials der verschiedensten Polymethinfarbstoffe zu verdanken, daß KÖNIG zu der folgenden allgemeinen Regel gelangt ist:

„die streptostatische Verlängerung der Kette um je einen Vinylendipol hat im allgemeinen einen konstanten Effekt der Verschiebung von rund 100 m μ zur Folge“ (oder $\Delta\lambda = 100n$).

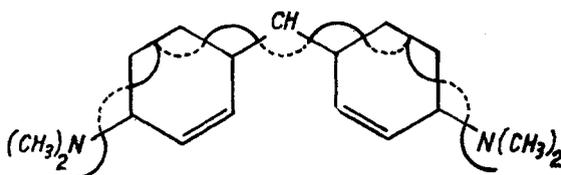
b) MICHLERS Hydrolblau



$$n = 6 \quad ; \quad \lambda = 603 \text{ m}\mu$$

XXII

c) Diäthyl-4,4'-pyridocarbocyanin: BROOKER⁴¹⁾



$$n = 6 \quad ; \quad \lambda = 610 \text{ m}\mu$$

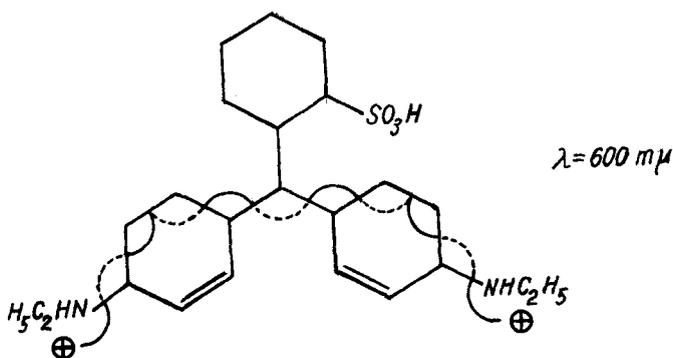
XXIII

Der einzige Unterschied zwischen Farbstoff b) und c) ist die Verschiebung der Nebenbrücken.

⁴⁰⁾ W. T. SIMPSON, J. Amer. chem. Soc. 71, 754 (1949).

⁴¹⁾ L. G. S. BROOKER u. R. H. SPRAGUE, J. Amer. chem. Soc. 67, 1869 (1945).

d) N-Äthylanilinsulfonphthalein: SCHWARZENBACH⁴²⁾.

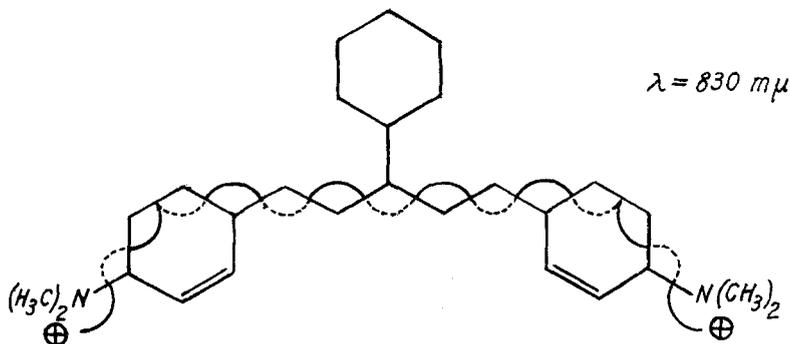


XXIV

Bei diesem Farbstoff neutralisieren ein leicht bathochromer und hypsochromer Effekt einander.

Ein Beispiel mit 7 reellen Segmenten ist der von DUFRAISSE u. a.⁴³⁾ bereitete Vinylen-homolog von Malachitgrün mit $\lambda = 715 \text{ m}\mu$.

e) Ein Farbstoff mit $n = 8$ ist der Divinylenhomolog von Malachitgrün, erhältlich nach WIZINGER⁴⁴⁾ aus α -Methylstyrol und 2 Mol Dimethylaminobenzaldehyd. Der mittlere Phenylring verursacht hier einen geringen Bathochromeffekt zweiter Ordnung C_2 (s. u.).



