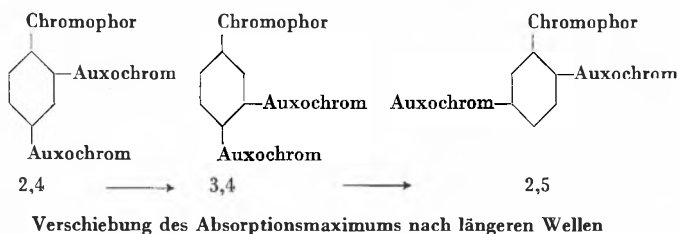


Der Verteilungssatz der Auxochrome

Von R. WIZINGER

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

«Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist in demjenigen Isomeren die Farbe am vertieftesten, in welchem sich die beiden Auxochrome in Parastellung zueinander befinden.»¹ Auf dieses eigenartige Phänomen machte HUGO KAUFFMANN (Stuttgart) in den Jahren zwischen 1906 und 1920 wiederholt aufmerksam². Er untersuchte vor allem Reihen von isomeren Benzolderivaten mit Auxochromen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung zum Chromophor und stellte hinsichtlich der Farbtiefe folgende Reihe fest:

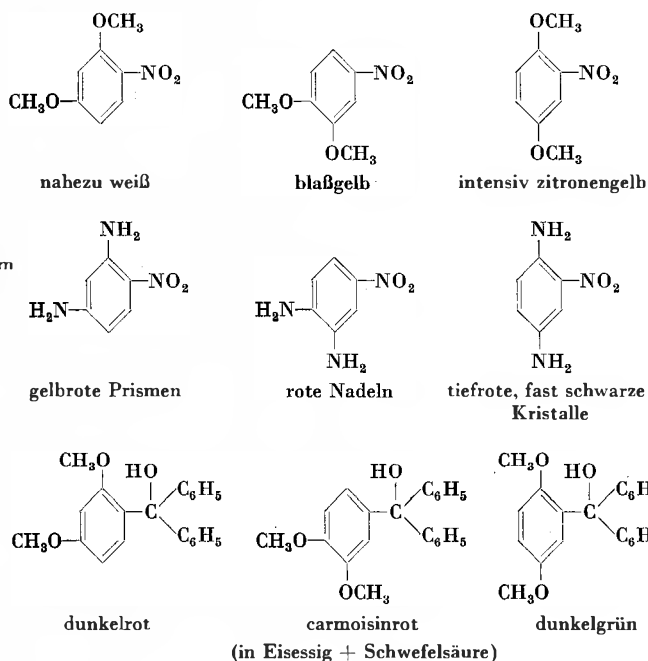


Bei den kürzesten Wellen absorbiert das Derivat mit den beiden Auxochromen in *o*- und *p*-Stellung zum Chromophor, bei den längsten Wellen dasjenige mit den beiden Auxochromen in 2,5-, d. h. in *o*- und *m*-Stellung zum Chromophor, das Isomere mit den Auxochromen in 3,4-, d. h. in *m*- und *p*-Stellung zum Chromophor, nimmt eine Mittelstellung ein, steht aber dem 2,4-Isomeren wesentlich näher als dem 2,5-Isomeren.

Diese Regel, daß Auxochrome in *p*-Stellung zueinander «sich gegenseitig am meisten begünstigen», bezeichnet KAUFFMANN als «Verteilungssatz der Auxochrome».²

KAUFFMANN belegte seine Regel mit Beispielen aus den Reihen der Nitrokörper^{1,3}, der symmetrischen Tetramethoxyazokörper⁴, der Benzalindandione, der Kondensationsprodukte von 2,4-, 3,4-, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd mit methylenaktiven Verbindungen⁵ und besonders eindrucksvoll mit Beispielen aus der Reihe der Polymethoxytriphenylcarbinole und aus der Reihe der Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone⁶.

KAUFFMANN mußte sich damals mit der Angabe der subjektiven Farbtöne der Festkörper oder der Lösungen begnügen. Einige typische Beispiele seien hier angeführt:



