

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe organischer Verbindungen

Von K. DIMROTH

Chemisches Institut der Universität Marburg an der Lahn

Einleitung

Viele organische Stoffe verändern ihre Farbe, wenn man sie in verschiedenen «indifferenten» Lösungsmitteln, wie etwa Alkohol, Äther, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen usw. löst. A. HANTZSCH hat diese Erscheinung «Solvatochromie» genannt. Er wollte sie damit von allen Farbänderungen abgrenzen, die eintreten, wenn man organische Verbindungen mit Lösungsmitteln mit Säure/Basen- oder Redoxeigenschaften zusammenbringt, wobei dann meist unter tiefgreifender Änderung der Molekülstruktur *stöchiometrische* Umsetzungen erfolgen. Untersucht man genauer, indem man in verschiedenen Lösungsmitteln die Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich mißt, dann wird man feststellen, daß es kaum einen Stoff gibt, der keine Solvatochromie aufweist, bei dem also das Absorptionsspektrum nicht nach Lage und Höhe der Banden durch verschiedene Lösungsmittel verändert wird. Der Zustand eines gelösten Stoffes ist eben keineswegs «ideal» wie der eines von der Umgebung unbeeinflussten Körpers. Die Wechselwirkungskräfte mit dem Lösungsmittel machen sich in dem sehr empfindlichen Elektronenanregungsspektrum bemerkbar; ja, es überrascht, daß die spektralen Änderungen in chemisch so verschiedenen Lösungsmitteln wie etwa Methanol und Hexan häufig nur gering sind.

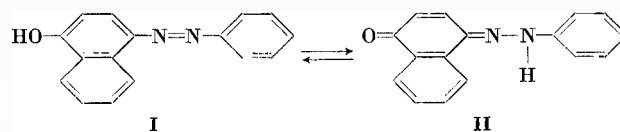
Zur systematischen Untersuchung der Solvatochromieerscheinungen¹ wird man sich zweckmäßig solche Verbindungen aussuchen, bei denen die Absorptionsänderungen besonders groß sind. Es wird dann leichter sein, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten herauszufinden, weil dann die spezieller wirksamen Solvationswirkungen einzelner Molekülgruppen weniger störend ins Gewicht fallen. Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich demnach vorwiegend auf solche

starke Solvatochromieeffekte und lassen bewußt Einzelprobleme außer acht.

Grundsätzlich lassen sich die Erscheinungen der Solvatochromie – ähnlich wie die einer farbverändernden Adsorption, Konzentrations- oder Temperaturänderung («*Thermochromie*») – auf zwei wesensverschiedene Ursachen zurückführen: auf Änderungen in der *Lage von Gleichgewichten* zweier oder mehrerer miteinander im Gleichgewicht stehender Molekülarten oder auf Änderungen des *Mesomeriezustandes* ein und desselben Stoffes.

Farbänderung durch Gleichgewichtsverschiebungen

Der bekannteste Fall einer Änderung der Gleichgewichtslage zweier Stoffe unter dem Einfluß von Lösungsmitteln ist der der *Tautomerie*. O. DIMROTH² hat zeigen können, daß die Lage des Gleichgewichtes durch das Verhältnis der Löslichkeiten bestimmt wird. Wenn es sich bei den Tautomeren um Stoffe verschiedener Farbe handelt – und alle Tautomeren haben im weiteren Sinne verschiedene Farbe, da sie verschiedene Absorptionssysteme besitzen –, wird auch die Farbänderung von den Löslichkeiten dirigiert. Wegen der kurzwelligen Absorption der Keto- und Enolkomponente eignet sich das klassische Untersuchungsobjekt Acetessigeste nicht gut zur Demonstration. Bei vielen Lösungsmitteln stört hier schon ihre Eigenabsorption in dem dafür interessierenden Spektralbereich. Günstig erweist sich dagegen ein im Sichtbaren absorbierender Farbstoff, wie das von R. KUHN und F. BÄR³ untersuchte System Phenyl-azonaphthol-4 (I)/1,4-Naphthochinon-phenylhydrazon (II).



¹ K. DIMROTH, *Angew. Chem. A* 60 (1948) 70; *Marburger Sitzungsber.* 76, Heft 3 (1953) 3.

² O. DIMROTH, *Liebigs Ann. Chem.* 377 (1910) 127, 399 (1913) 91.

³ R. KUHN und F. BÄR, *Liebigs Ann. Chem.* 516 (1935) 143.

Die dieser Arbeit entnommene Abb. 1 zeigt die für solche Systeme charakteristischen Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln: Die Absorptionskurven schneiden sich in einem, dem isosbestischen Punkt. Die jeweilige Lösungsfarbe setzt sich also aus den Absorptionskurven der beiden Einzelkomponenten zusammen. Wenn hier kein Schnittpunkt, sondern eine Schnittfläche der Kurven gefunden wird, so liegt dies daran, daß hier kein reines Gleichgewichtssystem, sondern bereits eine Überlagerung mit einer Mesomerie vorliegt.