XXV

2. Imidaciperichrome

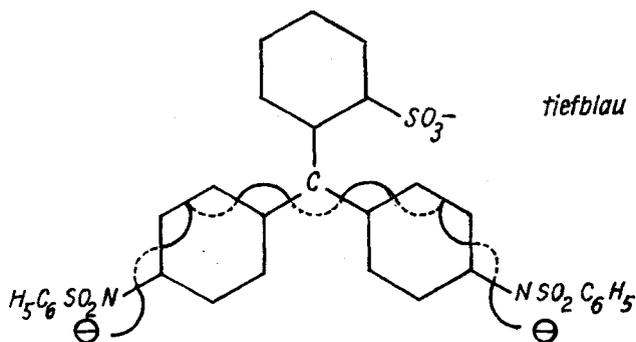
Die Maxima der Imidaciverbindungen sind gleich diesen der übereinstimmenden Imidoniumverbindungen, aus denen die ersteren durch Fortfall eines Protons entstehen. In beiden Fällen bekommen wir dasselbe Mesochrom, einmal mit \oplus - und einmal mit \ominus -Ladung an den beiden Enden; beide Mesochrome befinden sich im Gleichgewichtszustand. SCHWARZENBACH bezeichnet beide Farbstofftypen als symmetrische „Resonanzpartikel“, es sind meist Indikatoren die für zwei verschiedene weit auseinanderliegende pH-Werte dieselbe

⁴²⁾ G. SCHWARZENBACH u. G. H. OTT, *Helv. chim. Acta* **20**, 627 (1937).

⁴³⁾ CH. DUFRAISSE, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **292**, 1977 (1951).

⁴⁴⁾ R. WIZINGER, *Z. angew. Chem.* **61**, 391 (1949).

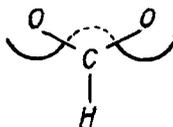
Farbe zeigen. Ein Beispiel ist das Benzolsulfanilidsulfonphthalein, dessen Ion bei etwa pH = 7 nach SCHWARZENBACH⁴⁵⁾ tiefblau ist.



Ein weiteres Beispiel wurde gegeben in Abb. 3b.

3. Oxaciperichrome.

Nach SCHWARZENBACH⁴⁶⁾ absorbiert das Formation ($n = 2$) bei 200 m μ .



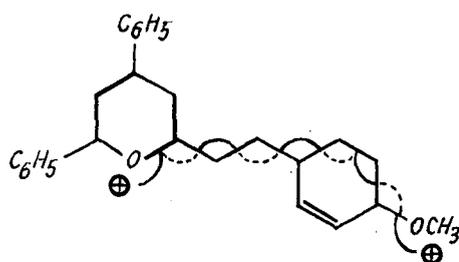
$$\lambda = 200 \text{ m}\mu$$

Weitere Beispiele: siehe Mitt. III.

4. Oxoniumperichrome

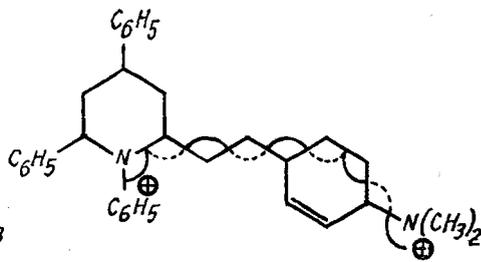
Gleich wie die Imidaciverbindungen können auch die Oxaciverbindungen entweder zwei Protone oder zwei andere Kationen aufnehmen. Ein Beispiel ist Resoreindimethyläther in starker Schwefelsäure.

Auffallend ist die Ähnlichkeit zwischen den beiden folgenden durch WIZINGER⁴⁷⁾ bereiteten Oniumverbindungen, eine hat zwei Oxonium-, die andere zwei Imidoniumperichrome.



$$\lambda = 506 \text{ m}\mu$$

XXVI



$$\lambda = 506 \text{ m}\mu$$

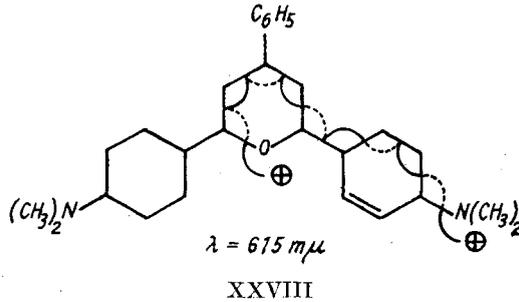
XXVII

⁴⁵⁾ G. SCHWARZENBACH, G. H. OTT u. O. HAGGER, *Helv. chim. Acta* **20**, 507 (1937).

