

Die Inversion der Auxochrome

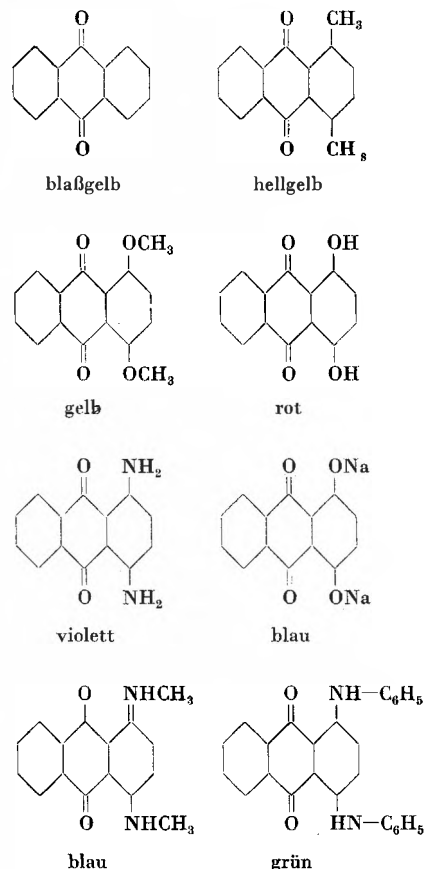
Von R. WIZINGER

Farbeninstitut der Universität Basel

Die «Inversion der Auxochrome» wurde schon vor rund fünfzig Jahren von HUGO KAUFFMANN in Stuttgart erkannt. In seinem 1911 erschienenen Werk *Die Valenzlehre* bezeichnet er mit diesem Ausdruck das Phänomen, daß Auxochrome in unmittelbarer Verkettung mit einem Chromophor, d. h. ohne Zwischenschaltung eines Benzolringes, nicht nur nicht farbvertiefend, sondern sogar farbaufhellend wirken. Als ich in den Jahren 1924 und 1925 meine Farbtheorie entwickelte, konnte ich die Inversion der Auxochrome noch nicht deuten. 1936 gelang mir die Aufklärung dieser Erscheinung. Sie stellte sich sogar als überraschend einfach heraus. Zugleich wurde mir klar, daß die Inversion der Auxochrome, die bis dahin die Forscher nur wenig beschäftigt hatte, einen außerordentlich weiten Geltungsbereich hat. Zu Beginn des Jahres 1941 veröffentlichte ich einen Überblick im *Journal für praktische Chemie*. Durch die Zeitumstände bedingt, fand damals das «Journal» aber nur geringe Verbreitung. So erklärt es sich, daß in der Folgezeit einzelne Forscher auf einigen Teilgebieten zu ähnlichen oder sogar gleichen Deutungen gekommen sind, ohne von meiner Publikation Kenntnis zu haben. Meines Wissens ist aber die umfassende Bedeutung der Inversion der Auxochrome noch nirgends dargelegt worden. So sei es gestattet, einen knappen Überblick über dieses große Gebiet zu geben, wobei sowohl zahlreiche Beispiele aus der Literatur als auch von unserem Arbeitskreis neugeschaffenes experimentelles Material herangezogen werden sollen.

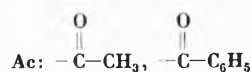
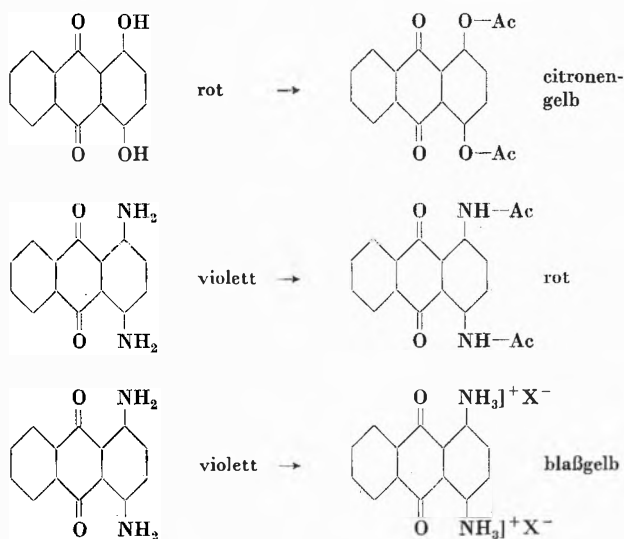
Jedem Farbenchemiker ist die Tatsache geläufig, daß Auxochrome in Kombination mit einem Chromogen, d. h. in einem System, in welchem zwischen Auxochrom und Chromophor ein aromatisches System eingeschaltet ist, zunehmend bathochrom wirken in der Reihenfolge

CH_2- , $\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $(\text{CH}_2)_2\text{N}-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-$. Sehr anschaulich kommt dies bei den Anthrachinonderivaten zum Ausdruck, welche zwei Auxochrome in 1- und 4-Stellung enthalten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. Die Farbangaben beziehen sich auf den festen Zustand:



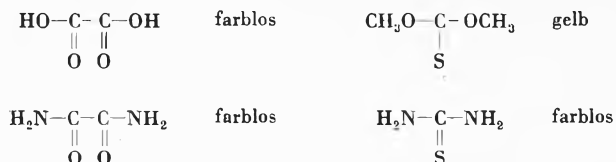
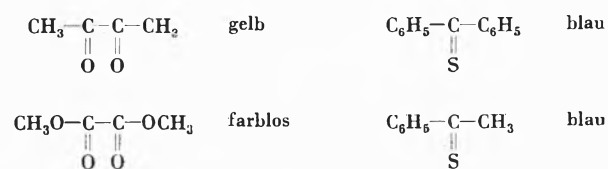
Besonders hingewiesen sei auf die Tatsache, daß die Methylgruppe und auch andere Alkylgruppen Auxochromcharakter besitzen. Die bathochrome Wirkung ist zwar verhältnismäßig gering, aber unbestreitbar vorhanden. Besondere Hinweis verdient ferner die Tatsache, daß beim Übergang der phenolischen Hydroxylgruppe in die Phenolatgruppe ein außerordentlich starker bathochromer Effekt eintritt. Das 1,4-Dioxyanthrachinon, das bekannte Chinizarin, ist in festem Zustand rot, in einem neutralen Lösungsmittel gelb-orange, das Alkalisalz aber ist in festem Zustand blau, in Lösung je nach der Natur des Lösungsmittels violett bis blau. Während die Hydroxygruppe weniger stark farbvertiefend wirkt als die Aminogruppe, ist die Gruppe $-\text{ONa}$ – genauer ausgedrückt der Oxeniat-Sauerstoff $-\text{O}^-$ – der Aminogruppe stark überlegen. Die Gruppe $-\text{ONa}$ hat optisch etwa die Wirkung der Methylamino-Gruppe.

Geläufig ist jedem Farbenchemiker ferner die Tatsache, daß Hydroxy- und Aminogruppen durch Acylierung in ihrer auxochromen Wirkung abgeschwächt werden und daß die Aminogruppe bei Säureaddition praktisch völlig ausgeschaltet wird. Diese Beziehungen seien an folgenden Beispielen nochmals demonstriert:

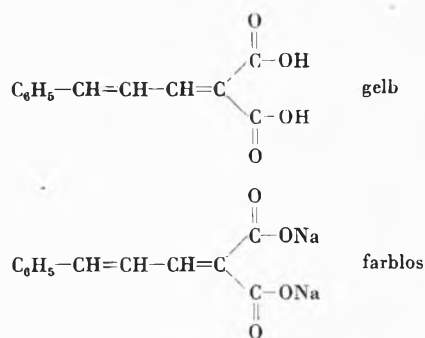


Die Farbangaben beziehen sich auf den festen Zustand.

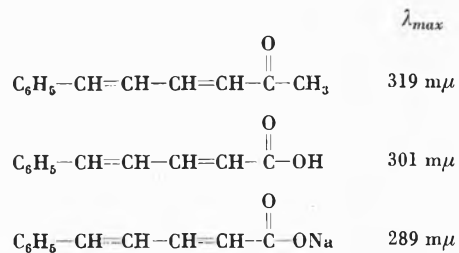
Es seien nun die einprägsamsten Beispiele wiedergegeben, die sich in den Arbeiten HUGO KAUFFMANN'S für die Inversion der Auxochrome finden:



Im Diacetyl rufen die beiden unmittelbar miteinander verknüpften Carbonylchromophore gelbe Farbe hervor. Ersetzen wir die Methylgruppen durch die stärker wirkenden Auxochrome $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, so gelangen wir zum Oxalsäuremethylester, zur Oxalsäure und zum Oxamid, die sämtlich farblos sind. Die stärkeren Auxochrome haben also hypochrom gewirkt. Noch deutlicher wird der Effekt in der Reihe der Thiocarbonylverbindungen. Thiobenzophenon und Thioacetophenon sind beide blau. Verknüpfen wir mit der Thiocarbonylgruppe unmittelbar das mäßig starke Auxochrom $\text{CH}_3\text{O}-$, so haben wir den Monothiokohlen säuremethylester vor uns, der nur gelb ist. Verknüpfen wir schließlich die Thiocarbonylgruppe mit dem starken Auxochrom NH_2- , so gelangen wir zum farblosen Thioharnstoff. Wie eben erwähnt, ist die Gruppe $-\text{ONa}$ ein wesentlich stärkeres Auxochrom als die Gruppe $-\text{OH}$. Es gilt ja ganz allgemein die Beziehung, daß Phenolate bei längeren Wellen absorbieren als die entsprechenden Phenole. Befinden sich aber die Gruppen $-\text{OH}$ bzw. $-\text{ONa}$ unmittelbar an einem Chromophor, so tritt das Umgekehrte ein. Die Alkalisalze der Carbonsäuren absorbieren bei kürzeren Wellen als die Carbonsäuren selbst. So ist Cinnamylidenmalonsäure gelb, ihr Natriumsalz dagegen farblos.