KAUFFMANN'S interessante Untersuchungen haben nicht die verdiente Anerkennung gefunden. Sie gerieten fast völlig in Vergessenheit. Dabei stellt uns der Verteilungssatz vor ein schwerwiegendes Problem. Die Chinontheorie der Farbstoffe in ihrer ursprünglichen Fassung sowie in ihrer im Sinne der Mesomerielehre modernisierten Form läßt die Wirksamkeit *o*- und *p*-ständiger Auxochrome verständlich erscheinen. Vom *o*- und *p*-ständigen Auxochrom aus kann ein Ausgleich der Elektronendichte in Richtung auf ein *o*- bzw. *p*-chinoides System stattfinden, nicht aber von einem *m*-ständigen Auxochrom aus, da *m*-Chinone nicht existenzfähig sind. Tatsächlich verstärken *o*- und *p*-ständige Auxochrome die Hydrolysenbeständigkeit von Farbsalzen z. B. der Triphenylcarbenium- und Azeniumreihe wesentlich mehr als *m*-ständige Auxochrome. Dieser Erfolg der Chinontheorie hat vielfach dazu verleitet, die Wirkung *m*-ständiger Auxochrome nicht hinreichend zu beachten. Nun zeigt aber das von KAUFFMANN beigebrachte Material sehr deutlich, daß *m*-ständige Auxochrome sogar einen starken bathochromen Effekt hervorbringen können, wenn sich am Benzolring bereits ein Auxochrom in *o*- oder *p*-Stellung zum Chromophor befindet (2,5- und

¹ H. KAUFFMANN, *Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution*, S. 295; *Chemie in Einzeldarstellungen*, Band X, Stuttgart 1920.

² S. hierzu z. B. H. KAUFFMANN, *Die Valenzlehre*, S. 501, Stuttgart 1911. – Derselbe, *Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*, S. 34, Stuttgart 1906.

³ H. KAUFFMANN und W. FRANCK, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 39 (1906) 2722.

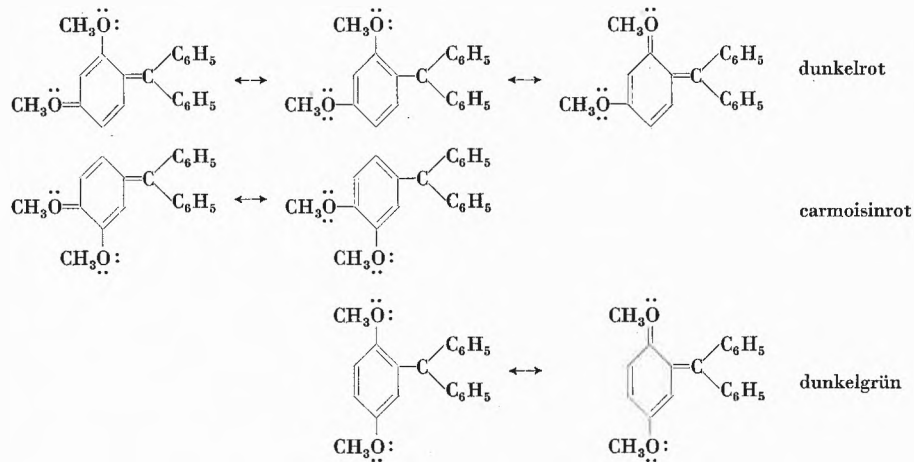
⁴ H. KAUFFMANN und W. KUGEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 44 (1911) 2386.

⁵ H. KAUFFMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 52 (1919) 1422.

⁶ H. KAUFFMANN und F. KIESER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 46 (1913) 3789.

4,3-Stellung der Auxochrome). Beim gegenwärtigen Stand der Mesomerielehre ist die farbvertiefende Wirkung dieser zusätzlichen *m*-ständigen Auxochrome nicht ohne weiteres deutbar. Dies sei am Beispiel der Farbsalze der Dimethoxytriphenylcarbinole erläutert.

Schon bei der Abfassung seiner Habilitationsschrift (1924–27)⁷ hatte R. WIZINGER erkannt, daß dem Verteilungssatz weitreichende Bedeutung zukommt. In der Literatur zerstreut finden sich in sehr großer Zahl passende Beispiele, wenn auch lückenlose Reihen seltener



Ladungssymbole und Anion nicht angegeben

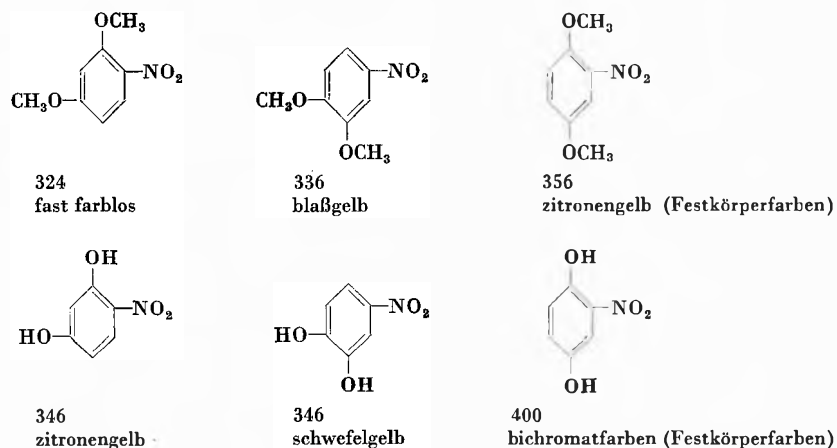
Beim 2,4-Dimethoxyderivat, wo beide Auxochrome in Konjugation zum Carbeniumchromophor stehen, ist sowohl Annäherung an eine *o*-chinoide wie an eine *p*-chinoide Form möglich. Beim 3,4-Derivat kann Annäherung nur an ein *p*-chinoides, beim 2,5-Derivat nur an ein *o*-chinoides System stattfinden. In beiden Fällen ist das *m*-(3- bzw. 5-)ständige Auxochrom nicht an der Konjugation beteiligt, aber trotzdem wirkt es bathochrom, besonders stark bei 2,5-Stellung der Auxochrome. Es muß also außer der Elektronenpaarresonanz noch eine andere Ursache für das Auftreten von Farbe existieren. Zur Deutung des Verteilungssatzes sind wir demnach gezwungen, eine Erweiterung der Mesomerielehre durchzuführen.

