

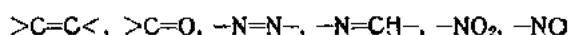
## Wandel im Chromophorbegriff<sup>1</sup>

VON HERMANN MOHLER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

Der Farbe, deren Natur Physiker und Chemiker seit je interessierte, kann eine dreifache Bedeutung beigemessen werden: 1. als Bezeichnung für Farbstoffe, 2. als Ausdruck einer Sinnesempfindung und 3. zur Charakterisierung einer Spektralfarbe, d. h. einer Lichtart. Daher wird man je nach dem wissenschaftlichen Standpunkt die Farbe als chemisches, physiologisches oder physikalisches Problem behandeln. Auch wenn wir uns bei der Diskussion auf die chemische und physikalische Seite beschränken, so wird die Problemstellung noch reichlich schwierig sein und wir werden jedenfalls davon absehen müssen, mit zu berücksichtigen, ob ein Stoff außer der Eigenschaft der Farbe noch die des Färbevermögens besitzt.

Seit WITT kennt man die Begriffe «Chromophor», «Chromogen» und «Auxochrom». Chromophore sind bekanntlich ungesättigte Gruppen, wie



Eine Verbindung mit einem Chromophor ist ein Chromogen. Damit daraus ein Farbstoff wird, bedarf es noch der Einführung von sogenannten Auxochromen, wie  $-NH_2$ ,  $-OH$  und einiger ihrer Substitutionsprodukte, in das Molekül, so daß wir folgende Reihe erhalten:



GRABBE, WITT, KEHRMANN, NIETZKI, THIELE u. a. kamen zu der übereinstimmenden Auffassung, daß

<sup>1</sup> Näheres vgl. Deutsche BUNSEN-Gesellschaft, Lichtabsorption und Konstitution, XVI. Tagungsheft, Berlin 1941; B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; B. EISTERT, Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948; TH. FÖRSTER, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen vom Standpunkt der modernen physikalischen Theorien, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939); F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1924; E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938; H. KAUFFMANN, Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, Stuttgart 1920; H. MOHLER, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1943 (Neudruck in den USA 1946); E. MÜLLER, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin 1940; L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, New York und London 1939; G. W. WHELAND, The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry, New York und London 1947; R. WIZINGER, Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933, R. WIZINGER, J. prakt. Chem. 154, 1 (1939); 157, 129 (1941); H. KUHN, Lichtabsorption organischer Farbstoffe, Chimia 4, 203 (1950).

in Doppelbindungen die wesentlichen Urheber der Farbe zu sehen seien. Andererseits anerkennt auch der klassische Chemiker die Abhängigkeit der Farbe eines Stoffes von seinem Absorptionsspektrum. Dem Physiker ist seit der Jahrhundertwende, vor allem auf Grund der Arbeiten von LORENTZ, DRUDE und STARK, bekannt, daß die Absorption im leicht zugänglichen Spektralbereich auf Elektronen zurückzuführen ist<sup>2</sup>. Eine weitere Brücke bildet die Elektronentheorie der Chemie mit der in erster Linie von Physikern entwickelten Auffassung, daß das chemische Geschehen mit den äußeren Elektronen von Atomen und Molekülen zusammenhängt und in Doppelbindungen besonders leicht anregbare, sogenannte  $\pi$ -Elektronen antreten. Diese Erkenntnisse haben in die theoretische Chemie allgemein Eingang gefunden, und die Aussage, die Farbe sei an die Anwesenheit von  $\pi$ -Elektronen gebunden, ist dem Chemiker heute ebenso verständlich wie dem Physiker die Aussage der klassischen Chemie, daß der eigentliche Urheber der Farbe in Doppelbindungen zu sehen sei.