Recht anschaulich ist auch die Gegenüberstellung von Cinnamylidenacetone, Cinnamylidenessigsäure und deren Natriumsalz:



Der Ersatz des schwachen Auxochroms CH_3- durch die Hydroxygruppe bewirkt anstelle eines bathochromen Effektes, wie es die Norm wäre, hier einen hypochro-

men Effekt von 18 $m\mu$, und der Ersatz des Auxochroms HO- durch das normalerweise stärker bathochrom wirkende NaO- hat einen weitem hypsochromen Effekt von 12 $m\mu$ zur Folge. Aus den von H. KAUFFMANN gegebenen Beispielen können wir also folgende Regeln ableiten:

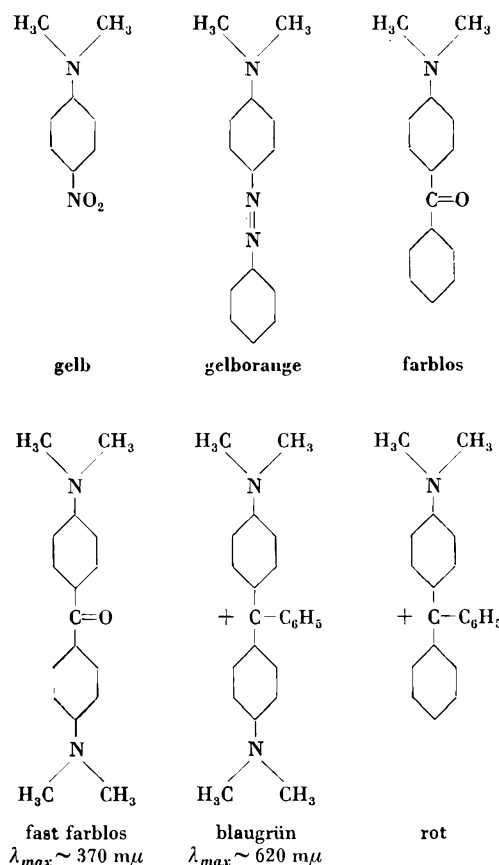
A	B
Zunahme der bathochromen Wirkung	Zunahme der hypsochromen Wirkung
\downarrow CH_3- $\text{CH}_3\text{O}-$ $\text{HO}-$ $\text{H}_2\text{N}-$ $\text{Na}^+ \text{O}-$ \downarrow	\downarrow CH_3- $\text{CH}_3\text{O}-$ $\text{HO}-$ $\text{H}_2\text{N}-$ $\text{Na}^+ \text{O}-$ \downarrow

- A. Befindet sich zwischen Auxochrom und Chromophor ein Benzolring, so nimmt die bathochrome Wirkung der Auxochrome zu in der Reihenfolge CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{HO}-$, $\text{H}_2\text{N}-$, $\text{NaO}-$. Es ist dies die normale Wirkung der Auxochrome, die besonders klar in Erscheinung tritt, wenn sich Auxochrom und Chromophor in *o*- bzw. *p*-Stellung zueinander befinden.
- B. Befindet sich jedoch das Auxochrom unmittelbar am Chromophor, so nimmt die hypsochrome Wirkung der Auxochrome in der gleichen Reihenfolge zu. Die Auxochrome wirken also genau im entgegengesetzten Sinn. Daher KAUFFMANN'S Bezeichnung «Inversion der Auxochrome».

HUGO KAUFFMANN verwendet die Bezeichnung Chromophor und Auxochrom im Sinne von O. N. WITT. Die wichtigsten Chromophore im Sinne O. N. WITTS sind die Nitrogruppe, die Nitrosogruppe, die Azogruppe, die Carbonylgruppe, die Azomethingruppe und die Cyanogruppe. Im Jahre 1924 wurde mir klar, daß die Reihe der Chromophore zu ergänzen ist durch eine Anzahl einatomiger positiv geladener Chromophore, von denen die wichtigsten das Carbenium-C-Atom und das Azenium-N-Atom sind. Die Wittschen Chromophore sind ungeladene Gruppen, die durch Mehrfachbindungen verknüpfte Atome enthalten. Die optische Wirksamkeit der Wittschen Chromophore ist ganz wesentlich geringer als die der genannten ionoiden Chromophore. 4-Dimethylaminobenzophenon besitzt eine Absorptionsbande, die völlig im Ultraviolett verborgen liegt. Das Michlersche Keton mit zwei *p*-ständigen Dimethylaminogruppen ist ebenfalls noch fast farblos. Sein Maximum liegt bei 370 $m\mu$; der absteigende Ast seiner Absorptionsbande erreicht eben noch das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektrums. Das *p*-Nitrodimethylanilin ist nur gelb, das *p*-Dimethylaminoazobenzol gelborange. Demgegenüber ist das 4-Dimethylamino-triphenyl-carbenium-perchlorat intensiv rot. Wir sehen also, daß das positiv geladene Carbenium-C-Atom, welches 3-bindig und somit koordinativ einfach ungesättigt ist und nur sechs Elektronen in seiner äußeren Hülle trägt, der Carbonylgruppe gegenüber an optischer Wirksamkeit gewaltig überlegen ist.

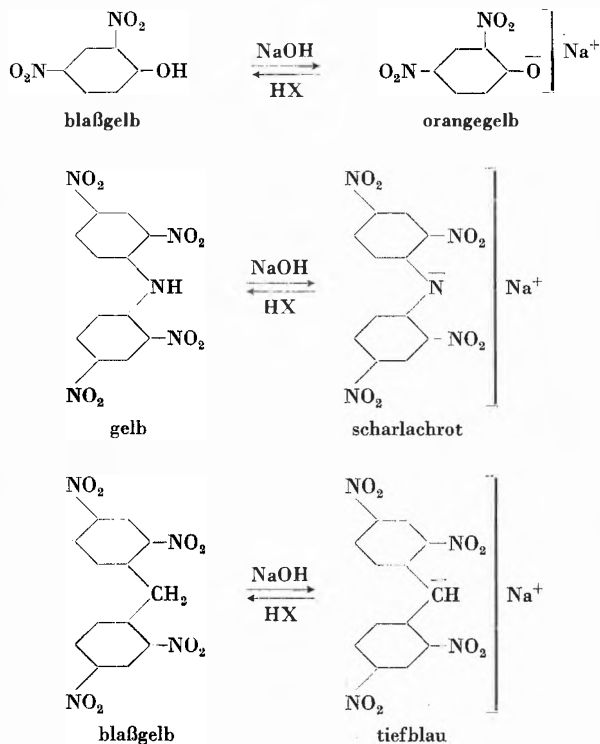
Noch deutlicher tritt diese Beziehung in Erscheinung beim Malachitgrün, welches sich mit dem Michlerschen

Keton vergleichen läßt; sein Maximum liegt bei rund 620 $m\mu$.



Imoniumformen ein. Ich darf mir wohl ersparen, im folgenden die Imoniumextremformeln immer auch aufzuzählen.

Außer den ungeladenen Auxochromen im Sinne von O. N. WITT gibt es auch geladene Auxochrome; die wichtigsten sind der Oxeniat-Sauerstoff, der Azeniat-Stickstoff und der Carbeniat-Kohlenstoff. Diese negativ geladenen Auxochrome zeichnen sich durch besonders hohe Wirksamkeit aus: Betrachten wir diese Wirkung an Farbsalzen, in welchen Oxeniat-, Azeniat- und Carbeniat-auxochrome mit Dinitrophenylresten verknüpft sind:

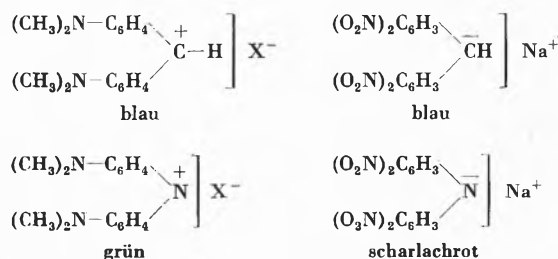


Es wurde eingangs schon darauf hingewiesen, daß der Oxeniat-Sauerstoff als Auxochrom der Aminogruppe überlegen ist durch die Gegenüberstellung des im festen Zustand roten Chinizarins mit seinem blauen Alkalisalz. Die gleiche Erscheinung beobachten wir beim Übergang des blaßgelben 2,4-Dinitrophenols in sein Alkalisalz, welches intensiv orangegelb ist. Auch hier zeigt sich die Überlegenheit des Oxeniat-Sauerstoffs gegenüber der Aminogruppe, denn das Dinitranilin ist nur gelb. Auxochrome sind bekanntlich basizitätsverstärkende, d. h. elektronenliefernde Gruppen. Der Oxeniat-Sauerstoff trägt drei unbesetzte Elektronenpaare, während der Sauerstoff der Hydroxygruppe nur zwei unbesetzte Elektronenpaare zur Verfügung hat. So verstehen wir ohne weiteres, daß der Oxeniat-Sauerstoff ein stärkeres Auxochrom ist als die Hydroxygruppe oder die Methoxygruppe.

Im Tetranitrodiphenylamin und im Tetranitrodiphenylmethan besitzen durch den acidifizierenden Einfluß der vier Nitrogruppen die $-\text{NH}-$ bzw. die $-\text{CH}_2-$ Gruppe

schwach sauren Charakter. Mit alkoholischem Alkali tritt Salzbildung ein. Tetranitrodiphenylamin ist nur gelb, sein Alkalisalz dagegen intensiv scharlachrot. Tetranitrodiphenylmethan ist ganz schwach hellgelb, das Alkalisalz sogar sehr intensiv blau. Im Tetranitrodiphenylamin besitzt der Stickstoff wie in allen Aminen ein unbesetztes Elektronenpaar. Bei der Salzbildung wird ein Proton entfernt; der Azeniat-Stickstoff trägt also zwei unbesetzte Elektronenpaare. Im Tetranitrodiphenylmethan ist das zentrale Kohlenstoffatom, welches mit vier Liganden verknüpft ist, koordinativ gesättigt. Die $-\text{CH}_2-$ Gruppe hat ähnlich wie die Methylgruppe den Charakter eines sehr schwachen Auxochroms. Durch Entfernung eines Protons mit Hilfe von Hydroxylionen entsteht die Carbeniatgruppe, welche ein koordinativ einfach ungesättigtes Kohlenstoffatom mit einem unbesetzten Elektronenpaar darstellt. Dieser Carbeniat-Kohlenstoff ist ein ganz außerordentlich starkes Auxochrom. Daß der Carbeniat-Kohlenstoff den Azeniat-Stickstoff hinsichtlich der bathochromen Wirkung weit übertrifft, rührt daher, daß der Kohlenstoff im Periodensystem links vom Stickstoff steht, d. h. seine unbesetzten Elektronen weniger fest bindet und somit leichter anteilig werden läßt als der Azeniat-Stickstoff. Auch an dieser Stelle sei nochmals nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die hier verwandten Oxeniat-, Azeniat- und Carbeniatformeln nur als Extremformeln verstanden werden sollen. Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen diesen Formen und chinonähnlichen Nitronatzuständen ein.