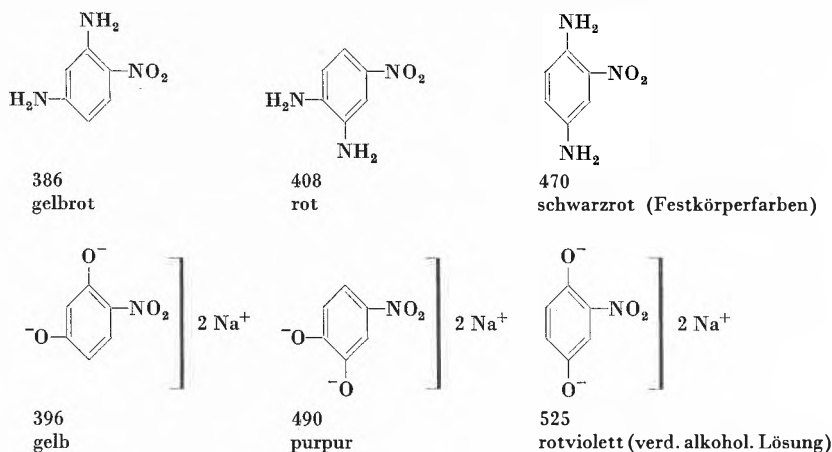
sind. Vor einigen Jahren wurde nun endlich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel mit der systematischen Bearbeitung begonnen.

Zunächst wurden von H. ARNDT⁸ die Verhältnisse bei Nitrobenzolderivaten genauer untersucht. Es wurden quantitativ ausgemessen die Spektren der Isomeren mit zwei Methoxygruppen, zwei Hydroxygruppen und zwei Aminogruppen. [Die Zahlen ($m\mu$) beziehen sich auf die langwelligen Maxima in alkoholischer Lösung.]

⁷ R. WIZINGER, *Über eine neue Form der Auxochromtheorie*, Habilitationsschrift, Bonn 1927 (nicht im Druck erschienen). – Derselbe, *Organische Farbstoffe*, Bonn 1933, S. 49 und 52.

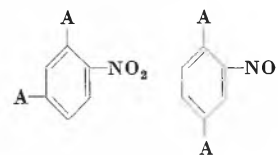
⁸ H. ARNDT, Diss. Basel 1961.





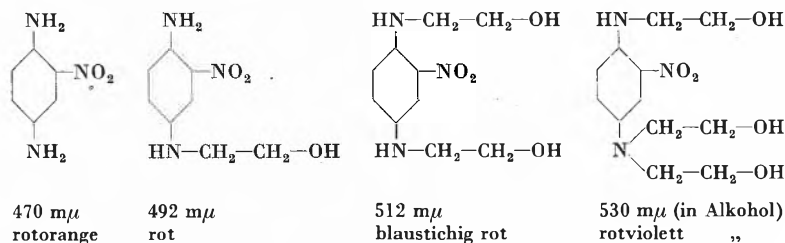
Mit Zunahmeder basizitätsverstärkenden Wirkung des Auxochroms tritt der Verteilungssatz immer deutlicher in Erscheinung. Die bathochrome Wirkung beim Übergang von der 2,4- zur 2,5-Stellung der Auxochrome beträgt in der Methoxyreihe 32 m μ , in der Hydroxyreihe 54 m μ , in der Aminoreihe 84 m μ und in der Oxeniatreihe, d.h. bei den Alkalisalzen der Nitrodioxybenzole, sogar 129 m μ . Das Alkalisalz des Nitrohydrochinons ist bereits violett, während dasjenige des Nitroresorcins gelb ist. Wesentlich geringer sind die bathochromen Verschiebungen bei 3,4-Stellung der Auxochrome. Das Nitrobrenzcatechin hat wie das Nitroresorcin das Maximum bei 346 m μ , doch ist die Kurve auf der langwelligen Seite breiter geworden, so daß die subjektive Farbe vertieft erscheint. Auffallend stark aber ist die Wirkung der 3,4-Stellung beim Alkalisalz des Nitrobrenzcatechins. ARNDT hat auch noch einige Alkylierungsprodukte des Nitro-*p*-phenylendiamins untersucht:

scheint uns die Feststellung, daß beim Übergang vom 2,4- zum 3,4- und ganz besonders zum 2,5-Isomeren die Extinktion absinkt und die Banden stark verbreitert werden. Diesem Phänomen sind wir zwar nicht in allen Reihen, aber doch bei den meisten von ihnen begegnet. Zur Erläuterung diene folgende Tabelle:



A (Auxochrom)			Δ
CH ₃ O-	3,81	3,42	- 0,39
HO-	3,92	3,31	- 0,61
H ₂ N-	4,18	3,33	- 0,85
NaO-	4,10	3,18	- 0,92

Werte für log ϵ (in Alkohol)



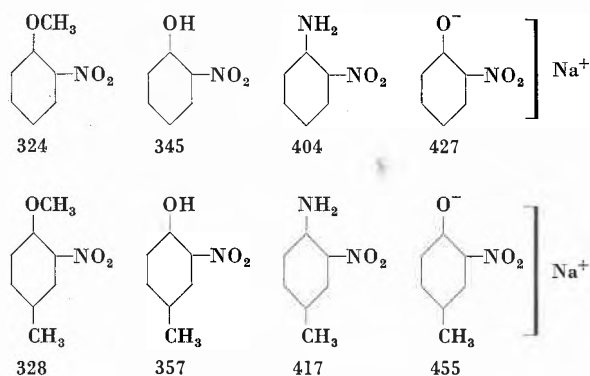
Auffallend ist die sehr starke Farbvertiefung mit zunehmender Zahl der Alkylgruppen*. Der ungewöhnlich starke bathochrome Effekt der Alkylierung muß besonders hervorgehoben werden. Sehr bemerkenswert er-

Die Wirkung geht in großen Zügen parallel zum basizitätsverstärkenden Einfluß der Auxochrome. Hand in Hand mit dem Absinken der ϵ -Werte geht die Zunahme der Halbwertsbreite der längstwelligen Bande.

* Diese Substanzen wurden uns liebenswürdigerweise von der Firma Kleinol in Bad Segeberg (Holstein) zur Verfügung gestellt. Daß nicht einfach Methylgruppen, sondern Oxyäthylgruppen eingeführt wurden, hängt mit der Verwendung als Haarfärbemittel

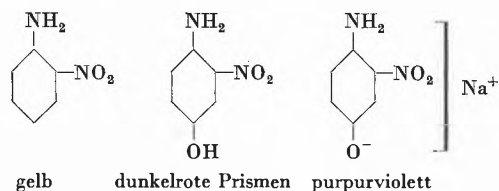
zusammen. Daß bei niedrigem Molekulargewicht, wie es wegen der raschen Diffusionsgeschwindigkeit der Haarfärbemittel erwünscht ist, so tiefe Farbe vorliegt, ist eben eine Wirkung des Verteilungssatzes.

Der starke Effekt des 5-ständigen Auxochroms veranlaßte uns zur Prüfung der Frage, ob nicht auch schon ein schwaches Auxochrom in dieser Stellung einen merklichen Effekt auslösen könnte. Wir haben daher in die 5-Stellungen Methylgruppen eingeführt und folgendes Resultat beobachtet:



Zahlenangaben = λ_{max} in $m\mu$ (in Äthanol)

Die Methylgruppe führt tatsächlich einen deutlichen Effekt herbei, der zunimmt mit dem basischen Charakter des Auxochroms in 2-Stellung. In diesem Zusammenhang sei noch auf die folgende Reihe hingewiesen:

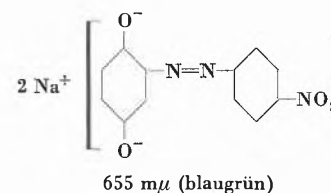
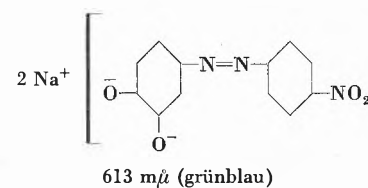
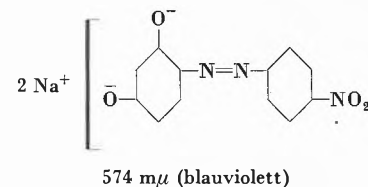
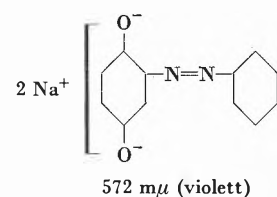
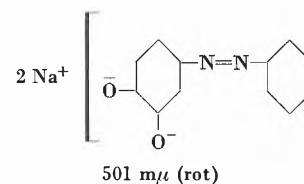
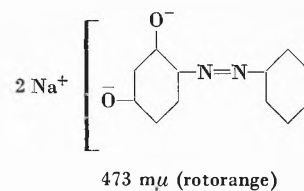