⁴⁶⁾ G. SCHWARZENBACH, LUTZ u. FELDER, *Helv. chim. Acta* **27**, 576 (1944).

⁴⁷⁾ R. WIZINGER, *Helv. chim. Acta* **34**, 2296 (1951).

Im folgenden Beispiel mit Imidonium- und Oxoniumperichrom finden wir das Vektorbild von α -Benzol zurück.

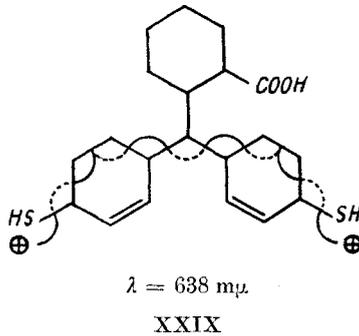


Wenn wir die zwei Dimethylaminophenylgruppen durch Dimethylaminostyrylgruppen ersetzen, kommen zwei Vinylgruppen hinzu, von denen nur eine im Mesochrom eingeschaltet worden ist; deswegen wird λ um etwa 100 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben. WIZINGER⁴⁸⁾ fand 725 $m\mu$, so daß $\Delta\lambda = 110 m\mu$.

Ein Beispiel mit zwei α -Benzolringen ist das Mesochrom von bis 2-(4,6-Diphenylpyrro)-trimethincyaninperchlorat. Dort hat das Mesochrom also acht reelle Segmente was in Übereinstimmung mit der von WIZINGER⁴⁸⁾ gefundenen Wellenlänge $\lambda = 800 m\mu$ ist.

5. Thioniumperichrome

Das Mesochrom von Dithiophenolphthalein (SCHWARZENBACH⁴⁹⁾) besitzt sechs reelle Segmente. Die Lösung in konz. Schwefelsäure besitzt zwei Absorptionsbanden bei 460 und 638 $m\mu$.



6. Carbaci- und Carboniumperichrome

Als Beispiel mit 4 virtuelle Segmente gibt es das Triphenylcarboniumion dessen Hauptmaximum nach FÖRSTER⁵⁰⁾ bei 425 $m\mu$ (s. Hm 29 = Abb. 5) liegt.

Ein anderes Beispiel ist das Mesochrom der Y-Bande von Malachitgrün (s. Abb. 7): $\lambda_y = 430 m\mu$.

⁴⁸⁾ R. WIZINGER, *Helv. chim. Acta* **34**, 1780 (1951).

⁴⁹⁾ G. SCHWARZENBACH u. M. BRANDENBERGER, *Helv. chim. Acta* **20**, 1257 (1937).

⁵⁰⁾ TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45**, 565 (1939).

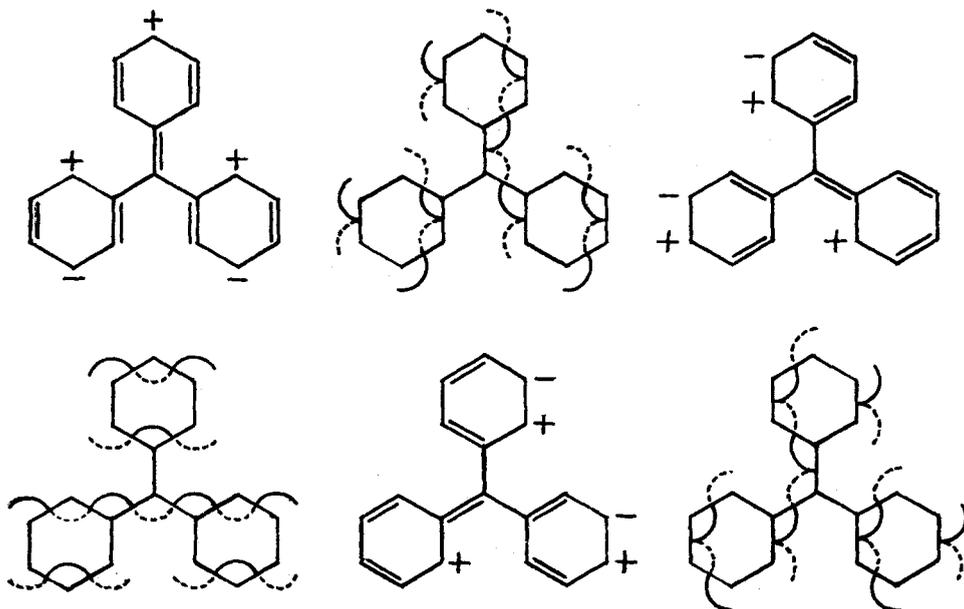
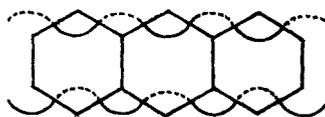