Das Tetranitrodiphenylmethannatrium ist das Gegenstück zum Michlerschen Hydrolblau, das Tetranitrodiphenylaminnatrium das Gegenstück zum Bindschedlerschen Grün:

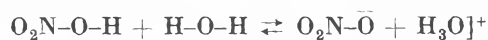


Diese Erkenntnis, die mir im Sommer 1924 bewußt wurde, bildete den Ausgangspunkt meiner Farbentheorie.

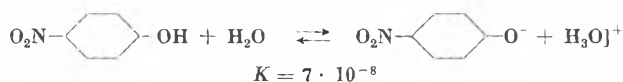
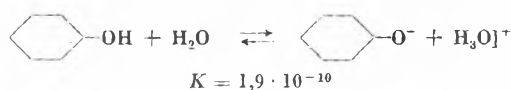
Um nun den Weg zum Verständnis der Inversion der Auxochrome zu finden, brauchen wir uns nur anzusehen, welche chemische Wirkung Chromophore und Auxochrome aufeinander ausüben, einerseits, wenn Chromophor und Auxochrom unmittelbar miteinander verknüpft sind, und andererseits, wenn zwischen Chromophor und Auxochrom ein Benzolring eingeschaltet wird. Chromophore sind acidifizierende Gruppen; sie sind Elektronenakzeptoren. Wasser ist bekanntlich außerordentlich schwach ionisiert. Im Gleichgewicht



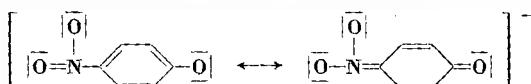
beträgt bekanntlich die Konzentration der Hydroxoniumionen 10^{-7} . In dieser Tatsache kommt zum Ausdruck, daß das Hydroxylion sehr stark nucleophil ist. Ersetzen wir im Wassermolekül ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, also durch einen Chromophor, so wird das Gleichgewicht



stark zugunsten der ionisierten Form verschoben. Salpetersäure ist in wäßriger Lösung bekanntlich zu einem sehr hohen Prozentsatz ionisiert, d. h. aus dem sehr stark nucleophilen Hydroxylion ist das schwach nucleophile Nitration geworden. Der Chromophor $\text{O}_2\text{N-}$ beansprucht die Elektronen des Oxeniatsauerstoffs so stark, daß diese nur noch eine schwache Anziehungskraft dem Proton gegenüber ausüben. Bringen wir in das Phenol in die *p*-Stellung zur Hydroxygruppe eine Nitrogruppe, so macht sich der acidifizierende Einfluß ebenfalls bemerkbar. *p*-Nitrophenol ist eine stärkere Säure als Phenol:



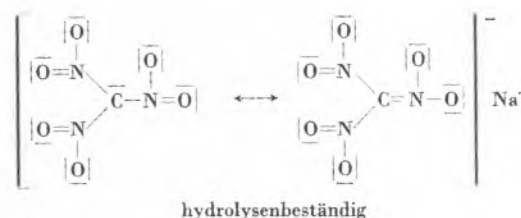
p-Nitrophenol ist stärker sauer als Phenol, jedoch noch viele Zehnerpotenzen schwächer sauer als Salpetersäure. Der Benzolring läßt also den Einfluß des Chromophors nur teilweise hindurch. Im Nitrophenolation haben wir es mit einer Mesomerie zwischen benzoidem Nitrooxeniatzustand und chinonähnlichem Nitronatzustand zu tun:



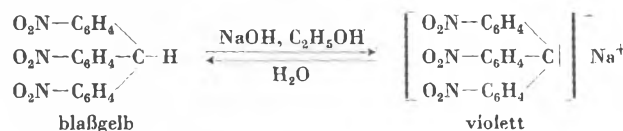
Würde letzterer Zustand wirklich erreicht, dann müßte das Nitrophenol ebenso stark sauer sein als die Salpetersäure. Da aber die Säurestärke des *p*-Nitrophenols mehrere Zehnerpotenzen geringer ist, ergibt sich der zwingende Schluß, daß dieser Nitronatzustand bei weitem nicht erreicht wird. Dies erklärt sich daher, daß der Benzolring der Entaromatisierung Widerstand entgegengesetzt.

Die gleichen Beziehungen gelten auch für die Wirkung der Nitrogruppe auf andere Auxochrome, etwa auf die Aminogruppe und auf die Methylgruppe. Beschränken wir uns auf die Betrachtung der Verhältnisse bei der Methylgruppe. Methan zeigt keine Andeutung von Ionisation, d. h. das einfachste Carbeniumion H_3C^+ ist äußerst stark nucleophil. Einmalige Einführung einer Nitrogruppe bewirkt, daß das Nitromethan an stark nucleophile Partikeln ein Proton abgeben kann. Es ist im klassischen Sinne zwar noch keine eigentliche Säure;

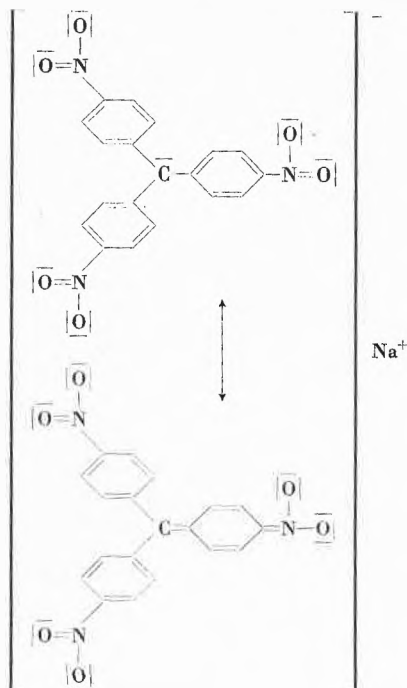
es bildet aber mit Natronlauge ein Natriumsalz. Das Trinitromethan ist dagegen eine starke Säure. Es gibt bereits an das Wasser sein Proton ab. Das Trinitromethannatrium ist hydrolysenbeständig. Aus dem äußerst stark nucleophilen Carbeniumion ist durch die Einführung von drei Nitrogruppen das sehr schwach nucleophile Trinitrocarbeniumion geworden. Es findet eine Resonanzstabilisierung statt, indem sich Mesomerie zwischen Carbeniumform und drei Nitronatformen einspielt.



Denken wir uns in das Trinitromethan zwischen CH-Gruppe und Nitrogruppen drei Benzolringe eingeschaltet, so erhalten wir das *p,p',p''*-Trinitrotriphenylmethan. Der acidifizierende Einfluß der Nitrogruppen macht sich auch hier bemerkbar. Das blaßgelbe Trinitrotriphenylmethan bildet mit alkoholischem Alkali ein tiefvioletttes Salz, das Tris-*[p*-nitrophenyl]-carbeniumion, das Gegenstück zum Kristallviolett:



Aber auch hier kommt der acidifizierende Einfluß der Nitrogruppen durch die Benzolringe hindurch nur teilweise zur Entfaltung. Während, wie erwähnt, das Natriumsalz des Trinitromethans durchaus hydrolysenbeständig ist, wird das Natriumsalz des Trinitrotriphenylmethans durch Wasser aufgespalten. Während im Trinitromethannatrium das C-Atom nur noch sehr schwach nucleophil ist, d. h. das unbesetzte Elektronenpaar dieses C-Atoms durch die Nitrogruppen weitgehend in Anspruch genommen ist und somit der Auxochromcharakter fast völlig vernichtet ist, ist hier das zentrale C-Atom noch hinreichend nucleophil, um dem Wasser ein Proton entziehen zu können. Das unbesetzte Elektronenpaar ist nur teilweise durch die Nitrogruppen in Anspruch genommen; der Auxochromcharakter ist bei weitem nicht so abgeschwächt wie im Trinitromethannatrium. Auch im violetten Trinitrophenylmethannatrium haben wir es mit einer Mesomerie zwischen Nitrophenylcarbeniumform und drei chinonähnlichen Nitronatformen zu tun (s. Formel auf nächster Seite). Der Nitronatzustand wird jedoch bei weitem nicht in dem Maße erreicht wie im Trinitromethannatrium, wiederum weil zur Überwindung des aromatischen Zustands zusätzliche Energie erforderlich ist. Auch hier wieder-



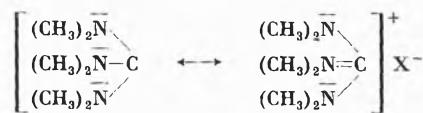
holt sich das gleiche Bild wie beim Vergleich von Salpetersäure mit *p*-Nitrophenol: Die Zwischenschaltung eines Benzolrings zwischen Chromophor und Auxochrom schwächt die Wirkung des Chromophors auf das Auxochrom. Die gleichen Beziehungen könnten wir nun bei der Betrachtung anderer Chromophore freilich mit quantitativen Unterschieden feststellen. Mit Rücksicht auf die Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit darf eine solche Darlegung wohl unterbleiben. Es sei nur erwähnt, daß sich hat zeigen lassen, daß der Carbeniumchromophor und Azeniumchromophor den üblichen Wittschen Chromophoren an acidifizierender Wirkung ganz gewaltig überlegen sind. Ein Carbenium-C wirkt etwa ebenso stark acidifizierend wie drei Nitrogruppen zusammengekommen. Noch stärker ist die Wirkung des Azenium-N. Auch hier läßt sich zeigen, daß die acidifizierende Wirkung durch Einschaltung von Benzolringen erheblich abgeschwächt wird.