Farbbezeichnung nach der Literatur

Recht eindrucksvoll ist die Wirkung des *m*-ständigen Auxochroms beim Alkalisalz des 2-Amino-5-hydroxy-nitrobenzols.

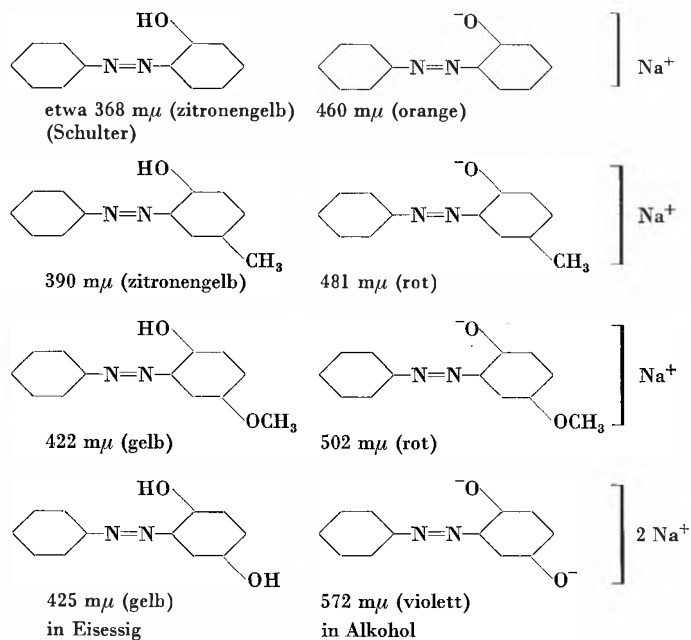
Gemeinsam mit K. KOKKINOS⁹ wurden mehrere typische Beispiele in der Azoreihe untersucht. H. KAUFFMANN und W. KUGEL⁴ hatten als Beispiele für den Verteilungssatz die drei isomeren symmetrischen Tetramethoxyazobenzole angeführt; sie gaben die Farbe der Festkörper und die Halochromiefarben in konzentrierter Salzsäure an. Es wurden nun auch die quantitativen Absorptionskurven der alkoholischen Lösungen aufgenommen. Darüber hinaus wurde eine recht beachtliche Anzahl teils bekannter, teils neuer Azokörper untersucht, wobei das Hauptgewicht auf die nur einseitig mit Auxochromen substituierten Farbstoffe gelegt wurde, weil hier die theoretische Behandlung einfacher ist. Aus dem umfangreichen Material seien hier nur die Alkalisalze der drei isomeren Dioxyazobenzole und der entsprechenden 4-Nitroverbindungen angeführt:

⁹ K. KOKKINOS, Diss. Basel 1964.



Die Farbangaben beziehen sich auf sehr verdünnte alkoholische Lösungen

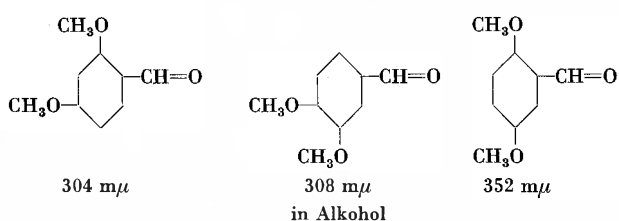
Ergänzend sei noch auf die Wirkung der Einführung von Auxochromen in die 5-Stellung des 2-Hydroxyazobenzols und dessen Alkalisalz hingewiesen:



Wir können in der Azoreihe die gleiche Gesetzmäßigkeit feststellen wie bei den Verbindungen mit der Nitrogruppe als Chromophor.