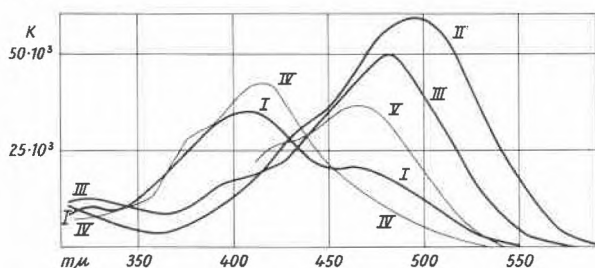
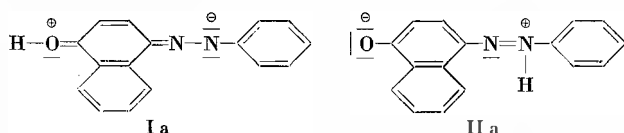


Abb. 1. Phenylazo- α -naphthol (I) in verschiedenen Lösungsmitteln. I Alkohol, II n/10-NaOH, III Eisessig, IV Pyridin, V Nitrobenzol

Jedes der beiden Tautomeren I und II müßte als eine mesomeriefähige Molekel geschrieben werden, deren wahre Formel zwischen den hier angegebenen Strukturen I bzw. II und den daraus durch Elektronenverschiebung entstandenen Grenzformeln Ia bzw. IIa mit betainartiger Struktur liegt:



Offensichtlich liegt hier aber der Mesomerieschwerpunkt in beiden Fällen fast ganz auf der Seite der unpolaren Strukturformeln I und II, so daß die Solvatochromie von dieser Mesomerie nur wenig beeinflusst wird. Die Ähnlichkeit der Spektren in Eisessig und in Natronlauge dürfte andererseits mit der starken Mesomerie des Farbstoff-Kations bzw. -Anions und der Ähnlichkeit der Ladungsverteilung über das gesamte System vom O bis zum β -N-Atom zusammenhängen.

Ersetzt man in I und II den Naphthol- durch einen Phenolring oder führt man in den Benzolring elektronenabgebende Substituenten ein, so wird das Gleichgewicht ganz zugunsten von I verschoben; das Umgekehrte, eine vollständige Gleichgewichtsverschiebung zu II, tritt ein, wenn man das Naphthochinon-System durch ein Anthrachinon-System ersetzt oder in den Benzolring elektronenanziehende Substituenten einführt⁴. In beiden Fällen verschwindet dann die Gleichgewichtssolvatochromie vollständig, da im ersten Fall nur die Oxyazo-Verbindung, im anderen nur das Chinonphenylhydrazon existenzfähig ist.

⁴ H. SHINGU, *Sci. Pap. Inst. Physic. Chem. Res. Tokyo* 35 (1939) 78.

Für Farbänderungen durch Gleichgewichtsverschiebungen gibt es im übrigen viele Beispiele, auf die aber nicht im einzelnen eingegangen werden soll. Von besonderem Interesse sind die lösungs- und konzentrationsabhängigen Polymerisationsgleichgewichte von Farbstoffen, die wahrscheinlich auch beim Färben auf der Faser von Bedeutung sind⁵. Hier hat G. SCHEIBE⁶ für die Lösungen bestimmter Stoffklassen neue, für Polymere charakteristische Absorptionsbanden entdeckt. Aber auch einfache Dimerisationsgleichgewichte, wie die von Nitrosokörpern und ihren Dimeren, von Triphenylmethyl/Hexaphenyläthan oder von 2,4,6-Triphenylphenoxy⁷ und seinem Dimeren kann man hierzu rechnen. Da hier meist nur das Monomere im Sichtbaren absorbiert, läßt sich die Lage des lösungsmittelabhängigen Gleichgewichtes sofort mit dem Auge erkennen. Besonders günstige Untersuchungsmöglichkeiten ergeben sich bei den zuletzt genannten Sauerstoffradikalen, da diese gegen viele Lösungsmittel wie auch gegen Sauerstoff unempfindlich sind und starke Absorptionsbanden im Sichtbaren besitzen. Alle diese Gleichgewichte sind im übrigen temperatur- und konzentrationsabhängig. Erwähnt seien schließlich die Thermochromie verursachenden Gleichgewichte verschiedener Konstitutionsformen des Dehydrodianthrone und verwandter Verbindungen, die W. THEILACKER und G. KORTÜM⁸ aufgefunden haben.

Farbänderungen durch Mesomerieänderungen

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse, wenn in der Lösung nur ein einziger Stoff vorhanden ist und das Lösungsmittel dessen innere Elektronenverteilung verändert. Wie G. SCHEIBE⁹ am Indigo zeigen konnte (Abb. 2), wird hier durch den Wechsel des Lösungsmittels

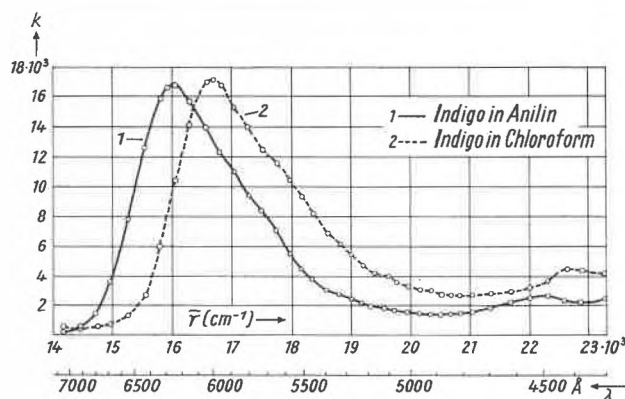


Abb. 2

⁵ W. LUCK, *Angew. Chem.* 72 (1960) 57.