Sehen wir uns noch an, wie auch die Wirkung eines Auxochroms auf einen Chromophor durch Zwischenschaltung eines Benzolrings abgeschwächt wird. Methylchlorid zeigt nur sehr geringe Tendenz zu Ionisation in negatives Chlorion, und das einfachste Carbeniumion H_3C^+ . H_3C^+ ist also äußerst stark elektrophil. Wenn bei einer Reaktion, z. B. bei der Einwirkung sehr starker Komplexbildner wie Antimonpentachlorid oder Bortrifluorid, doch Ionisation erzwungen wird, lagert sich das Carbeniumion sofort an Partikeln mit unbesetzten Elektronenpaaren an, sogar an ein unbesetztes Elektronenpaar des Äthersauerstoffs. Auf diese Weise bilden sich bekanntlich die von H. MEERWEIN entdeckten tertiären Oxoniumsalze. Denken wir uns nun die drei Wasserstoffatome des Methylchlorids durch Dimethylaminogrup-

pen ersetzt, so wirkt sich der basizitätsverstärkende Einfluß dieser Auxochrome darin aus, daß nun das Chlorion abionisiert. Wir kommen so zum Tris-dimethylaminocarbeniumchlorid, welches nichts anderes ist als das altbekannte Hexamethylguanidoniumchlorid. Dieses ist völlig hydrolysenbeständig. Geben wir zur Lösung dieses Salzes Silberhydroxyd, so fällt Chlorsilber aus, und wir erhalten eine Lösung, die ebenso stark alkalisch ist wie die Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd. Das zentrale Kohlenstoffatom hat durch die unmittelbare Verknüpfung mit Auxochromen seinen elektrophilen Charakter eingebüßt:

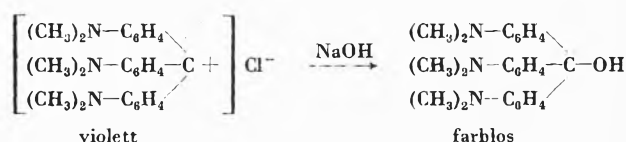


Bisher wurde das Hexamethylguanidoniumchlorid als Ammoniumsalz formuliert. Durch diese Formulierung wurden die eben dargelegten Beziehungen nicht erkenntlich. Es wurde so übersehen, daß ein resonanzstabilisiertes Carbeniumsalz vorliegt. Wir haben es hier mit einer Mesomerie zwischen Triaminocarbeniumzustand und drei identischen Carbimoniumformen zu tun:



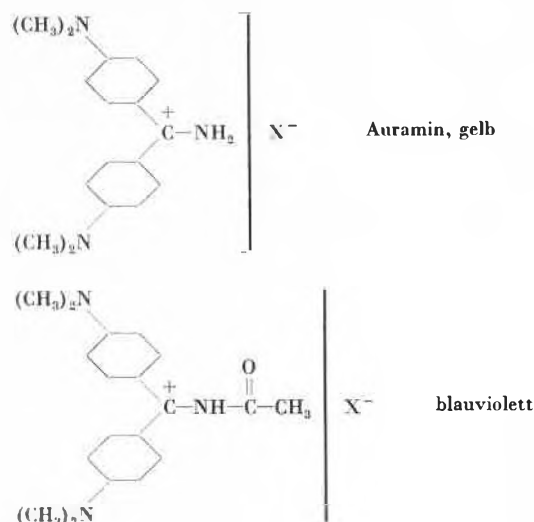
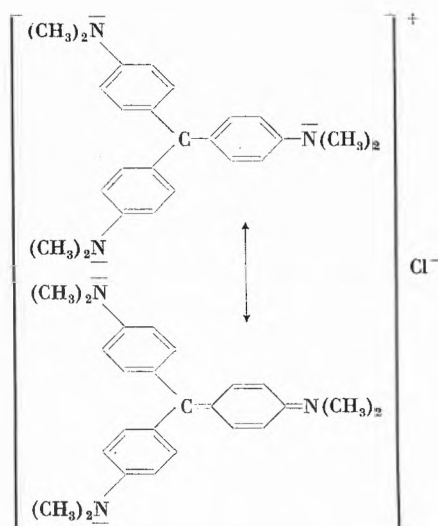
In unmittelbarer Verknüpfung mit dem Carbeniumchromophor können die unbesetzten Elektronenpaare der Aminogruppe ungehemmt anteilig werden.

Schalten wir nun wiederum Benzolringe ein, so erhalten wir aus dem Hexamethylguanidoniumchlorid den bekannten Farbstoff Kristallviolett. Auch hier macht sich der basizitätsverstärkende Einfluß der Dimethylaminogruppen bemerkbar. Das Kristallviolett ist in wäßriger Lösung ionisiert und sogar hydrolysenbeständig. Setzen wir jedoch Silberhydroxyd oder Natronlauge zu, so entsteht zunächst auch ein ionisiertes Hydroxyd, aber nach einiger Zeit fällt die nichtionisierte Carbinolbase aus:



Das Hydroxylion hat sich an das zentrale C-Atom nichtionoid addiert. Das zentrale C-Atom ist also noch deutlich elektrophil. Die Auxochrome haben infolge der Zwischenschaltung der Benzolringe den Elektronenmangel nicht völlig beheben können, das zentrale C-Atom hat noch Elektronenmangel und damit seinen Chromophorcharakter teilweise beibehalten. In der Formelsprache der Mesomerielehre umschreibt man diese

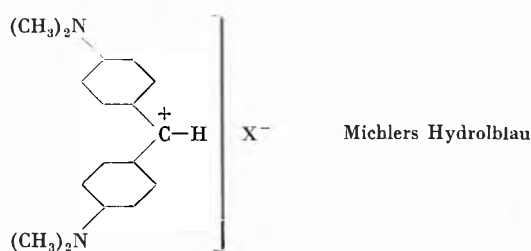
Verhältnisse durch die Aussage, daß ein partieller Ausgleich der Elektronendichte zwischen Carbeniumstruktur und drei identischen Chinonimoniumstrukturen sich eingestellt:



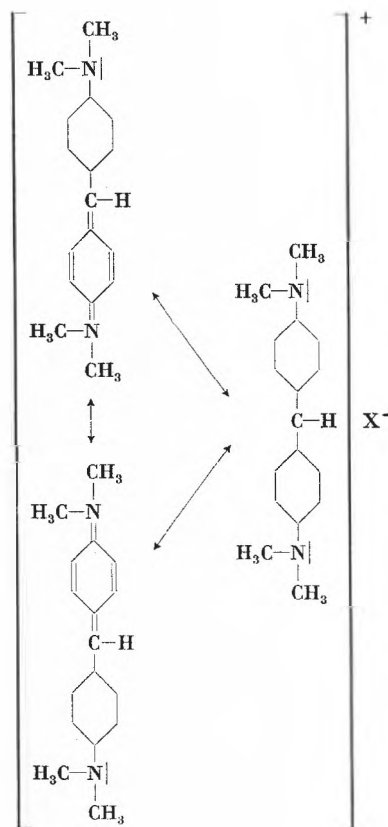
Würde der Chinonimoniumzustand wirklich erreicht, so wäre der Elektronenmangel am zentralen Kohlenstoff behoben, das Hydroxyd müßte ionisiert bleiben. Da dies nicht der Fall ist, ergibt sich, daß auch der Chinonimoniumzustand nur teilweise erreicht wird. Wir müssen aus dem besprochenen Tatsachenmaterial, welches sich leicht durch zahlreiche Beispiele vermehren ließe, folgenden einfachen Schluß ziehen: Unmittelbar miteinander verknüpfte Auxochrome und Chromophore schwächen sich gegenseitig ab. Bei Zwischenschaltung von Benzolringen ist diese Abschwächung wesentlich geringer.

Mit dieser Feststellung aber ist die Inversion der Auxochrome aufgeklärt. Dies sei durch Behandlung einiger Problemstellungen dargetan.

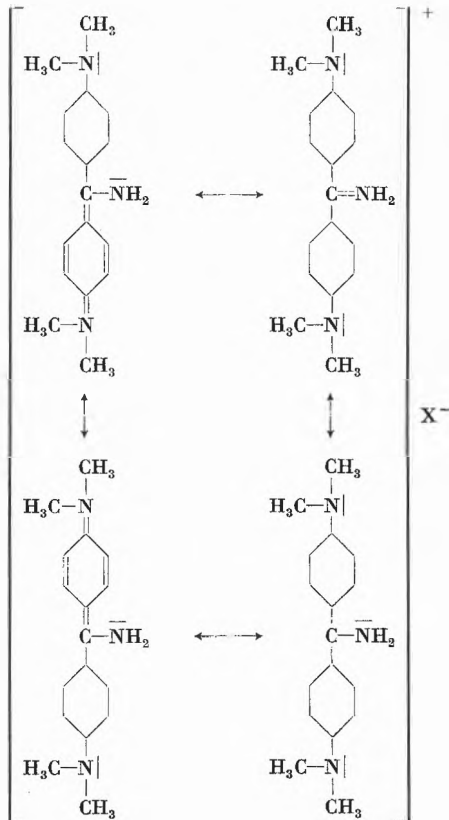
Als erstes sei das Auramin-Problem besprochen. Das Auramin leitet sich vom Michlerschen Hydrolblau ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms am zentralen Kohlenstoffatom durch eine Aminogruppe. Die Einführung der Aminogruppe hat nicht etwa einen bathochromen Effekt zur Folge, sondern umgekehrt einen hypsochromen. Die subjektive Farbe geht von Blau nach Gelb zurück, das Absorptionsmaximum sinkt von 610 $m\mu$ nach 433 $m\mu$ ab. Acetyliert man die Aminogruppe, so tritt eine Farbvertiefung nach Blauviolett auf, also genau umgekehrt wie sonst bei der Acetylierung einer Aminogruppe, die bekanntlich normalerweise hypsochrom wirkt.