Die WITTSche Theorie war sehr gut brauchbar für alle Farbstoffe, bei denen die chromophoren Gruppen im Formelbild sofort erkennbar waren, also für die Nitro-, Nitroso-, Azo-, Anthrachinonfarbstoffe und ähnliche. Gerade bei den besonders intensiven Triphenylmethan- und Azifarbstoffen waren jedoch Chromophore im Sinn WITTS nicht ohne weiteres festzustellen, desgleichen nicht in den freien Radikalen wie Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff. PREIFFER wies darauf hin, daß man in letzteren einatomige Chromophore annehmen müsse. In den Jahren 1923—1925 zeigten DILTHEY und WIZINGER, daß die erste Vorbedingung für das Auftreten von Farbe das Vorhandensein «koordinativ ungesättigter» Atome erforderlich ist. Koordinativ ungesättigt sind alle doppelt gebundenen Atome, d. h. die WITTSchen Chromophore mit Doppelbindung erscheinen nun als Paare von koordinativ ungesättigten Atomen. Koordinativ ungesättigte Einzelatome treffen wir an in den freien Radikalen, im Stickstoff der Aminogruppe, im Sauerstoff der Hydroxylgruppe, d. h. in den WITTSchen Auxochromen. Optisch besonders wirksam sind «ionoide koordinativ ungesättigte» Einzelatome, wie sie nach DILTHEY und WIZINGER im zen-

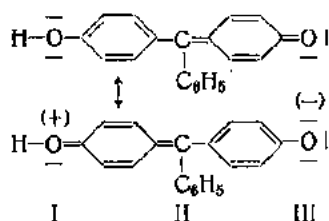
<sup>2</sup> Elektronen absorbieren auch langwelliger als 800 m $\mu$  und kurzwelliger als 200 m $\mu$ .



(z. B.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) «positivierend» ist. Ein Farbstoff baut sich dann folgendermaßen auf:

positivierende + polarisierbare + negativierende Gruppen.

Auch hier ist es vorteilhaft, das Aufbauprinzip elektronentheoretisch zu formulieren (vgl. dazu R. WIZINGER<sup>3</sup>) und zu sagen, daß ein Farbstoff aus einer elektronenspendenden Gruppe (I), dem Auxochrom, einem System (II), das die Elektronen weiterleitet (konjugierte Doppelbindung oder aromatisches System) und einer elektronensaugenden Gruppe (III), dem Antiauxochrom, besteht. Als Beispiel wählen wir das Benzaurinmolekül, das folgende Formulierung zuläßt<sup>4</sup>:



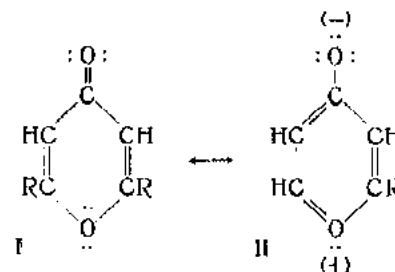
An sich ist die Bonner Theorie physikalisch verständlich, denn es ist bekannt, daß die Änderung des bei polaren Strukturen auftretenden elektrischen Moments die Wechselwirkung von Licht und Materie intensiviert. Doch sind weitergehende Schlüsse in der Sprache der klassischen Chemie nicht widerspruchsfrei auszudrücken.

Wenn die Bonner Schule, ausgehend von den Wirtschen Chromophoren, polare Strukturen als wesentliches Merkmal der Farbstoffe in den Vordergrund stellte, verfolgten ARMSTRONG und NIETZKI unter Bezugnahme auf die starke Farbe der Chinone eine andere Richtung. Sie schrieben allen Farbstoffen chinoider oder ähnliche Strukturen zu. BAEYER nahm ein Oszillieren zwischen aromatischem und chinoidem Zustand an. FIERZ, KÖNIG und WEITZ stellten wieder den polaren Zustand in den Vordergrund. Diesen immer noch streng in der Denkweise der klassischen Chemie verankerten Theorien ist gemeinsam, daß der Chromophorbegriff viel weiter gefaßt ist als bei WITT und nicht mehr einzelne kleine Atomgruppen, sondern größere Atomkomplexe für das Auftreten von Farbe verantwortlich gemacht werden. Wenn wir die Bonner Farbtheorie elektronentheoretisch betrachten, so ist uns schwer zu erkennen, daß auch hier im Grunde genommen der engere Begriff des Chromophors nicht mehr gilt und als Farbträger große Atomverbände anzunehmen sind.