⁶ G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* 50 (1937) 51, 212; G. SCHEIBE, ST. HARTWIG und R. MÜLLER, *Z. Elektrochem.* 49 (1943) 372.

⁷ K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2058.

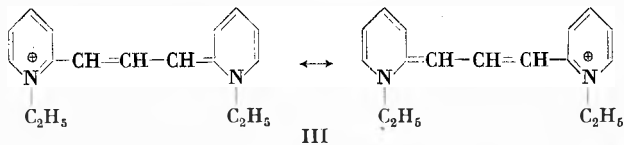
⁸ W. THEILACKER, G. KORTÜM und H. ELLIEHAUSEN, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2306.

⁹ G. SCHEIBE, H. DÖRFLING und J. ASSMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 544 (1940) 240.

das Absorptionsspektrum *als Ganzes* nach längeren oder kürzeren Wellen verschoben, ohne seine Gestalt zu ändern. Man kann demnach durch Auswertung der Absorptionsspektren meist leicht erkennen, ob die Solvatochromie einer Verbindung wie in Abb. 1 durch ein Gleichgewicht oder wie in Abb. 2 durch Mesomerie hervorgerufen wird.

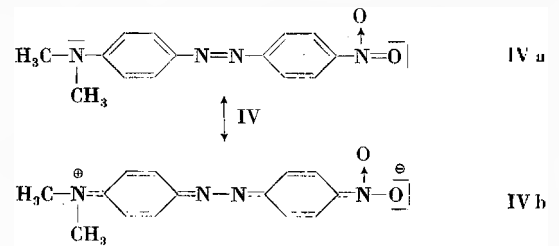
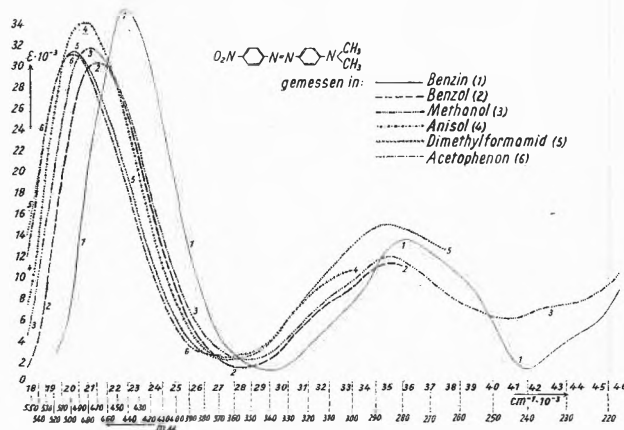
Untersucht man verschiedene Farbstoffklassen, so findet man, daß sich *drei Gruppen* unterscheiden lassen. Sie verhalten sich gegenüber einer Reihe von Lösungsmitteln, die man zunächst nach steigender Dielektrizitätskonstante als ein ungefähres, wenn auch grobes Maß für steigende Polarisationskraft ordnet, prinzipiell verschieden.

Zur *ersten Gruppe* gehören solche Farbstoffe, deren Absorption nicht oder nur sehr wenig von Lösungsmitteln beeinflusst wird. Wir finden solche bei den symmetrisch gebauten Cyaninen (III). Auch viele andere Farbstoffionen lassen sich hier einordnen, allerdings ist ihre Untersuchung meist nur in wenigen Lösungsmitteln möglich.



Zur *zweiten Gruppe* gehören Farbstoffe, die mit Lösungsmitteln steigender Polarisationskraft zunehmend bei *längeren* Wellen absorbieren. Wir wollen diese Farbstoffe als «vorwiegend unpolare», intramolekular ioniode Farbstoffe bezeichnen. Zu ihnen gehört, um nur ein Beispiel zu nennen, *p*-Dimethylamino-*p*'-nitroazobenzol (IV), dessen Absorption (Abb. 3) durch einen Übergang von einem Grundzustand mit vorwiegender Beteiligung der unpolaren Form (IVa) zu einem Anregungszustand mit vorwiegender Beteiligung der polaren Form (IVb) zustande kommt.

Zur *dritten Gruppe* gehören Farbstoffe, die mit Lösungsmitteln steigender Polarisationskraft zunehmend bei *kürzeren* Wellen absorbieren. Sie verhalten sich also gerade umgekehrt wie die in der vorangehenden Gruppe.



Wir bezeichnen sie als «vorwiegend polare», intramolekular ioniode Farbstoffe. Auch hier sei wiederum ein Beispiel genannt: Es gehört zur großen Gruppe der Pyridinium-phenol-betaine, das 4-[*p*-Hydroxy-styryl]-*N*-methyl-pyridinium-betain (Va bzw. Vb)¹⁰.