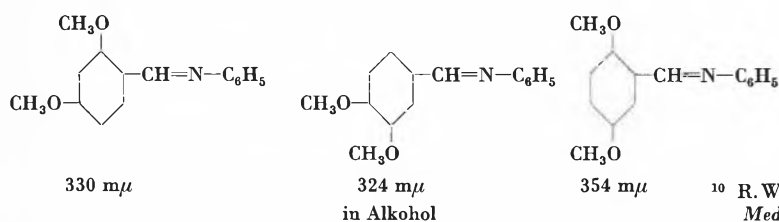
Unter den technisch gebrauchten Azofarbstoffen finden sich viele Beispiele für die überragende bathochrome Wirkung 2,5-ständiger Auxochrome. Insbesondere finden wir schöne Beispiele unter den in der Naphthol-AS-Färberei verwandten Echtbasen. Eine systematische Ausarbeitung dieses Gebietes dürfte recht reizvoll sein. Die bisherigen Resultate waren rein empirisch gefunden.

Gehen wir nun über zu einem schwächeren Chromophor, nämlich der Carbonylgruppe, und betrachten wir als besonders einfach gebaute Verbindung die drei isomeren Dimethoxybenzaldehyde:



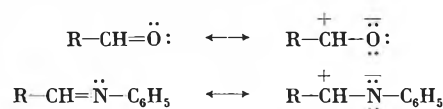
Auch hier tritt der Verteilungssatz noch in Erscheinung, doch sind die Effekte schon schwächer geworden.

Kondensieren wir diese Aldehyde mit Anilin, so erhalten wir die analogen Schiffschen Basen mit der Azomethingruppe als Chromophor.

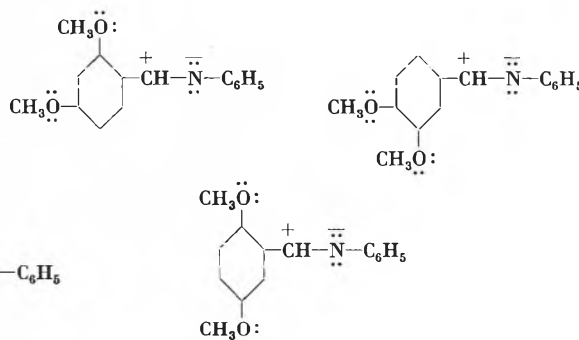


Der Vergleich des 2,4- mit dem 2,5-Isomeren zeigt, daß für diese beiden Substanzen der Verteilungssatz noch gilt, wenn auch die bathochrome Wirkung geringer geworden ist als in der Carbonylreihe. Beim 3,4-Isomeren dagegen tritt eine Störung auf. Derartige Störungen haben wir auch in andern Reihen beobachtet, aber immer nur dann, wenn schwach acidifizierende Chromophore und schwache Auxochrome vorhanden waren. Mit absinkender Stärke des Chromophors und der Auxochrome tritt zunächst beim 3,4-Isomeren ein Absinken des Absorptionsmaximums gegenüber dem 2,4-Isomeren auf, während beim 2,5-Derivat noch ein bathochromer Effekt festzustellen ist. Mit weiterem Absinken der Chromophor- und Auxochromstärke wird aber auch die Wirkung der 2,5-Stellung überkompensiert, so daß in derartigen Reihen das 2,4-Isomere die längstwellige Absorption zeigt.

Diese Beziehung wird uns wenigstens teilweise verständlich auf Grund folgender Überlegung. Die Wittschen Chromophore können wir uns aufgebaut denken aus positiv ioniden einatomigen Chromophoren und negativ geladenen Auxochromen¹⁰. So kann man sich den Carbonylchromophor aufgebaut denken aus dem starken Carbenium-Chromophor und dem starken Oxeniat-Auxochrom, den Azomethinchromophor ebenfalls aus dem starken Carbenium-Chromophor und dem Azeniat-Auxochrom, welches als Elektronen-Donor das Oxeniat-Auxochrom noch übertrifft.



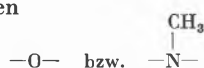
In der hochinteressanten Arbeit über Farbe und Hydrolysenbeständigkeit der Farbsalze aus Polymethoxytriphenylcarbinolen hatten H. KAUFFMANN und F. KIESER⁶ festgestellt, daß die 2,4-Dimethoxyphenylgruppe wesentlich mehr basizitätsverstärkend wirkt als die 3,4- und insbesondere als die 2,5-Dimethoxyphenylgruppe. Hiervon wird weiter unten noch die Rede sein. Betrachten wir die Formeln für die aufpolarisierten Extremzustände, so stellen wir fest, daß die hier in Frage stehenden Verbindungen elektronisch stark unsymmetrisch sind:



¹⁰ R. WIZINGER, Über einatomige und mehratomige Chromophore, Mededelingen Vlaamse Chem. Vereniging 1957, 65-115.