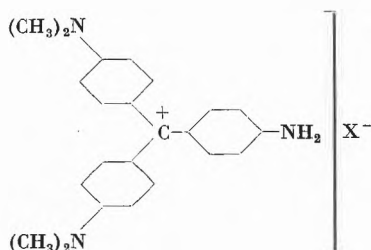
Dieser Fall erschien seinerzeit so überraschend und allen Regeln widersprechend, daß sogar die Frage aufgeworfen wurde, ob das Gelb des Auramins nicht vielleicht im Sinne JEAN PICCARDS ein Gelb zweiter Ordnung sei. Eine Absorptionsbande im Ultrarot wurde aber nicht gefunden. Es wurde auch ausgiebig darüber diskutiert, ob das Auramin Chinonimoniumstruktur besitze oder ob sich die Aminogruppe im Imoniumzustand befinde. Im Sinne der Mesomerielehre stellt sich beim Michlerschen Hydrolblau ein Zwischenzustand zwischen der Carbeniumstruktur und zwei identischen Chinonimoniumformen ein:



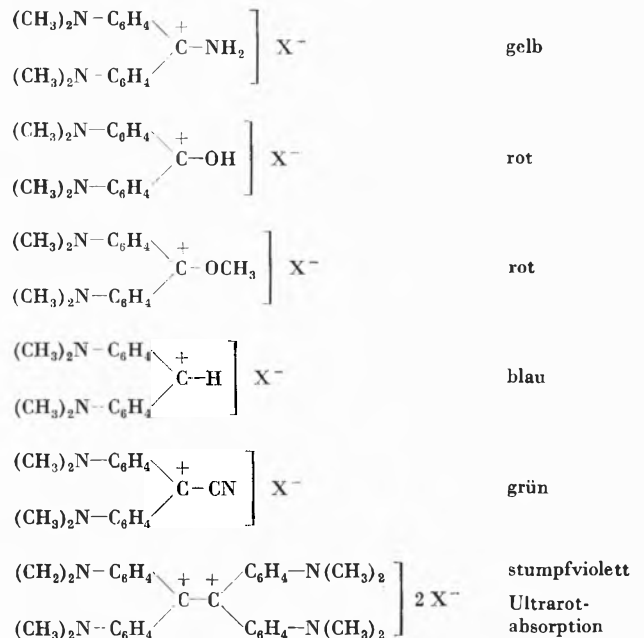
Beim Auramin käme außerdem noch die Möglichkeit der Beteiligung einer Imoniumform hinzu, in welcher eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoff der Aminogruppe und dem zentralen Kohlenstoffatom vorliegen würde:



Damit sei die Möglichkeit der Herausbildung eines kürzeren Resonanzsystems gegeben, und darauf sei der hypsochrome Effekt zurückzuführen. Diese Betrachtungsweise erfährt den Sachverhalt nicht vollständig. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse viel einfacher. Die Aminogruppe, welche sich unmittelbar am Carbeniumchromophor befindet, kann ihr unbesetztes Elektronenpaar dem Carbenium-Kohlenstoff mit seiner Elektronenlücke unmittelbar und ungehemmt zur Verfügung stellen. Damit wird aus dem starken Carbeniumchromophor der schwache Carbimoniumchromophor. Während sich im Michlerschen Hydrolblau ein starker Chromophor am Resonanzsystem beteiligt, ist im Auramin nur ein wesentlich schwächerer Chromophor enthalten. Schalten wir zwischen Aminogruppe und zentralem C-Atom einen Benzolring ein, so wird die Wirkung der Aminogruppe auf das zentrale Kohlenstoffatom abgeschwächt, das Farbsalz

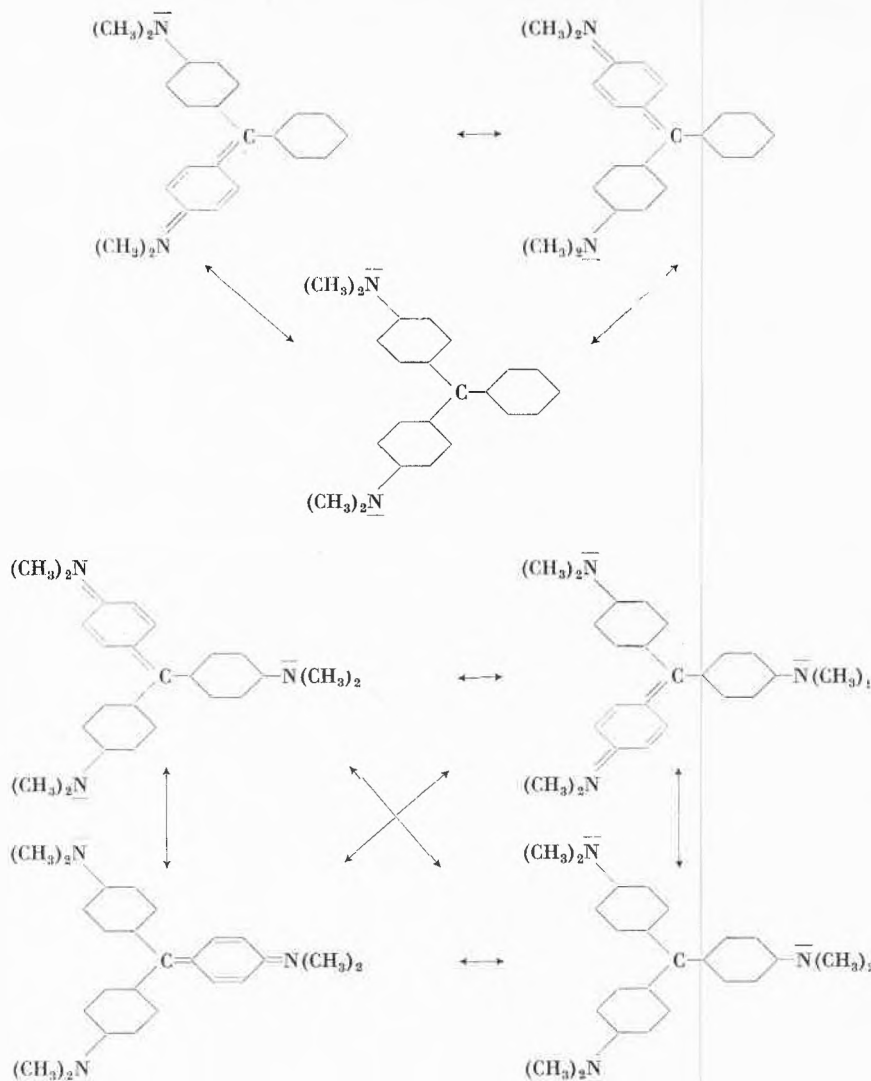


ist dementsprechend rotviolett. Nun ist auch verständlich, warum die Acetylierung des Auramins bathochrom wirkt. Die Acetylgruppe ist eine acidifizierende Gruppe, welche das unbesetzte Elektronenpaar der Aminogruppe ziemlich stark beansprucht, so daß sich der Imoniumzustand nicht mehr in vollem Umfang entwickeln kann; das zentrale C-Atom nähert sich wieder stärker dem Carbeniumzustand und wird somit wieder zum stärkeren Chromophor. In bester Übereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise steht der Befund, daß Ersatz der Aminogruppe durch schwächere Auxochrome, welche den Elektronenmangel des Carbenium-C-Atoms weniger absättigen, farbvertiefend wirkt:



Wir entnehmen dieser Zusammenstellung zunächst, daß Ersatz der Aminogruppe durch die schwächeren Auxochrome $-\text{OH}$ und $-\text{OCH}_3$ die Farbe von Gelb nach Rot vertieft. Ersetzen wir im Michlerschen Hydrolblau das Wasserstoffatom durch die elektronenbindende Cyanogruppe, so wird der Elektronenmangel am Carbenium-C-Atom noch verstärkt; die Farbe vertieft sich nach Grün. Einen besonders starken bathochromen Effekt erhalten wir, wenn wir den Rest des Michlerschen Hydrolblaus unmittelbar mit dem gleichen Rest verknüpfen, wie dies bei dem zuletzt angeführten Farbsalz der Fall ist. Hier stoßen zwei Carbeniumchromophore unmittelbar aneinander und verstärken sich gegenseitig. Der Farbstoff zeigt eine sehr breite, komplizierte Absorptionskurve, die sich bis ins Ultrarot erstreckt.

Gehen wir noch einen Schritt weiter und verknüpfen das zentrale C-Atom des Michlerschen Hydrolblaus mit den besonders wirksamen ionoiden Auxochromen $-\text{O}^-$, $-\text{NH}^-$, $-\text{CH}_2^-$, so tritt die Inversion der Auxochrome besonders stark in Erscheinung. Die Einführung von $-\text{O}^-$ ergibt das Michlersche Ketons:



Ladungssymbol und Anion sind nicht angegeben

Man hat geltend gemacht, daß der Umstand, daß beim Kristallviolett drei identische Chinonimoniumformen an der Mesomerie mitwirken, eine Stabilisierung bedeute, so daß das Kristallviolett auf energiereichere Photonen, d. h. kürzere Lichtwellen, anspricht als das Ion des Malachitgrüns. Diese Aussage ist zweifellos richtig, läßt aber die Beziehung zur Inversion der Auxochrome nicht erkennen. Wir haben bei der Erklärung der Inversion und bei der Besprechung des Auraminproblems gesehen, daß die Wirkung eines Auxochroms auf einen Chromophor durch Zwischenschaltung eines Benzolrings abgeschwächt wird. Das dritte Auxochrom wirkt also durch den zugehörigen Benzolring hindurch, aber wesentlich schwächer als bei unmittelbarer Verknüpfung mit dem Carbeniumchromophor. Immerhin schwächt es den Elektronenmangel des zentralen Kohlenstoffatoms etwas ab. Das Kristallviolett enthält also einen etwas schwächeren Chromophor als das Malachitgrün. Damit ist die hypsochrome Wirkung des dritten

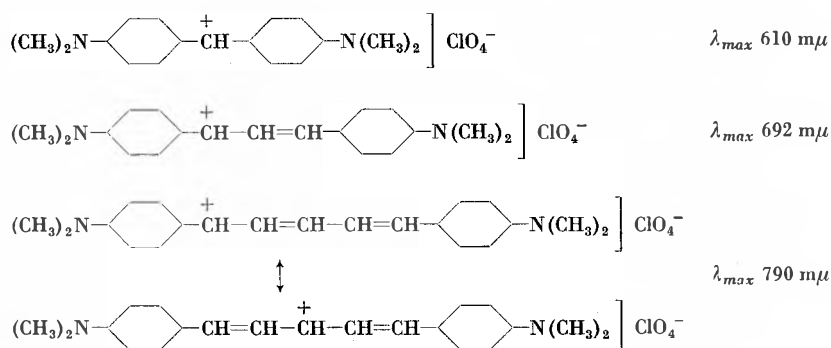
Auxochroms aufgeklärt. Da der Ausgleich der Elektronendichte im Malachitgrün über zwei Benzolringe erfolgt, im Kristallviolett jedoch über drei, ist die größere Intensität der Farbe des Kristallvioletts verständlich.