Dem Wesen der Farbe treten wir jedoch erst näher unter Berücksichtigung der Mesomerie und der quantenmechanischen Resonanz. Wenn wir uns kurz

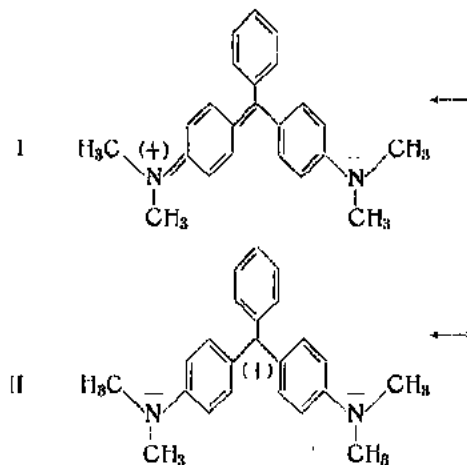
<sup>4</sup> B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; H. KUHN, *Chimia* 4, 203 (1950).

der Tatsachen erinnern, so wurde von F. ARNDT<sup>5</sup> am Beispiel der  $\gamma$ -Pyrone gezeigt, daß das chemische Verhalten dieser Verbindungen weder durch die Keto- (I) noch durch die Zwitterionform (II) richtig beschrieben wird:

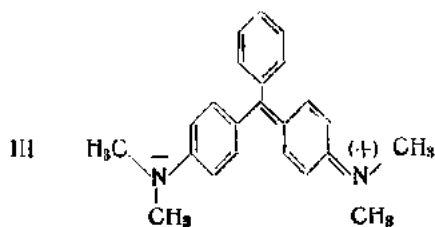


Vielmehr sind beide Formen verschleiert vorhanden und der wirkliche Zustand muß zwischen diesen Grenzformen liegen, was durch den Doppelpfeil angedeutet wird. Zur Beschreibung dieser Zustände reichen die Strukturformeln der klassischen Chemie nicht mehr aus, es bedarf der Elektronenformeln, wobei wesentlich ist, daß die Reihenfolge der Atomkerne unverändert bleibt und nur die äußeren Elektronen verschoben werden. Man spricht von «Zwischenzustand» (ARNDT) oder «Mesomerie» (INGOLD).

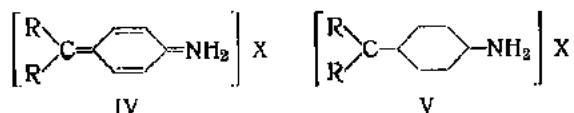
Solche mesomere Formen sind auch bei Farbstoffen anzunehmen, z. B. im Malachitgrün. Durch ein Auxochrom in p-Stellung entstehen neben den möglichen Grenzstrukturen mit den Ladungen an einem C-Atom (Carbeniumstruktur) noch andere, welche die Ladung an einem N-Atom (Ammoniumstruktur) tragen:



<sup>5</sup> B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938; B. EISTERT, *Chemismus und Konstitution*, Stuttgart 1948; E. HÜCKEL, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938; L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, New York und London 1939; R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.* 157, 129 (1941); G. E. K. BRANCH und M. CALVIN, *The Theory of Organic Chemistry*, New York 1947; G. W. WHELAND, *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*, New York und London 1947; H. MOHLER, *Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung*, Jena 1943; H. MOHLER, *Elektronentheorie der Chemie*, Aarau 1946.