Abb. 5

In der Z-Bande von Anthracen wird das Dicarboniummesochrom von einem Dicarbacimmesochrom derselben Länge begleitet



Anthracen $\lambda_z = 424 \text{ m}\mu$ (HENGST⁵¹)
 Naphthacen $\lambda_z = 525 \text{ m}\mu$ (SCHEIBE⁵²)
 Naphthalin $\lambda_z = 321 \text{ m}\mu$ (HEILBRONNER⁵³)

7. Azoniumperichrome

Da nach WIZINGER⁴⁸⁾⁵⁴⁾ der Azeniumstickstoff ein stärkerer Elektronensauger als der Carbeniumkohlenstoff ist, geht es vor sich, daß Verbindungen mit zwei Azoniumperichromen nicht bestehen. In der hypothetischen Verbindung XXX wird das Azoniumperichrom



⁵¹) HENGST, Z. Naturforsch. **6a**, 540 (1951).

⁵²) G. SCHEIBE u. L. KANDLER, Naturwissenschaften **24**, 412 (1938).

⁵³) E. HEILBRONNER, U. FRÖHLICHER u. PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta **32**, 2479 (1949).

⁵⁴) R. WIZINGER, J. prakt. Chem. **157**, 137 (1941).

Elektronen der anliegenden Carbaciperichrome wegsaugen und wird man ein Imidaci- und ein Carboniumperichrom (XXXI = Pyrimidin) erhalten.

8. Carbimidoniumverbindungen

In den angezogenen Beispielen war die Segmentenzahl stets ungerade. Bei den Oniumverbindungen ist es aber möglich ein V-Oniumperichrom mit einem R-Oniumperichrom zusammen zu treffen. In solchem Fall hat man eine gerade Segmentenzahl.

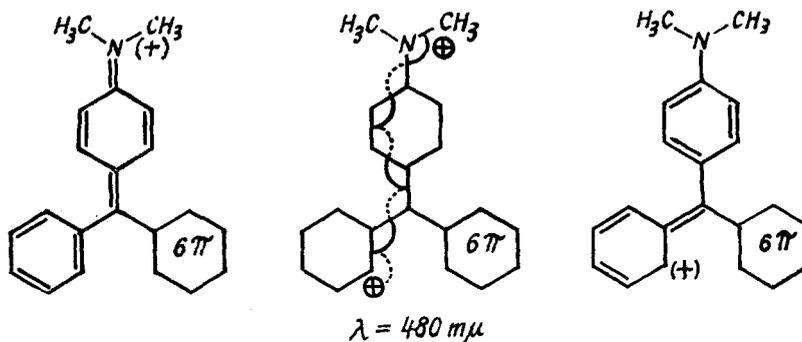
Beispiel ist das Triphenylcarboniumion mit einer einzigen Dimethylaminogruppe: nämlich das Fuchsondimethylimmoniumhalogenid. Zusatz von zwei Segmenten entspricht, nach der Farbregele von KÖNIG, einer Verschiebung $\Delta\lambda$ von 100 m μ . Die Verlängerung um ein Segment wird ein $\Delta\lambda$ von 50 m μ verursachen. Die berechnete Wellenlänge ist

$$\lambda = \lambda_y + 50 = 430 + 50 = 480 \text{ m}\mu.$$

$$\lambda_y = \gamma\text{-Bande von Malachitgrün (Abb. 7).}$$

FÖRSTER⁵⁰) hat 480 m μ gefunden.