Im Falle der Azomethinverbindungen – und gleiches gilt für andere Reihen mit schwächeren ungeladenen Chromophoren – steht einem sehr starken Auxochrom als dem einen Endglied im 2,4-Isomeren die mäßig stark basizitätsverstärkende 2,4-Dimethoxyphenylgruppe gegenüber, im 3,4-Isomeren die schon weniger stark basisch wirkende 3,4-Dimethoxyphenylgruppe, im 2,5-Isomeren schließlich die nur ganz schwach basizitätsverstärkende 2,5-Dimethoxyphenylgruppe. Diese Verbindungen gehören also im weiteren Sinne zur Klasse der stark unsymmetrischen Methinfarbstoffe. Bei diesen tritt, wie vor allem durch die Untersuchungen von L. G. S. BROOKER¹¹ gezeigt wurde, ein starkes Absinken des Maximums unter den aus beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwert ein. So kann man verstehen, daß mit Zunahme der elektronischen Asymmetrie zunächst der relativ schwach bathochrome Effekt der 3,4-Stellung überkompensiert wird und schließlich bei noch weiter abnehmender Chromophorstärke auch der Effekt der 2,5-Stellung. Beachtenswert ist, daß aber auch in mehreren Fällen, wo die Wirkung der 2,5-Stellung überkompensiert war, die langwellige Absorptionsbande die typisch breite Form beibehalten hatte.

Es soll nicht behauptet werden, daß dieser Deutungsversuch das Phänomen restlos erklärt. Es können auch noch sterische Effekte und vielleicht auch noch uns bisher unbekannte Einflüsse mit am Werke sein. Doch dürfte die elektronische Asymmetrie wohl der Hauptgrund für dieses scheinbare Durchbrechen des Verteilungssatzes sein. Gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtungen H. ARNDTS⁸ an unsymmetrischen Methinen der Pyrylium- und Pyridiniumreihe, deren Endglied die 2,4-, 3,4- und 2,5-Dimethoxyphenylgruppe ist. Da die Gruppen

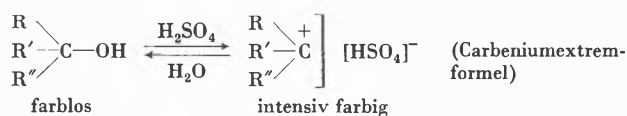


im Pyrylium- bzw. Pyridiniumring stark basisch wirken, sind auch diese Farbsalze stark unsymmetrisch. Es zeigt sich nun, daß der Einfluß des Verteilungssatzes, der in den Grundkörpern noch in Erscheinung tritt, mit Verlängerung der Methinkette überkompensiert wird. Dies steht in Übereinstimmung mit der von BROOKER dargelegten Regel, daß mit der Verlängerung der Methinkette das Absorptionsmaximum bei unsymmetrischen Methinen immer mehr unter den errechneten Mittelwert absinkt. Aus der Reihe der Pyrylomethine sei ein Beispiel angeführt:

Stellung der CH ₃ O-Gruppen	Stellung der CH ₃ O-Gruppen		
	2,4	3,4	2,5
	446 mμ	452 mμ	482 mμ
	522 mμ	512 mμ	510 mμ

Lösungsmittel: Eisessig

Die eindrucksvollsten Beispiele zum Verteilungssatz aus den Arbeiten von H. KAUFFMANN und seiner Schule bilden die Halochromiefarben der Polymethoxytriphenylcarbinole in Eisessig-Schwefelsäure. Beim Lösen der Carbinole in diesem Medium bilden sich Farbsalze entsprechend dem Symbol



Bei Wasserzusatz tritt mehr oder weniger leicht Hydrolyse unter Entfärbung ein. KAUFFMANN und KIESER⁶ haben auch versucht, den basischen Charakter, d. h. die Hydrolysenbeständigkeit, dieser Farbkationen zu bestimmen. Hierzu benutzten sie die Methode von BAEYER und VILLIGER¹². Nach dieser werden äquivalente Mengen der Substanzen je in einem bestimmten Volumen Eisessig-Schwefelsäure gelöst – z. B. 1 Millimol in 5 ml Eisessig + 1 ml 10prozentiger Eisessig-Schwefelsäure; dann wird 75prozentiger Alkohol bis zur Entfärbung zugegeben. Als Einheit der Basizität wurde definiert das Volumen wasserhaltigen Alkohols, welches zur Entfärbung der Lösung des Triphenylcarbinols in Eisessig-Schwefelsäure erforderlich ist. Wenn auch dieses Verfahren keinen Anspruch auf Exaktheit erheben kann, so gestattet es doch eine relative Einstufung.