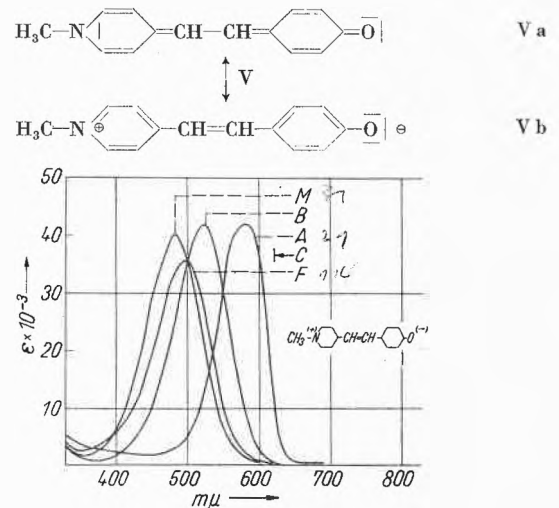


Abb. 4. Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption von 4-(*p*-Hydroxy-styryl)-*N*-methyl-pyridinium-betain (M: Methanol, B: Benzylalkohol, F: Formamid, A: Aceton, C: Chloroform) (S. HÜNIG und O. ROSENTHAL, *Liebigs Ann. Chem.* 592 [1955] 167)

In beiden Gruppen lassen sich, ähnlich wie wir es vorhin bei dem tautomeren System I/II gesehen haben, durch Einführung geeigneter Substituenten oder durch Veränderung der Polarisierbarkeit der ungesättigten Ringe Mesomereschwerpunkt und Mesomeriefähigkeit beeinflussen. Man erhält dementsprechend in meist gut voraussehbarer Weise Substanzen, die bei längeren bzw. kürzeren Wellen absorbieren und deren Solvatochromieumfang größer oder kleiner ist. Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Eine Reihe von Beispielen finden sich u. a. in den Arbeiten von S. HÜNIG¹¹.

Die Auffindung und Klassifizierung der Solvatochromieerscheinung gelang etwa gleichzeitig und ganz unabhängig voneinander drei Arbeitskreisen, L. G. S. BROOKER¹² in den USA, A. I. KIPRIANOW¹³ in der UdSSR

¹⁰ L. G. S. BROOKER, G. H. KEYS und D. W. HESELTINE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350; S. HÜNIG und O. ROSENTHAL, *Liebigs Ann. Chem.* 592 (1955) 161.

¹¹ S. HÜNIG und G. KÖBRICH, *Liebigs Ann. Chem.* 617 (1958) 210.

¹² L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE und R. H. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1087.

¹³ a) A. I. KIPRIANOW und PETRUN'KIN, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 10 (1940) 613; b) A. I. KIPRIANOW und E. S. TIMOSCHENKO, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 17 (1947) 1468; c) A. I. KIPRIANOW und E. S. TIMOSCHENKO, *J. Gen. Chem. UdSSR.* 18 (1952) 347.

und uns¹ in Deutschland. Während BROOKER und seine Mitarbeiter mit Beobachtungen bei symmetrischen und unsymmetrischen Cyaninen begannen und sie auf molekular-ionoide Merocyanine ausdehnten, waren KIPRIANOW und wir gerade umgekehrt von den Solvatochromieerscheinungen ausgegangen, die sich bei intramolekular-ionoiden Farbstoffen beider Klassen finden. Wir hatten uns zuvor, im Anschluß an Arbeiten von W. JOHN¹⁴, noch mit tautomeren Systemen, insbesondere der Oxyphenazin/Phenazon-Reihe, beschäftigt.

Die theoretischen Grundlagen für unsere aus dem Experiment abgeleiteten Betrachtungen waren freilich bereits vorher geschaffen und insbesondere durch TH. FÖRSTER¹⁵ in eine auch für den organischen Chemiker verständliche Form gebracht worden. Sie seien kurz anhand der Abb. 5 erläutert.



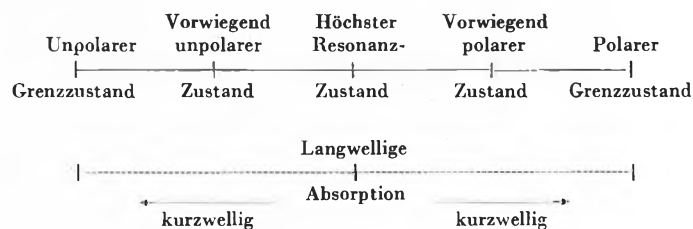
Abb. 5. Energieniveaus innermolekular-ionoider Farbstoffe. Zunahme des polaren Charakters von a nach e. c: Zustand größter Mesomerie (Cyanin). ····· Anteil der polaren, — Anteil der unpolaren Formel an den Überlagerungszuständen. Unten Grundzustand, oben Anregungszustand