Wir wollen betonen, daß auch das Carbimidoniummesochrom zwischen den zwei Grenzformen im untenstehenden halben Hexagramm in Gleichgewicht steht.



Je nachdem die oszillierenden Segmente den Molekülzustand zur linken oder rechten Grenzform überführen, wird an einem der Enden des Mesochroms oben oder unten die ganze positive Ladung erscheinen.

b) Konjugation zweiter Ordnung (C_2)

Während das Maximum vom MICHLERSchen Hydrolblau 610 m μ beträgt, ist λ für die X-Bande von Malachitgrün 621 m μ . Dies ist darauf zurückzuführen, daß in Malachitgrün das Diimidoniummesochrom nicht oszillieren kann ohne somit die π -Elektronen des nicht substituierten Phenylringes zu beeinflussen. Dieses Mesochrom ($n = 6$) ist vom Mesochrom ($n = 3$) durch eine ionogene L-Bindung



getrennt. Das virtuelle Segment dieser Bindung kann nicht schwingen (vibrieren) ohne daß das reelle Segment die Schwingungen hemmen wird und in dieser Weise einen Bathochromeffect verursachen wird, den wir

C-Effekt zweiter Ordnung nennen. Der von BROOKER⁵⁵⁾ eingeführte Begriff „extrachromophoric conjugation“ stimmt damit überein.

Bei den Carotenoiden wurde gefunden (PINCKARD u. a. ⁵⁶⁾), daß durch eine trans-cis-Rotation λ max um 7,5 m μ nach kürzeren Wellenlängen verschiebt. Für eine doppelte Bindung (zwei Segmente) nehmen wir an, daß der C₂-Effekt 7,5 m μ beträgt, wenn die ionogene Bindung eine L-Bindung ist. Bei den Diphenyl-Polyenen fanden KUHN u. a. ⁵⁷⁾, daß eine konjugierte Phenyl-Gruppe mit 1½ aliphatischen Doppelbindungen gleichwertig ist: dies ist nun ohnehin deutlich, da das Mesochrom des Phenylringes aus drei Segmenten besteht. Der C₂-Effekt eines Phenylringes ist dann 7,5 · 1,5 = 11 m μ (s. a. Abb. 7).

Der C₂-Effekt einer E-Bindung stellen wir immer an 30 m μ gleich. Da die Konjugation zweiter Ordnung durch äquatoriale Vektore (statt axiale) (s. Abb. 6).

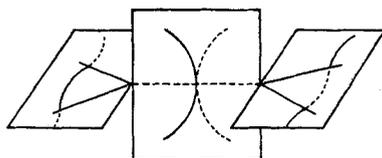


Abb. 6

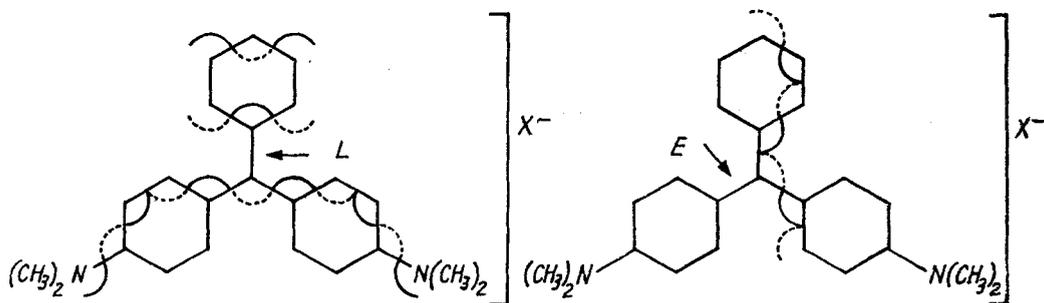


Abb. 7

$$\begin{aligned} \lambda_x &= c_1 + c_2 \\ c_1 &= 100 \text{ u} = 600^{58)} \\ c_2 &= (7,5 \cdot 1,5) = 11 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

$$\lambda_x = 610 + 11 = 621 \text{ m}\mu$$

$$\begin{aligned} \lambda_y &= c_1 + c_2 \\ c_1 &= 400 \text{ m}\mu \\ c_2 &= 30 \text{ m}\mu \end{aligned}$$

$$\lambda_y = 430 \text{ m}\mu$$

⁵⁵⁾ L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE u. R. H. SPRAGUE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1087 (1951).