Bringen wir in den unsubstituierten Benzolring des Malachitgrüns ein schwächeres Auxochrom als die Dimethylaminogruppe, dann wird der Elektronenmangel am Carbeniumchromophor weniger abgesättigt, der hypsochrome Effekt wird geringer:

Chemical Structure	λ_{max}	hypsochromer Effekt
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_5 X^-$	620 m μ	
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_4-OCH_3 X^-$	610 m μ	10 m μ
$(CH_3)_2N-C_6H_4-C^+-C_6H_4-N(CH_3)_2 X^-$	590 m μ	30 m μ

abgerundete Werte

Noch einprägsamer zeigt sich die hypsochrome Wirkung des dritten Auxochroms bei den Vinylhomologen des Malachitgrüns und des Kristallvioletts. Vor einiger Zeit wurden in unserem Arbeitskreis (Mitarbeiter H. SCHMIDT und H. R. REBER) einige Vinylhomologe von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen synthetisiert. Es seien hier zunächst angeführt das Mono- und Divinylhomologe des Michlerschen Hydrolblaus:



Der erste Vinylensprung beträgt 82 m μ , der zweite rund 100 m μ . Die Reihe verhält sich also im großen ganzen normal. Vom Monovinylhomologen des Michlerschen Hydrolblaus leitet sich das Vinylhomologe des Malachitgrüns ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms am α -C-Atom durch einen Phenylrest. Vom Divinylhomologen des Hydrolblaus leiten sich zwei isomere Divinylhomologe des Malachitgrüns ab, je nachdem, ob wir den Phenylrest am α - oder γ -C-Atom anbringen. Die Wirkung der dritten Auxochrome geht aus folgender Tabelle hervor:

Dimethylaminogruppe solche von 20 bzw. sogar 45 m μ . Bei der Besprechung des Auramins wurde die Auffassung, die Möglichkeit eines kürzeren Resonanzsystems sei die Ursache des starken hypsochromen Effekts, mit kritischer Zurückhaltung erwähnt. Beim Monovinylhomologen und beim unsymmetrischen Divinylhomologen des Kristallvioletts wäre rein formal die Herausbildung des Resonanzsystems des Hydrolblaus möglich.

Es spricht wohl auch bei der Mesomerie mit, aber es ist keine Rede davon, daß es die Lage des Hauptmaximums wesentlich beeinflusst. Das gleiche gilt für das symmetrische Divinylhomologe des Kristallvioletts. Hier könnte sich formal das Resonanzsystem des Monovinylhomologen des Hydrolblaus einstellen, und zwar nach zwei Richtungen, aber auch hier wird das Kurvenbild vom wesentlich längerwelligen Maximum bei 770 m μ beherrscht. Einfacher und umfassender wird der Sachverhalt ausgedrückt, wenn wir sagen: Infolge einer schwa-

	A	λ_{\max}	Hypsochromer Effekt
$ \left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right. $	H	710	
	-OCH ₃	705	5
	-N(CH ₃) ₂	690	20
$ \left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right. $	H	810	
	-OCH ₃	800	10
	-N(CH ₃) ₂	790	20
$ \left. \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \left. \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{A} \end{array} \right] \text{X}^- \end{array} \right. $	H	815	
	-OCH ₃	805	10
	-N(CH ₃) ₂	770	45

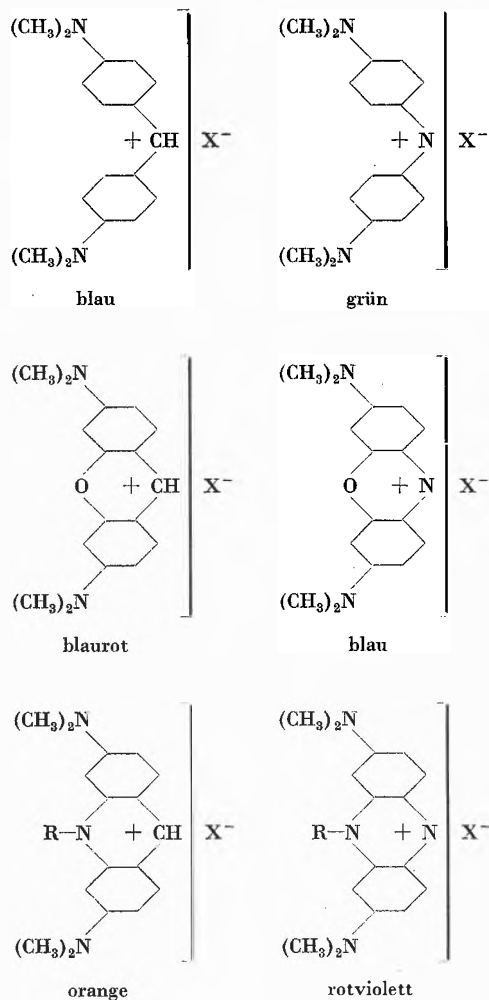
Zahlenangaben (in m μ) etwas abgerundet

Die Vinylhomologen des Malachitgrüns absorbieren bei um 20 bis 25 m μ längeren Wellen als die Vinylhomologen des Hydrolblaus. Die Methoxylgruppe bedingt hypsochrome Effekte von 5 bzw. 10 m μ , die dritte

chen Inversionswirkung des dritten Auxochroms ist in den Vinylhomologen des Kristallvioletts der Chromophor etwas abgeschwächt wie beim Übergang vom Malachitgrün zum Kristallviolett.

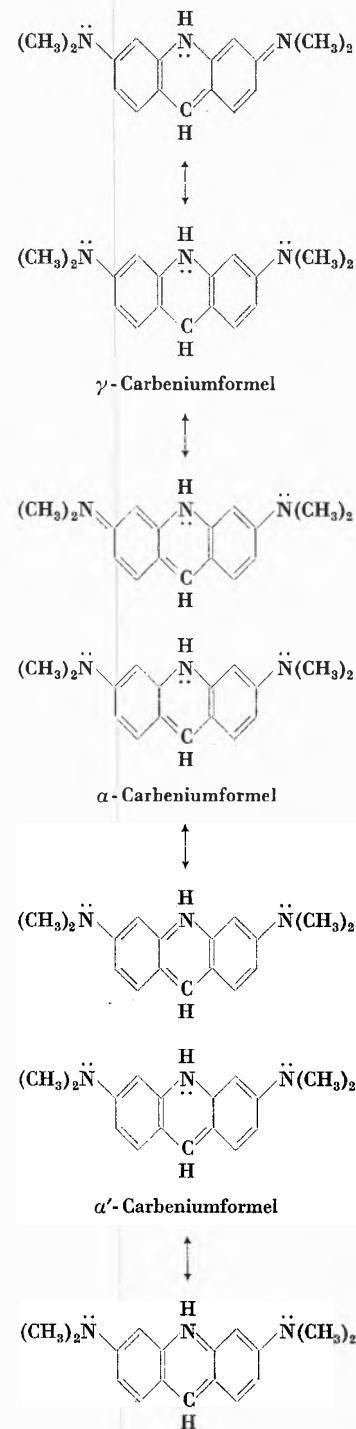
Sowohl zum Auraminproblem als auch zum Problem des dritten Auxochroms ließen sich aus der Literatur weitere Belege beibringen, doch wäre es wünschenswert, anschauliche Reihen systematisch auszubauen.

Wenden wir uns nun einer dritten Gruppe von Substanzen zu, in denen Auxochrome nicht bathochrom, sondern hypsochrom wirken. Es handelt sich um die Carbenium- und Azenium-Farbstoffe mit einem ringschließenden Auxochrom. Schließen wir im Michlerschen Hydrolblau in *o*-Stellung zum zentralen C-Atom den Ring mit einem Sauerstoffatom, welches bekanntlich zwei unbesetzte Elektronenpaare trägt und somit Auxochromcharakter hat, so erhalten wir das Pyronin. Der Farbton geht von Blau nach Blaurot zurück. Schließen wir den Ring mit dem stärkeren Auxochrom $-NR-$ ($R = H$ oder Alkyl), so erfolgt sogar Farbaufhellung nach Orange. Völlig analog liegen die Verhältnisse bei den Azenium-Farbstoffen. Der dem Bindschedlerschen Grün entsprechende Oxazin-Farbstoff ist nur blau. Ringschluß mit $-NR-$ führt zu rotvioletten Diazinfarbstoffen:



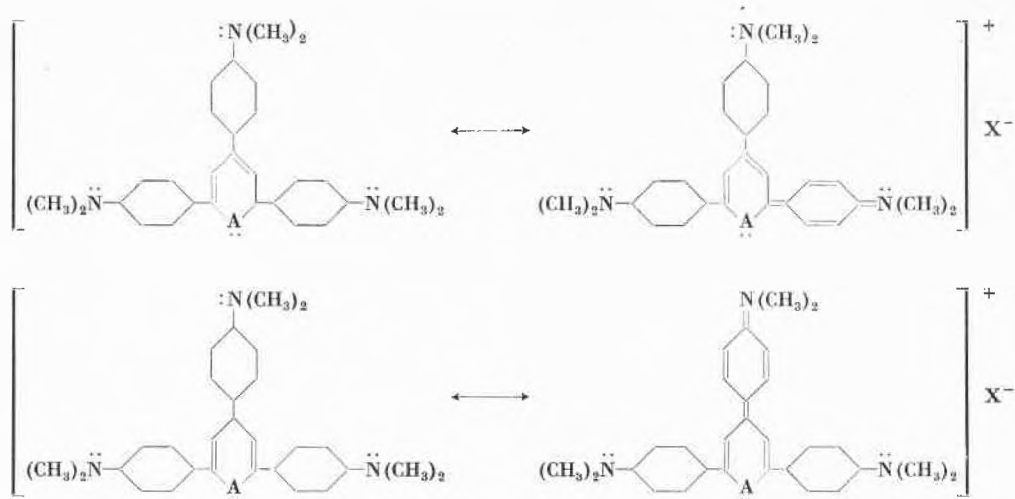
Es erscheint verlockend, das Problem an diesen klassischen Farbstoffen zu untersuchen. Betrachten wir also

die wichtigsten denkbaren Extremformeln am Beispiel des Acridinorange:



Ladungssymbol und Anion nicht angegeben

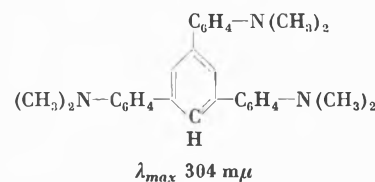
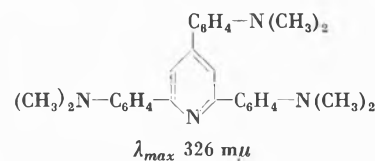
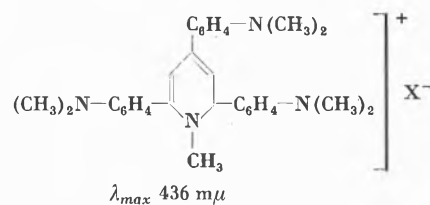
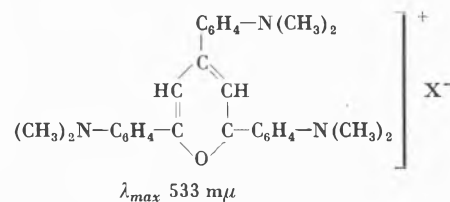
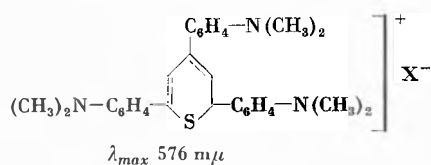
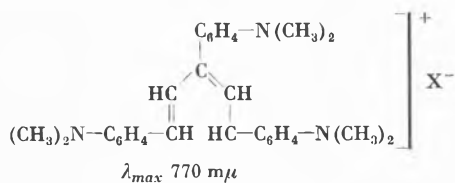
Es sind zunächst drei Carbeniumextremformeln entwerfbar, wobei sich das Carbenium-C-Atom in der Meso-stellung, d. h. in γ -Stellung zur ringschließenden NH-Gruppe, befinden kann oder aber in den beiden α -Stel-



Je größer also in der α - und in der γ -Stellung der Elektronenmangel ist, um so tiefer muß die Farbe sein. Je mehr aber das ringschließende Auxochrom den Elektronenmangel absättigt, um so mehr wird der Chromophorcharakter der α - und γ -C-Atome abgeschwächt und um so mehr rückt die Absorption nach kürzeren Wellen. Schließen wir den Ring durch die Carbeniatgruppe $>\text{CH}$, so kompensieren sich die positive Ladung des Carbenium-C-Atoms und des Carbeniat-C-Atoms unter Herausbildung einer Doppelbindung, und damit kann der aromatische Charakter sich voll entwickeln. Der Chromophorcharakter der α - und γ -C-Atome ist dann weitgehend verlorengegangen, und die Inversion gelangt voll zur Auswirkung. Der Grad der Aromatisierung geht der Inversion parallel.

Die hier zur Diskussion stehenden Verbindungen haben gegenüber dem Pyronin, dem Acridinorange, den Oxazinen, Diazinen usw. den Vorteil, daß der die Aromatisierung des mittleren Ringes erschwerende Einfluß der anellierten Benzolringe wegfällt und daß in den mehr oder weniger chinoiden Formen der Ausgleich der Elektronendichte je auf zwei identischen Wegen erfolgen kann.

Betrachten wir nun die vom symmetrischen Divinylenhomologen des Kristallvioletts sich ableitende Reihe:



Das Divinylenhomologe des Kristallvioletts zeigt λ_{max} 770 m μ . Ringschluß mit -S- führt zum 2,4,6-Trisdimethylaminophenyl-thiopyryliumsalz. Während beim nicht ringgeschlossenen Divinylenhomologen des Kristallvioletts der Ausgleich der Elektronendichte nur über die ganze Kette erfolgen kann und der Carbeniumcharakter der α -C-Atome und des γ -C-Atoms noch ziemlich stark ausgeprägt ist, wird im Thiopyryliumsalz durch partielles Anteiligwerden eines unbesetzten Elektronenpaares des Schwefels der Chromophorcharakter der C-Atome schon deutlich abgeschwächt. Dies zeigt

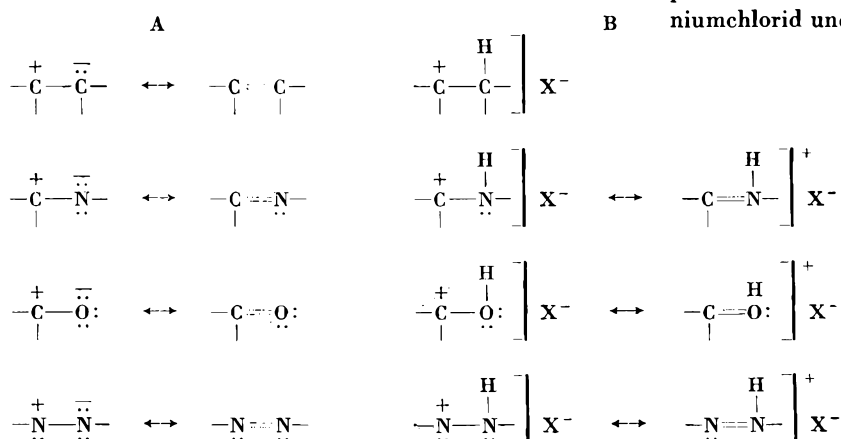
sich darin, daß das Maximum nach 576 $m\mu$ zurückweicht. Schließen wir den Ring mit $-O-$, so tritt ein weiterer hypsochromer Effekt ein. Das Pyrriumsalz besitzt λ_{max} 533 $m\mu$, ein Zeichen, daß das unbesetzte Elektronenpaar des Sauerstoffs stärker anteilig wird als dasjenige des Schwefels. Noch stärker bemerkbar wird die Inversion der Auxochrome im N-Methylpyridiniumsalz. Dieses ist nur noch orangegelb. Das Maximum ist nochmals rund 100 $m\mu$, nach 436 $m\mu$, zurückgewichen.

In der Regel werden Pyridiniumsalze in der zyklischen Imoniumform geschrieben. Diese Formel täuscht aromatischen Charakter vor. Derselbe ist jedoch im Pyridiniumsalz noch keineswegs voll erreicht. Man sollte also bei der Betrachtung des chemischen und optischen Verhaltens der Pyridiniumsalze ganz allgemein die Aminocarbeniumstrukturen berücksichtigen. Ersetzen wir nämlich die Gruppe $-NCH_3-$ durch das wesentlich stärkere Auxochrom $-N-$, so begegnet uns im 2,4,6-Trisdimethylaminophenyl-pyridin eine Substanz, bei der nochmals ein sehr starker hypsochromer Effekt von rund 110 $m\mu$ eingetreten ist (λ_{max} 326 $m\mu$). Im symmetrischen Trisdimethylaminophenyl-benzol (Ringschluß mit $>CH$) haben wir den aromatischen Charakter erst voll erreicht. Das Maximum liegt nun bei 304 $m\mu$. Wir entnehmen obiger Zusammenstellung, daß auch in einem Pyridin der aromatische Charakter noch nicht ganz erreicht ist und daß Pyridiniumsalze, mehr aber noch Pyrrium- und Thiopyrriumsalze vom aromatischen Charakter noch ziemlich weit entfernt sind. Mit der Ausarbeitung weiterer Reihen sind wir beschäftigt.

Wir sahen soeben, daß durch Kombination eines Carbeniumchromophors mit dem Carbeniat-Auxochrom die ungeladene Äthylengruppe entsteht. Analog können wir uns die Azomethingruppe aufgebaut denken aus dem positiven Carbenium-Chromophor und dem negativen Azeniat-Auxochrom und die Carbonylgruppe aus dem positiven Carbenium-Chromophor und dem negativen Oxeniat-Auxochrom. Die Äthylengruppe ist eine amphotere Gruppe, die in beiden Richtungen gleich leicht polarisierbar ist. Der Carbenium-Chromophor ist durch das entgegengesetzte gleich starke Carbeniat-Auxochrom aufgehoben. Da das Azeniat-Auxochrom und das

Oxeniat-Auxochrom schwächere Elektronenlieferanten sind als die Carbeniatgruppe, besteht in der Azomethingruppe und noch mehr in der Carbonylgruppe noch ein gewisser Elektronenmangel am Kohlenstoff. Die Azomethingruppe und die Carbonylgruppe gehören bekanntlich zu den Wittschen Chromophoren. Wir können ganz allgemein sagen, daß die Wittschen Chromophore aufgebaut sind aus einatomigen positiven Chromophoren, insbesondere dem Carbenium-Kohlenstoff und dem Azenium-Stickstoff, und negativ ionoiden Auxochromen, insbesondere dem Azeniat-Stickstoff und dem Oxeniat-Sauerstoff. In den Wittschen Chromophoren wird durch Inversion der Auxochrome die ursprünglich sehr starke Wirksamkeit des Carbenium-C und Azenium-N ganz erheblich herabgesetzt. Diese Betrachtungsweise läßt sich auf alle Wittschen Chromophore ausdehnen. So ist die Azogruppe aufgebaut aus Azenium-N und Azeniat-N. Da Azeniat-N ein wesentlich schwächerer Elektronenspender ist, als das Azenium-N ein Elektronensauger ist, bleibt die Azogruppe gesamthaft ein mäßig starker Elektronensauger von entsprechender chromophorer Wirksamkeit. Dieser Gedankengang sei an dieser Stelle nicht im einzelnen weiter ausgeführt. Es sei nur hervorgehoben, daß es mit dieser Betrachtungsweise möglich ist, eine wirklich umfassende logische Farbstoffsystematik durchzuführen, was bisher nicht möglich war.