Aus dem Schema läßt sich ablesen, wie sich die mit der Lichtabsorption verbundene Energie bei einem konjugiert ungesättigten System ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) bei gleichbleibender Zahl konjugierter Doppelbindungen mit der Änderung von Grund- und Anregungszustand verändert. Die links stehenden, vorwiegend unpolaren Stoffe (a, b) haben im Grundzustand einen hohen unpolaren Anteil und dementsprechend im Anregungszustand einen hohen polaren Anteil. Die rechts stehenden, vorwiegend polaren Stoffe (d, e) verhalten sich umgekehrt. Je größer die Unterschiede zwischen Grund- und Anregungszustand sind, desto größer ist auch die mit dem Übergang verbundene Energie, desto kürzerwellig also die Absorptionsbande. Nähern sich jedoch Grund- und Anregungszustand einander, dann sinkt auch die Anregungsenergie, und die Absorption rückt nach längeren Wellen. Im Falle völliger Gleichheit, wie er bei einem symmetrischen Cyanin vorliegt (c), ist daher auch die längstwellige Absorption zu erwarten. Dieser Zustand entspricht nach dem Modell von H. KUHN¹⁶ dem am wenigsten gestörten Elektronengas.

Das FÖRSTERSche Schema erlaubt zugleich die Wirkung von Substitutionseinflüssen auf die Absorption eines gegebenen Stoffes zu deuten und vorauszusagen wie auch eine Erklärung für die mesomeriebedingten

Solvatochromieerscheinungen zu liefern: Durch die Dipol-Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Lösungsmittel werden vorwiegend die *polaren Anteile des Grundzustandes* beeinflusst. Je stärker die polarisierende Kraft des Lösungsmittels ist, desto größer wird auch der polare Anteil des Grundzustandes. Man sieht nun ohne weiteres, daß hierdurch die links vom Cyanin stehenden, vorwiegend unpolaren Stoffe cyaninähnlicher werden, ihre Absorptionsbanden also ins Langwellige rücken («positive Solvatochromie»), daß dagegen die vorwiegend polaren Stoffe mit der gleichen Reihe zunehmend polarisierender Lösungsmittel einem Cyanin immer unähnlicher werden, ihre Absorptionsbanden also mehr ins Kurzweilige verschoben werden («negative Solvatochromie»).

Ein im Prinzip ähnliches Bild, das genau die gleichen Aussagen liefert, haben wir 1948 von der Empirie kommend entworfen:



Der physikalische Vorgang der Lichtabsorption, der Übergang vom Grund- in den Anregungszustand, ist jedoch aus dem FÖRSTERSchen Schema zu ersehen.

Aus den hier gewonnenen Vorstellungen ergeben sich sofort zwei Fragen, die sich experimentell beantworten lassen:

1. Läßt sich die Solvatochromie verwenden, um bei ungesättigten, mesomeriefähigen Systemen anhand von Absorptionsänderungen die Lage des Mesomeriewertes festzustellen?
2. Kann man Farbstoffe aufbauen, die durch Lösungsmittel über das Cyanin hinweg polarisiert werden können, die also mit Lösungsmitteln steigender Polarisierungskraft zunächst längerwellig, dann aber bei noch stärkerer Polarisierung wieder kürzerwellig absorbieren?

Beide Fragen lassen sich in positivem Sinne beantworten. Die Solvatochromie ist in der Tat ein wichtiges Hilfsmittel geworden, um eine Aussage über die Mesomerielage zu liefern. Bei vielen Farbstoffen konnte z. B. S. HÜNIG¹¹ auf Grund sorgfältiger Absorptionsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln festlegen, ob es sich um einen vorwiegend unpolaren oder um einen vorwiegend polaren Typus handelt.

Farbstoffe, die sich je nach Lösungsmittel wie vorwiegend unpolare oder wie vorwiegend polare Verbindungen verhalten, sind von verschiedenen Autoren herzustellen versucht worden. KIPRIANOW^{13c} berichtet über solche aus der Oxystyrylreihe, ohne allerdings Ab-

¹⁴ W. JOHN, *Angew. Chem.* 4 59 (1947) 188.

¹⁵ TH. FÖRSTER, *Z. Elektrochem.* 45 (1939) 548.

¹⁶ H. KUHN, *Z. Elektrochem.* 53 (1949) 165; *Chimia* 4 (1950) 203.

sorptionsspektren zu veröffentlichen, die für die Beurteilung, ob es sich wirklich um Mesomerie-systeme handelt, besonders wichtig sind. In einem eigenen Referat wird L. G. S. BROOKER¹⁷ dieses Problem noch gesondert behandeln.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen sind bewußt alle individuellen Eigenschaften der Lösungsmittel außer acht gelassen worden. Das FÖRSTERSche Schema gilt streng nur für den Gaszustand. Nach E. LIPPERT¹⁸ ist zu berücksichtigen, daß durch die stärkeren Wechselwirkungskräfte zwischen polaren Zuständen und polaren Lösungsmitteln auch der polare Anteil des Grundzustandes stärker als der unpolare vom Lösungsmittel beeinflußt wird, so daß die längstwellige Absorption nicht einem ganz symmetrischen Cyanin zukommen sollte, sondern einem Farbstoff, bei dem der polare Anteil im Grundzustand etwas kleiner ist.