⁵⁶⁾ PINCKARD, WILLE u. ZECHMEISTER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1938 (1948).

⁵⁷⁾ R. KUHN u. A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta **12**, 899 (1929).

⁵⁸⁾ Exp. = 610 m μ in MICHLERS Hydrolblau.

verursacht wird ist es verständlich, daß eine E-Bindung mehr hemmen wird weil die Segmente der σ -Bindung im selben Sinne schwingen und deshalb eine Reibung erfahren, während dagegen diese einer L-Bindung vielmehr mit gekoppelten Zahnrädern vergleichbar sind.

Beispiele des C_2 -Effektes finden wir in den X- und Y-Banden von Malachitgrün.

Diese Berechnung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden: die beobachteten Werte liegen bei 621 und 430 $m\mu$.

Weitere Beispiele von C_2 -Effekt findet man in der Formel XXV und Abb. 5.

JENNEN⁵⁹⁾ hat auch λ für die para-Banden der Acene berechnet. Bei fortschreitender Anellierung eines Ringes errechnet sich ein Verschiebungseffekt von

$$\Delta\lambda = \Delta C_1 + \Delta C_2 + 100 + 7,5 = 107,5 m\mu.$$

Gefunden beim Übergang von Pentacen nach Hexacen: $693 - 585 = 108 m\mu$.

3. B-Effekt

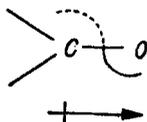
Im Falle von Glutacondialdehyd-natrium



soll der B-Effekt $B_1 = B(R_r - R_v)$ der Berechnung von λ hinzugefügt werden, so daß die allgemeine Formel lautet:

$$\lambda = C_1 + C_2 + B_1.$$

Das elektronaffine Sauerstoffatom (Schlüsselatom) ruft eine Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung hervor. Deshalb nehmen wir eine E-Bindung an



Um anzudeuten, in welcher Richtung das bindende Elektronenpaar überwiegend beansprucht wird, benutzt EISTERT keilförmige Bindestriche. Wir geben die erhöhte Elektronendichte durch eine Abkürzung des Segmentenradius wieder.

Das Sauerstoff-Oktett wirkt lockernd auf das Oktett von C_1 . Durch dieses desintegrierte Oktett wird C_2 seine Elektronen fester binden. Durch das Schlüsselatom werden also die Oktette von C_1 , C_2 , C_3 abwechselnd gelockert und stabilisiert: m. a. w. der A-Effekt besteht in ein abwechselndes Ver-

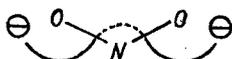
⁵⁹⁾ J. J. JENNEN, Meded. vlaamse chem. Veren., 19, 30 (1957) = Chem. Zbl. 1962, 9278.

kürzen und Verlängern der Segmentenradien. Wenn der Radius des reellen Segmentes (R_r) verkürzt, so hat dieses Inkrement, infolge des Pendelgesetzes, eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz zur Folge, also einen hypsochromen Effekt ($B_1 = \text{negativ}$). Hierdurch wird die Formel von SIMPSON³⁴) erläutert

$$\lambda = 400 - b = 362 \text{ m}\mu$$

da $R_r < R_v$ oder $R_r - R_v$ negativ ist.

Führt man ein Stickstoffatom in das Mesochrom ein, so kann sich der umgekehrte Effekt (+B-Effekt) vortun. Zum Beispiel das Nitrition.



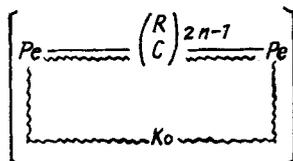
$\lambda = 357 \text{ m}\mu$ ADDISON⁶⁰).