Somit bilden sich Anordnungen im Sinne der Bonner Schule und chinoiden Formen. In der klassischen Chemie sind die Meinungen über die Struktur dieser und ähnlicher Farbstoffe geteilt. Nach älteren Anschauungen<sup>6</sup> handelt es sich um eigentliche Ammoniumverbindungen, denen chinoiden Struktur (Ioniumformel, IV) zugeschrieben wird, die andere führt über die Carboniumform V (FIERZ und HANTZSCH) zur Bonner Carbeniumform:



Elektronentheoretisch stellt keine der Formen I—III den allein richtigen Zustand dar. Richtige Verhältnisse werden erst durch die Überlagerung aller gedachten Formen, d. h. durch den Zwischenzustand, erhalten. Die Ammoniumstrukturen sind zwar energetisch bevorzugt, doch treten auch die anderen Formen auf. Bei einem mesomeren System ist es eben nicht möglich, eine bestimmte Form als die allein richtige zu bezeichnen. Damit entfallen alle Diskussionen zwischen der Bonner Schule und den Anhängern der chinoiden Formulierungen (wie HANTZSCH, BURAWOY, LIFSCHITZ). Auch ist man nicht mehr in der Lage, ein bestimmtes Atom oder eine Gruppe von wenigen Atomen als Farbträger zu bezeichnen, denn dafür ist das ganze, sehr ausgedehnte mesomere System maßgebend. Der eng gefaßte Chromophorbegriff im Sinne von WITT oder der Bonner Schule hat nur insofern seine Berechtigung, als er für die Systematik äußerst wertvoll ist, ja die einzige Möglichkeit darstellt, das umfangreiche Tatsachenmaterial zu ordnen. So ist es auch nach neueren Erkenntnissen durchaus zulässig, von Azofarbstoffen zu sprechen. Sobald man jedoch Farbe und reaktives Verhalten aus dem «Chromophor» —N=N— abzuleiten versucht und nicht den ganzen Atomkomplex berücksichtigt, entstehen Widersprüche.

Physikalisch gelangt man zu gleichen Schlußfolgerungen. Mit der Mesomerie steht in engem Zusammenhang der Begriff der quantenmechanischen Resonanz<sup>7</sup>. Nach der Wellenmechanik ist ein Elektron in einem atomaren oder molekularen Gebilde als «Wolke» mit verschiedenen möglichen, durch Schwingungsgleichungen auszudrückende Energie-

zustände aufzufassen, und es sind Grund- und Obertöne anzunehmen. Wie in der Akustik treten auch hier Schwingungskombinationen auf, d. h. es werden die «Eigenfunktionen» einzelner Elektronen zu neuen Funktionen kombiniert. Diesen Vorgang bezeichnet man als «quantenmechanische Resonanz». Dadurch entstehen aus kleinen Elektronenwolken größere. Umgekehrt lassen sich nach dem FOURIER-Prinzip Wolken aus mehreren Elektronen in Eigenfunktionen von Einzelatomen auflösen. Dabei handelt es sich jedoch um rein mathematische Ableitungen, und die Gesamtheit der Elektronen stellen in Wirklichkeit ein einheitliches Ganzes dar. Was der Chemiker Mesomerie nennt, ist im Sinne der Physiker quantenmechanische Resonanz<sup>8</sup>. Damit haben Chemiker und Physiker auch in dieser Beziehung eine beiden Teilen verständliche Sprache gefunden. Ebenso sehr hat dadurch der klassische Chromophorbegriff mit der Zuordnung der Farbeigenschaft an wenige oder gar einzelne Atome auch physikalisch seinen Sinn verloren. Solche Zuordnungen sind zwar in Molekülen mit isolierten  $\pi$ -Elektronen möglich, derartige Moleküle zählen jedoch nicht zu den Farbstoffen. Und wenn sie durch Einführung weiterer Gruppen zu Farbstoffen werden, ist damit auch die Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf wenige Atome aufgehoben. Ebenso ist in der Theorie von LEWIS und CALVIN<sup>9</sup> der ganze, aus miteinander gekoppelten Teilstücken zusammengesetzte Oszillator zu berücksichtigen.