Vielfach beobachtet man, daß die Lösungs-farbe des einen oder anderen Lösungsmittels eine andere ist, als man es auf Grund der nach den Dielektrizitätskonstanten geordneten Reihe erwartet. Das ist nicht überraschend, da die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Solvens ein sich im Bereich der Moleküldimensionen abspielender Vorgang ist, der mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten nur sehr grob zu erfassen ist. Auch wird man individuelle Bindungsmöglichkeiten, vor allem Wasserstoffbrücken, in Betracht ziehen müssen, die zudem auf sterische Besonderheiten ansprechen. Es scheint auch, daß bei Lösungsmittelgemischen eine gewisse Nahordnung von Lösungsmitteln eintreten kann, indem sich der Farbstoff zunächst mit dem ihm verwandteren Lösungsmittel umgibt und sich dann als eine Art Solvatkomplex im zweiten Lösungsmittel verteilt¹. Die optischen Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln dürften hier noch manche Klärung ermöglichen. E. M. KOSOWER¹⁹ versucht aus den Absorptionsspektren von Pyridiniumjodiden oder von Pyridin-N-oxyl und anderen stark solvatochromen Verbindungen nun umgekehrt ein besseres Maß für die polarisierende Wirkung eines Lösungsmittels zu erhalten («Z-Werte»), als dies die Dielektrizitätskonstante ermöglicht, und vermag die bisher aus kinetischen Daten gewonnenen Faktoren²⁰ auf einem unabhängigen und, wie es scheint, sehr vielversprechenden Wege zu korrigieren. Damit erweist sich die Untersuchung der Solvatochromie von prinzipieller Bedeutung für die für alle Zweige der Chemie so wichtige Frage der Lösungsmittelbeeinflussung chemischer Reaktionen.

Lösungsfarben und chemische Reaktionsfähigkeit

Eine spezielle Untersuchung über eine besondere Stoffklasse vorwiegend polarer Farbstoffe führte zu

¹⁷ L. G. S. BROOKER, *Chimia* 15. (1961) 87.

¹⁸ G. LIPPERT, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 962.

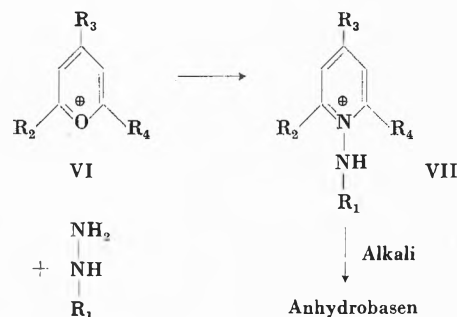
¹⁹ E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253, 3261, 3267.

²⁰ S. WINSTEIN, E. GRUNWALD und H. W. JONES, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2700.

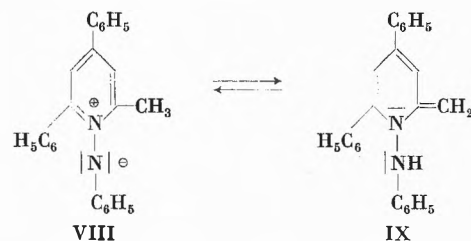
interessanten Beziehungen nicht nur über den Einfluß von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Farbe, sondern auch über ihren Einfluß auf die chemische Reaktionsfähigkeit. Da uns auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen bei geeigneten Verbindungen die Farbe ein direktes Maß für die Polarisation des Moleküls liefert, stellt diese Arbeit, über die ich hier kurz berichten will, eine willkommene Ergänzung nach der chemischen Seite dar.

Pyridinium-N⁺-N⁻-Betaine

Die Untersuchungen²¹ wurden mit einer von W. SCHNEIDER²² schon vor über zwanzig Jahren entdeckten Verbindungsklasse ausgeführt. Diese wird erhalten, wenn man Pyrriumsalze (VI) mit Phenylhydrazinen umgesetzt und die nach der BAYERSchen Pyridinring-synthese entstehenden N-Anilido-pyridiniumsalze (VII) mit Alkali versetzt. Man erhält tieffarbige Anhydrobasen, von W. SCHNEIDER als N-Aryl-pyridinium-imine bezeichnet. Sie zeichnen sich durch eine ausgeprägte Solvatochromie aus. Da sowohl die Pyrriumsalze²³ als auch die Phenylhydrazine mit fast beliebigen Substituenten hergestellt werden können, besteht eine reiche Auswahl an derartigen Verbindungen.



SCHNEIDER hat ursprünglich geglaubt, daß nur solche Anhydrobasen eine Solvatochromie aufweisen, die in 2-Stellung am Pyridinring eine Methylgruppe tragen. Dementsprechend wurde die Solvatochromie als eine Gleichgewichtsreaktion zwischen einer Methylverbindung VIII und einer tautomeren Methylenverbindung IX gedeutet.