Das Stickstoffatom zieht die Elektronen an. R_r bekommt größer als R_v und so resultiert ein Bathochrom-Effekt.

Mehrere Beispiele wurden in Mitt. V gegeben.

IV. Methin-Stellvertreter

Bisher sind in der allgemeinen Formel



nur die Perichrome (und zwangsläufig auch die konjugierenden Gruppen K) variiert worden. Selbstverständlich kann aber auch die mesochrome Polymethingruppe so abgewandelt werden, daß man eine (oder mehrere) dreiwertige Methingruppe durch ein ebenfalls dreiwertiges Atom oder Radikal ersetzt. KÖNIG⁶¹) betrachtet hierfür eine ganze Reihe von Stellvertretern des Methins, worunter:

- a) $-\text{N}=\text{}$ (siehe das letzte obenerwähnte Beispiel des Nitritions).
- b) $-\text{B}=\text{}$.

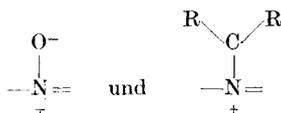
Im Benzolring lassen sich die CH-Gruppen weitgehend durch andere Atome substituieren, und zwar nicht bloß durch Stickstoffatome, sondern auch durch andere dreiwertige Gruppen. So sind z. B. im Borazol sämtliche

⁶⁰) C. C. ADDISON, G. A. GAMLEN u. R. THOMPSON, J. chem. Soc. (London) 1952, 340.

⁶¹) loc. cit. Tabelle 5 auf S. 32.

Vinylengruppen durch NH—BH-Gruppen ersetzt worden. Für andere Borheterocyclen: siehe zum Beispiel PAILER u. a.⁶²⁾.

c) Ammoniogruppen



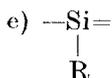
Während die Perichrome Halbladungen tragen, weisen dagegen diese Stellvertreter Volladungen auf. Die Segmentschreibweise läßt in diesem Fall zu einen Unterschied zwischen Enolbetainen und Mesoionenverbindungen zu machen⁶³⁾.

d) —P=

Allein die Atome der ersten einfachen Periode (Li, Be, B, C, N, O und F) können 2p-Elektronen für das Mesochrom liefern. Die betreffenden reellen oder virtuellen Segmente können einen Winkel von 120° einschließen und sind daher für Konjugation in einem Mesochrom sehr geeignet, z. B. Berylliumacetylacetonat (Mitt. III, 205), Ozon (Mitt. II, 163), Boroxol, KHF₂. Formel I für das Proton (s. o.) stellt tatsächlich ein 2p-Proton dar.

Bei Phosphor, in dessen äußerster Schale keine 2p-Elektronen sondern drei 3p-Elektronen anwesend sind, überspannen die betreffenden Segmente nur etwa 47°, infolge des großen Atomradius (Kernabstand 9 a₀ statt 4 a₀).

Obwohl Azobenzol stark gefärbt ist, ist nach WEIL u. a.⁶⁴⁾ Phosphorbenzol (C₆H₅—P=P—C₆H₅) farblos. Grund dafür ist, daß über —P=P— kein Mesochrom laufen kann. Im Falle des wenig doppelbindungsfreundlichen Phosphors richtet sich die Doppelbindung auf und deswegen dimerisiert Phosphorbenzol so leicht zu Tetraphenyl-cyclotetraphosphin. Das letzte Wort über die ungesättigten Diphosphinverbindungen ist aber noch nicht gesprochen, so beschließt HUHEEY⁶⁵⁾.



Vor kurzem hat WANNAGAT⁶⁶⁾ das Siliciumanalogon des Kristallvioletts hergestellt. Diese Verbindung ist gleichfalls farblos. Grund dafür ist, daß auch über ein Siliciumatom kein Mesochrom laufen kann.

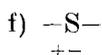
⁶²⁾ M. PAILER u. W. FENZL, *Mh. Chem.* **92**, 1294 (1961).

⁶³⁾ J. J. JENNEN, *Ind. chim. belge* **20**, Sondernummer Vol. III, 622 (1955).