Physikalisch ist die von V. HENRI gegebene Definition des Chromophors heute noch sinuvoll. HENRI definierte als Chromophor Gebilde, deren Elektronen unter Absorption von Strahlung in einen höheren Energiezustand übergeführt werden<sup>10</sup>. Diesem Vorgang liegt die BOHRsche Frequenzbedingung:

$$E' - E'' = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ oder } \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

zugrunde, welche gestattet, die Absorptionstage aus Energiedifferenzen zu berechnen.

Wenn wir nur ungesättigte organische Verbindungen in unsere Überlegungen einbeziehen, so ist die Absorption in Beziehung zu setzen zu den Anregungsmöglichkeiten ihres mesomeren oder  $\pi$ -Elektronensystems. Die verschiedenen Zustände symbolisiert man mit Elektronenformeln. Bei der Wechselwirkung

<sup>6</sup> Die Begriffe «Mesomerie» und «Resonanz» sind nicht völlig identisch. Mesomerie ist nur auf  $\pi$ -Elektronen ungesättigter Verbindungen anwendbar. Die Resonanzlehre der Schule PAULING kennt keinen Unterschied zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronen und umfaßt somit auch gesättigte Systeme; vgl. F. ARNDT und B. EISFERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 42 (1941).

<sup>9</sup> G. N. LEWIS und M. CALVIN, The Colour of Organic Substances, Chem. Rev. 25, 273 (1939); G. E. BRANCH und M. CALVIN, The Theory of Organic Chemistry, New York 1947.

<sup>10</sup> Danach ist bereits das H-Atom physikalisch ein Chromophor, dieses Atom ist jedoch chemisch nicht «farbig».

<sup>6</sup> Vgl. P. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1933.

<sup>7</sup> C. R. BURY, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2115 (1935).

von Licht und Materie ist zu berücksichtigen, daß beide als Welle oder als Korpuskel erscheinen. Zur Erleichterung der Anschaulichkeit darf man sagen, daß ein Einzelelektron des  $\pi$ -Elektronengases in einen anderen Energiezustand springt, ohne es damit einem bestimmten Atom des Moleküls zuordnen zu wollen. Die Berechnung der Elektronenzustände richtet sich nach dem Stand unserer Erkenntnis.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der klassische Chromophorbegriff für die Systematik weiterhin verwendet werden kann, ja dafür sogar sehr zweckmäßig ist, daß jedoch in Farbstoffen die  $\pi$ -Elektronen des Chromophors sowohl nach physikalischer wie chemischer (elektronentheoretischer) Auffassung einem ausgedehnten mesomeren System oder einer  $\pi$ -Elektronenwolke angehören, die sich durch das ganze Farbstoffmolekül ausdehnt. Dieses ganze System und nicht nur die  $\pi$ -Elektronen des klassischen Chromophors ist bei der Diskussion der Frage von

Farbe und chemischer Konstitution oder des reaktiven Verhaltens von Farbstoffen zu berücksichtigen, ebenso bei der Zuordnung von Ladungen an das ganze Molekül oder an Molekülteile. Da in einem Farbstoff infolge der Mesomerie verschiedene Strukturen anzunehmen sind, führt es zu Widersprüchen, wenn nur eine einzige Struktur in Betracht gezogen wird<sup>11</sup>.

Diese Gedanken wurden im Anschluß an die Diskussion nach dem Vortrage von Herrn P.-D. Dr. H. KUHN<sup>12</sup> in der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 5. März 1950 in Basel über die Frage nach dem Begriff des Chromophors zusammengestellt. Die Darstellung der Bonner Theorie stützt sich zum Teil auf einen Gedankenaustausch mit Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER, wofür auch an dieser Stelle Herrn Prof. WIZINGER bestens gedankt sei. Die Ausführungen über den Chromophorbegriff erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie möchten zur Klärung beitragen und sind auch als Diskussionsbasis gedacht.

<sup>11</sup> Näheres vgl. H. MOHLER, Chemische Optik, im Druck.

<sup>12</sup> Chimia 4, 203 (1950).