Wir konnten aber zeigen²¹, daß die Solvatochromie auch von Anhydrobasen gegeben wird, die anstelle der

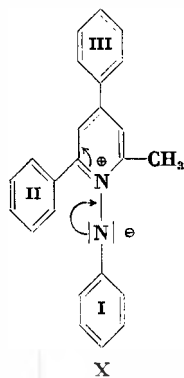
²¹ K. DIMROTH, G. ARNOLDY, S. V. EICKEN und G. SCHIFFLER, *Liebigs Ann. Chem.* 604 (1957) 221-51.

²² W. SCHNEIDER und K. WEISS, *Chem. Ber.* 61 (1928) 2445; W. SCHNEIDER und W. RIEDEL, *Chem. Ber.* 74 (1941) 1252.

²³ K. DIMROTH, *Angew. Chem.* 72 (1960) 331.

Methylgruppe einen Phenyl- oder tertiären Butylrest tragen. Es handelt sich also sicher um kein Tautomeriegleichgewicht. Die Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln beweisen schließlich, daß es sich um eine durch Mesomerie bedingte Solvatochromie handelt.

Die SCHNEIDERSchen Phenylarylimine sind daher als Pyridinium-N⁺-N⁻-Betaine zu bezeichnen. Ihre wahre Struktur liegt zwischen der polaren Grenzformel VIII und einer nicht mehr mit sinnvollen Formeln schreibbaren zweiten unpolaren Grenzformel. Anstatt der meist üblichen Mesomerieanschreibweise durch Grenzformeln empfiehlt es sich hier daher, nur die eine, dem Mesomerie-schwerpunkt entsprechende Betainformel aufzuschreiben und die Richtung, nach der der innere Ausgleich der Elektronen strebt, durch Pfeile anzugeben (X).



Anhand dieser Formel ist es nun leicht, die Wirkung von Substituenten und Lösungsmitteln auf die Farbe dieser Verbindungen vorzusehen. Vergegenwärtigen wir uns, daß nach unseren obigen Betrachtungen hier jeder Einfluß, der den Betaincharakter verstärkt, zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden ins Kurzwellige führen muß und umgekehrt Farbvertiefungen erfolgen müssen, wenn der Betaincharakter geschwächt wird, dann wird man das zunächst paradox erscheinende

Bild verstehen, daß elektronenabgebende Substituenten am Pyridinring dessen «Positivität» erhöhen. Die «Positivität» führt ja über eine Verstärkung der Basizität des Pyridin-N-Atoms zu einer Verstärkung des Betaincharakters. Substituenten am Pyridinring oder den Benzolringen I und II, die wie z. B. die Nitrogruppe Elektronen anziehen, verhalten sich umgekehrt, d. h. sie bewirken eine längerwellige Absorption, da sie die Betainstruktur schwächen und den Grundzustand der Molekel mehr in die Richtung zur unpolaren Struktur hin verlagern, ohne daß freilich ihre vorwiegend polare Natur aufgehoben wird. Führt man jedoch eine Nitrogruppe in den Anilinoest I ein, dann wird der Betaincharakter verstärkt, da jetzt vom Anilido-N-Atom die Elektronen abgezogen werden. Elektronenabgebende Substituenten im Anilinoest dagegen führen wieder zu einer Schwächung des Betaincharakters. Einige Beispiele für Absorptionsmaxima verschieden substituierter 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyridinium-N⁺-N⁻-anilide sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Dort ist auch gezeigt, daß die Lösungsfarben im stärker polaren Lösungsmittel Äthanol dadurch zustande kommen, daß hier die Absorptionsbanden bei kürzeren Wellen liegen als in Benzol. Andere Lösungsmittel ordnen sich ganz im Sinne ihrer polarisierenden Wirkung ein.

Besonders interessant ist nun, daß das N⁺-N⁻-Betain mit einer 2-Methylgruppe eine Umlagerung zu einer farblosen Verbindung erfahren kann, wobei die Geschwindigkeit in ganz klarer Weise von dem durch Substituenten oder durch Lösungsmittel beeinflussten Polarisationszustand der Molekel abhängt: Je polarer die Molekel, desto langsamer die Umlagerung, je unpolarer, desto schneller. Die Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich bei konstanter Temperatur relativ gut durch die Entfärbungszeit messen. Sie variiert in sehr weiten Grenzen und ist wie die Farbe konstitutionsabhängig (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1: Lösungsfarben und Absorptionsmaxima der langwelligen Bande für einige Derivate der Base X in verschiedenen Lösungsmitteln

Substitution in den Ringen			Maximum (m μ) in Methanol	Lösungsfarbe und Maximum (m μ)		$\Delta\lambda$ Äthanol/Benzol	
I	II	III		in Äthanol	in Benzol		
—	4-NO ₂	4-NO ₂	—	blau	592 (390)	blau — (617)	(25)
—	3-NO ₂	3-NO ₂	—	blauviolett	567 (410)	blau 577 —	10
—	—	—	—	violett	545 (384)	violettstichiges Blau 585 (430)	40
—	—	*	538	violett	550 (380)	violettstichiges Blau 588 (450)	38
—	4-OCH ₃	4-OCH ₃ *	530	rotstichiges Violett	544 (384)	violettrot 586 (450)	42
4-Cl	—	—	—	rotstichiges Violett	—	violettrot —	—
2,4-Cl	—	*	516	rotviolett	524 (298)	violett 560 (425)	36
2,4,6-Cl	—	*	464	rot	472 (300)	rot, violettstichig 482 (400)	10
4-NO ₂	—	*	425	orange	428 —	rot 544 (425)	(16)
4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	—	gelborange	—	orangerot —	—
2,4-NO ₂	—	—	—	citronengelb	387 —	orange gelb 395 —	8
2,4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	—	grünlichgelb	—	citronengelb —	—