⁶⁴⁾ TH. WEIL, B. PRIJS u. H. ERLLENMEYER, *Helv. chim. Acta* **35**, 616 (1952).

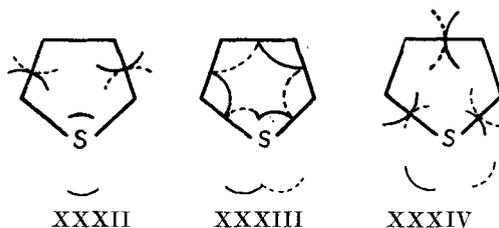
⁶⁵⁾ J. E. HUHEEY, *J. chem. Educ.* **40**, 153 (1963).

⁶⁶⁾ U. WANNAGAT, *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 223 (1955); **288**, 91 (1956).



Nach KÖNIG⁶⁷⁾ gehört hierzu auch der Fall der Schwefelfarbstoffe mit S-Ketten, worin jedes Schwefelatom als Dipol innerhalb des Mesochroms konjugierend wirkt. Unserer Meinung nach fungieren diese S-Atome hier nur als Perichrome. Nach Arbeiten von MANGINI u. a.⁶⁸⁾ kann die Schwefelbrücke nicht als ein Leiter der Konjugation in aromatischen Sulfiden betrachtet werden.

In aromatischen Ringen jedoch kann das Schwefelatom eine Vinylgruppe ersetzen und dann konjugierend wirken, weil beim Schwefel die Möglichkeit der Ausweitung der Valenzschale besteht. An der Mesomerie des Thiophens können Strukturen beteiligt sein, bei denen das Schwefelatom von einem Elektronen-Dezett umgeben ist (XXXIV). In der Segmentnotation wird der Schwefeldipol durch ein reelles und virtuelles Segment von etwa 47°, die zusammen den Winkel von 94° des Thiophenmoleküls einschließen, wiedergegeben.



Das Segmentensystem der Mesoformel XXXIII ist demjenigen des Benzols (Abb. 2) besonders ähnlich: das Ultraviolettpektrum des Thiophens zeigt dafür sehr enge Analogien zum Spektrum des Benzols.

Oktettaufweitung des Schwefelatoms ist nach KNOTT⁶⁹⁾ auch bei einigen Verbindungen mit schwefelhaltigen Chromophoren, wie den Thiocarboyaninen vorhanden. Im gleichen Jahre haben wir⁷⁰⁾ das Mesochrom dieser Farbstoffe gegeben und im Thiazolring das S-Atom als Methin-Stellvertreter oder besser als Vinyl-Stellvertreter betrachtet.

Im Oktober 1953 hat Professor EISTERT⁷¹⁾ in einem Artikel zum 75. Geburtstag Professor KÖNIGS die Hoffnung ausgesprochen, daß der Jubilar

⁶⁷⁾ loc. cit. S. 33.

⁶⁸⁾ A. MANGINI u. R. PASSERINI, J. chem. Soc. (London) 1956, 4954; *Experientia* (Basel) 12, 49 (1956).

⁶⁹⁾ E. B. KNOTT, J. chem. Soc. (London) 1955, 916.

⁷⁰⁾ Siehe Abb. 4 von Ref.⁵⁸⁾. Die beiden Segmente vom Schwefelatom sind hier aber nach außen umgeklappt, wie in der Formel Q (s. o.), um die Segmente des Mesochroms leichter aufzählen zu können.

⁷¹⁾ B. EISTERT, *Chem.-Ztg.* 77, 641 (1953).

bald die Muße finden möchte „recht viel von dem reichen experimentellen Material zu veröffentlichen“. Hoffentlich, wie ich damals an Herrn Professor KÖNIG schrieb, wäre die Fachwelt dann überzeugt geworden, daß sich seine Ansichten nicht allein „in die neueren Ansichten übersetzen lassen und in ihnen eine Ergänzung und Bestätigung finden“ (vgl. EISTERT), sondern daß seine Mesochrom- und Perichrom-Theorie zufolge ihrer Beschreibung der Zwischenstufe die heutigen Theorien ergänzt.

Mortsel (Antwerpen), Belgien, Gevaert Photo-Producten.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 171/64