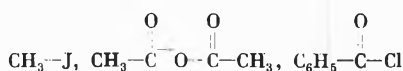
Durch Addition eines Protons wird bekanntlich ein Auxochrom stark abgeschwächt, weil dieses Proton ein Elektronenpaar beschlagnahmt. Normalerweise, d. h. wenn sich zwischen Auxochrom und Chromophor ein Benzolring befindet, hat dieser Vorgang einen starken hypsochromen Effekt zur Folge. Addieren wir nun an das ursprünglich negativ ionoide Auxochrom in einem Wittschen Chromophor ein Proton, so wird auch hier das Auxochrom abgeschwächt. Damit aber geht die Inversion zurück. Es tritt nicht ein hypsochromer, sondern ein stark bathochromer Effekt ein. Hierhin gehören die Halochromieerscheinungen der Äthylene, der Azomethine, der Ketone, der Carbonylverbindungen und der Azokörper mit Säuren. Darüber hinaus gehören hierhin die Halochromieerscheinungen bei Addition von Halogenalkylen, Säureanhydriden, Säurechloriden, Komplexbildnern, wie Zinntetrachlorid, Borfluorid, Aluminiumchlorid und anderen Lewis-Säuren:



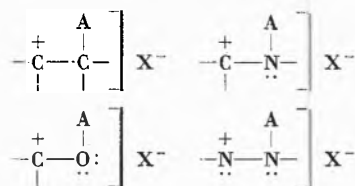
A: Aufbau der Wittschen Chromophore aus ionoiden (+) Chromophoren und ionoiden (-) Auxochromen. Abschwächung des ionoiden Chromophors durch Inversion der Auxochrome

B: Abschwächung des ionoiden Auxochroms durch Säureaddition, Rückgang der Inversion, Verstärkung des Chromophors (Halochromieerscheinungen)

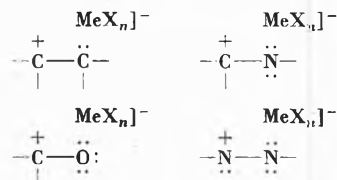
Analog durch Addition von A-X (z. B.



u. a. m.):



Analog mit Komplexbildnern (MeX_n)



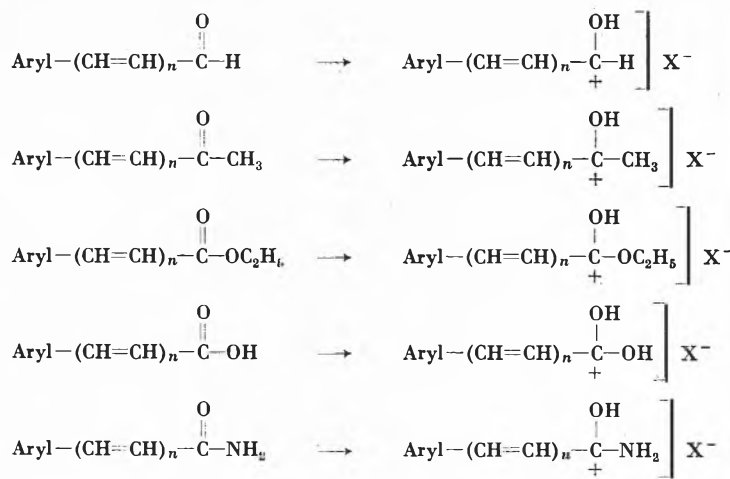
Das ganze große Gebiet der Halochromieerscheinungen gehört also in den Bereich der Inversion der Auxochrome. Es handelt sich um die Ausschaltung der Inversion.

Es würde viel zu weit führen, dieses große Gebiet hier auch nur in einem knappen Überblick zu behandeln. Beugnen wir uns mit einem kurzen Blick auf die Verhältnisse bei der Carbonylgruppe. Wie sehr die Carbonylgruppe ein schwächeres Chromophor ist als das Carbenium-C-Atom – eben infolge der durch das Oxeniat-Auxochrom verursachten Inversion –, geht aus folgender Zusammenstellung hervor, die sich leicht durch überaus zahlreiche weitere Beispiele ergänzen ließe:

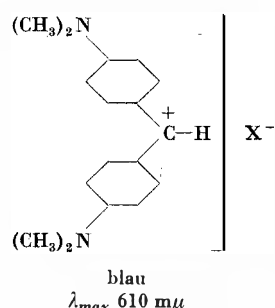
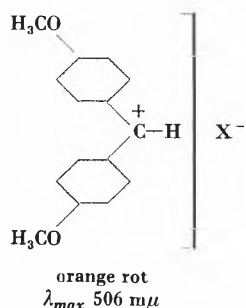
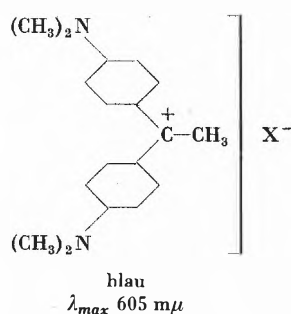
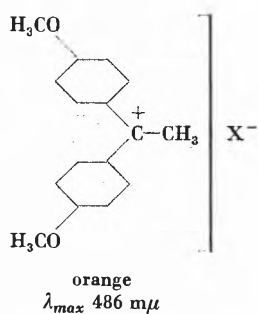
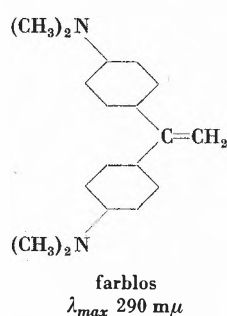
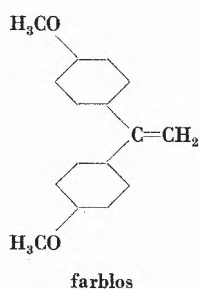
Die Umwandlung des Carbeniumchromophors in den Carbonylchromophor hat in diesen Beispielen hypsochrome Effekte von 240 bis rund 330 $m\mu$ zur Folge. Addieren wir aber an den ursprünglichen Oxeniat-Sauerstoff HX oder AX oder auch Lewis-Säuren, so wird die Inversion teilweise ausgeschaltet, und wir erhalten beim Michlerschen Keton je nach der Natur des Liganden Halochromiefarben von Rot bis Blau und bei den vinylenhomologen Ketonen, die gelb bzw. orange sind, Halochromiefarben von Blau bis Grün. Manche dieser Verbindungen sind bisher nur in Lösung beobachtet worden, und es wäre wünschenswert, das Gebiet noch etwas systematischer durchzuarbeiten. Während Ketone, insbesondere ungesättigte Ketone, und auch ungesättigte Aldehyde kräftige Halochromieerscheinungen zeigen, treten bei der Addition von Säuren und Komplexbildnern an Säuren, Ester und Säureamide nur sehr schwache oder überhaupt keine sichtbaren bathochromen Effekte auf. Dieses Phänomen bedarf keiner Erklärung mehr. Auch in den Säureadditionsprodukten ist die Wirksamkeit des Carbeniumchromophors durch Inversion geschwächt, und zwar wie üblich in der Reihenfolge $-\text{CH}_2$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$

Ein besonders interessantes Gebiet sind die Halochromieerscheinungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Carotinoide und der hochkondensierten aromatischen Ringsysteme. Verweilen wir nur einen kurzen Augenblick bei den Halochromieerscheinungen des Dianisyläthylens und des Tetramethyldiaminodiphenyläthylens

		λ_{max}	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blau	610 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	fast farblos	370 $m\mu$	Δ 240 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blaugrün	690 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	gelb	420 $m\mu$	Δ 270 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	grün	790 $m\mu$	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	orange	456 $m\mu$	Δ 334 $m\mu$
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{OA}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	rot bis blau		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}=\text{CH})_n-\overset{\text{OA}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \left] \text{X}^-$	blau bis grün		$n = 0$ oder 1



Zunahme
des
hypsochromen
Effektes



Diese Beispiele sind besonders typisch. Im Dianisyläthylen ist der Carbeniumchromophor durch die Carbeniatgruppe $-\text{CH}_2^-$ vernichtet. Das Dianisyläthylen absorbiert im Ultraviolett in dem für einfache Benzolderivate üblichen Bereich. Addieren wir an dieses Äthylen eine starke Säure, so tritt intensive Orangefärbung auf. Das Proton beschlagnahmt die π -Elektronen der Doppelbindung, d. h. es vernichtet die starke Inversion des Carbeniat-C-Atoms, welches in das schwache Auxochrom $-\text{CH}_3$ umgewandelt wird. Dieses schwache Auxochrom $-\text{CH}_3$ übt aber immer noch eine merkliche Inversion aus. Denn das Farbsalz, in welchem die CH_3 -Gruppe durch $-\text{H}-$ ersetzt ist, ist orangerot mit einem Maximum bei 506 m μ . Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Tetramethyldiaminodiphenyläthylen. Sein Maximum liegt bei 290 m μ (in Äthanol). Ausschaltung des Carbeniat-auxochroms durch Addition eines Protons läßt den Carbeniumchromophor wieder stark wirksam werden. Das Säureadditionsprodukt ist blau mit λ_{max} 605 m μ . Auch hier ist die invertierende Wirkung der Methylgruppe noch bemerkbar, denn das Michlersche Hydroblau, in welchem die Methylgruppe durch Wasserstoff ersetzt ist, hat ein Maximum bei rund 610 m μ .

Mit diesen Darlegungen ist das große Gebiet der Inversion der Auxochrome keineswegs erschöpfend behandelt. Es dürfte aber klarwerden, daß die Inversion der Auxochrome eine grundlegende Bedeutung bei der Betrachtung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe einnimmt, eine Bedeutung, die sehr viel weiter reicht, als man bisher allgemein angenommen hat.