* Diese Messungen sind mit dem Beckman-Spektralphotometer DK-2, alle übrigen mit dem DU-Gerät aufgenommen. Die in Klammern stehenden kurzwelligen Banden sind manchmal nur verwaschene Schultern.

Tabelle 2: Wirkung von Substituenten auf Farbe und Umlagerungsgeschwindigkeit von Derivaten der Base X in Äthanol bei 78 °C

Nr.	Substitution in den Ringen			Farbe in Äthanol	Umlagerungszeit in Äthanol 78 °C, in Minuten
	I	II	III		
1	2,4,5-CH ₃	—	—	reines Blau	1,3
2	4-CH ₃	3-Cl	3-Cl	reines Blau	1,35
3	2,4-CH ₃	—	—	tief blau	1,9
4	4-CH ₃	4-Cl	4-Cl	preußischblau	2,35
5	4-CH ₃	4-Br	4-Br	kornblumenblau	2,65
6	2,3-CH ₃	—	—	kornblumenblau	4,0
7	2,5-CH ₃	—	—	schwach violettstichiges Blau	5,0
8	—	3-Br	3-Br	schwach violettstichiges Blau	5,7
9	—	3-Cl	3-Cl	schwach violettstichiges Blau	6,7
10	4-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	veilchenblau	6,8
11	2-CH ₃	—	—	indigoblau	7,75
12	4-CH ₃	—	—	indigoblau	7,85
13	2-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	indigoblau	8,4
14	3-CH ₃	4-Cl	4-Cl	violettstichiges Blau	9,75
15	4-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	ultramarin	10,4
16	—	4-Cl	4-Cl	blau (violettstichig)	11,5
17	4-CH ₃	4-OCH ₃	4-OCH ₃	blau (violettstichig)	12,8
18	—	4-Br	4-Br	violettblau	15,0
19	3,5-CH ₃	—	—	schwach violettes Blau	19,0
20	3-CH ₃	—	—	violett	25,5
21	—	—	—	violett (Grundbase)	32,0
22	3-CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃	violett	32
23	—	3-CH ₃	3-CH ₃	violett	35,5
24	2-Cl	—	—	violettrot	36
25	4-Br	4-Br	4-Br	blauviolett	48
26	—	4-CH ₃	4-CH ₃	rotviolett	53
27	—	4-OCH ₃	4-OCH ₃	rotviolett	87
28	4-Cl	—	—	rotstichiges Violett	95
29	4-Br	—	—	rotviolett	152
30	4-J	—	—	rotviolett	160
31	4-Br	4-CH ₃	4-CH ₃	violettrot	185
32	4-Br	4-OCH ₃	4-OCH ₃	schwach violettes Rot	320
33	3-Cl	—	—	violettstichiges Rot	370
34	4-NO ₂	—	—	orange	10000
35	4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	gelb-orange	33000
36	2,4-NO ₂	—	—	citronengelb	nicht mehr meßbar
37	2,4-NO ₂	4-OCH ₃	4-OCH ₃	grünlichgelb	nicht mehr meßbar

In ähnlicher Weise wird auch die Umlagerungsgeschwindigkeit ein- und desselben Stoffes durch verschiedene Lösungsmittel beeinflusst. In polaren Lösungsmitteln, wo die Absorption bei kurzen Wellen liegt, der polare Charakter also weiter verstärkt ist, ist sie klein, d. h. wir haben lange Entfärbungszeiten; in unpolaren

Tabelle 3: Lösungsmittelinfluß auf die Entfärbungszeit der Base X bei 50 °C

Lösungsmittel	Halbwertszeit (Minuten)	Ungefährer Endwert (Minuten)
Benzol	7	30
Acetonitril	15	60
Äthanol-Benzol(1:1)	150	450
Äthanol	200	1020

Lösungsmitteln, wo der polare Charakter geschwächt ist, ist sie groß (vgl. Tabelle 3).

Auf Einzelheiten, insbesondere den Chemismus der Umlagerung, soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie in der Originalarbeit²¹ ausführlich behandelt sind.

Mit diesem Beispiel sollte gezeigt werden, daß sich die Solvatochromie verwenden läßt, um Näheres über den Polarisationszustand einer Molekel zu erfahren, der seinerseits ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Man hat hier eine einfache Methode, mit der man wie mit einer feinen Sonde die Elektronenverteilung (den Mesomeriezustand) einer Molekel unter dem Einfluß der auf sie wirkenden, von den umgebenden Lösungsmittelmolekeln herrührenden Kräften erkennen kann.