Für die drei isomeren Dimethoxytriphenylcarbinole geben KAUFFMANN und KIESER an:

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basizität
2,4-Dimethoxy-	dunkelrot	57,0
3,4- „	carmoisinrot	43,0
2,5- „	dunkelgrün	6,0

Von den Tetra- und Hexamethoxytriphenylcarbinolen standen den beiden Forschern nur die 2,4- und 2,5-Derivate zur Verfügung:

Triphenylcarbinol	Halochromiefarbe	Basizität
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	dunkelblaurot	1200
2,5,2',4'- „	dunkelgrün	etwa 9
2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxy-	dunkelblaurot	∞
2,5,2',5',2'',5''- „	indigoblau	etwa 11

Die Kennziffern für die Basizität der drei 2,4-Derivate sind also 57, 1200, ∞. Das schwefelsaure Salz des 2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylcarbinols hydrolysiert praktisch nicht mehr. Dieses Carbinol löst sich sogar schon in verdünnter Essigsäure unter Farbsalzbildung. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den

¹¹ L. G. S. BROOKER, *Rev. Modern Physics* 14 (1942) 275.

¹² A. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 35 (1902) 3013.

drei Carbinolen mit zueinander *p*-ständigen (2,5) Methoxygruppen. Die Basizitätszahlen sind geradezu erregend niedrig: 6, etwa 9, etwa 11. Dabei sind die Farbtöne aber unvergleichlich viel tiefer als in der 2,4-Reihe, nämlich dunkelgrün, dunkelgrün, indigoblau gegenüber dunkelrot, dunkelblaurot, dunkelblaurot.

G. PISSIOTAS¹³ hat nun die Polymethoxytriarylcari-nole erneut dargestellt und die Absorptionsspektren der Lösungen in Eisessig-Überchlorsäure quantitativ ausgemessen. Für die längstwelligsten Maxima gilt:

Triphenylcarbeniumperchlorat	Lösungsfarbe	λ_{max} (m μ)	log ϵ
2,4-Dimethoxy-	rotorange	502	4,23
3,4- „	rot	517	4,32
2,5- „	grün	680	2,98
2,4,2',4'-Tetramethoxy-	rotviolett	565	4,40
2,5,2',5'- „	grün	725	3,70
2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxy-	violettrot	559	4,50
2,5,2',5',2'',5''- „	grün	669	3,91

Am augenscheinlichsten tritt der Verteilungssatz in der Dimethoxyreihe in Erscheinung. Der bathochrome Effekt der 3,4-Stellung gegenüber der 2,4-Stellung ist mit +15 m μ noch relativ gering. Der bathochrome Effekt der 2,5-Stellung erreicht aber den überragenden Wert von 178 m μ . In der Tetramethoxy- und noch mehr in der Hexamethoxyreihe sinken die bathochromen Effekte beim Übergang von den 2,4- zu den 2,5-Isomeren ab, nämlich auf 160 m μ in der Tetramethoxyreihe und auf 110 m μ in der Hexamethoxyreihe. Immerhin bleiben die Effekte außerordentlich groß. Auch hier beobachtet man bei den 2,5-Isomeren ein Absinken des log ϵ unter gleichzeitiger starker Verbreiterung der längstwelligsten Bande. log ϵ sinkt ab in der Dimethoxyreihe um 1,25 Zehnerpotenzen, in der Tetramethoxyreihe um 0,7 Zehnerpotenzen und in der Hexamethoxyreihe um 0,59 Zehner-

potenzen. Der Verteilungssatz manifestiert sich offensichtlich um so stärker, je größer der Elektronenmangel am Chromophor (Carbenium-C) ist.

Durch Kondensation von Michlers Keton mit Dimethylanilin entsteht bekanntlich Kristallviolett, mit Diphenylamin ebenfalls ein violetter, mit Thiodiphenylamin ein blauer Farbstoff¹⁴. Im Jahre 1932 stellte R. WIZINGER in einigen orientierenden Vorversuchen fest, daß bereits die Kondensation von Benzophenon mit Thiodiphenylamin ein intensiv grünes Farbsalz ergab. Dies erschien zunächst völlig unverständlich, weil der Farbstoff aus Michlers Keton nur blau war. Die zusätzlichen beiden Dimethylaminogruppen hatten also nicht bathochrom, sondern hypsochrom gewirkt. S. CHATTERJEE¹⁵ griff im Jahre 1950 auf diese Vorversuche zurück. Das Gebiet wurde dann später von H. REMBOLD¹⁶ und von U. HEIDRICH¹⁷ abgerundet. Es wurden außer Benzophenon, Monomethoxy- und Dimethoxy- sowie Monodimethylamino- und Bis-dimethylamino-benzophenon kondensiert mit Diphenylamin, Phenoxazin, Thiodiphenylamin, ferner mit Methyldiphenylamin und Methylthiodiphenylamin. Außerdem wurden analoge Farbsalze aufgebaut, in welchen die genannten passiven Komponenten verknüpft waren mit dem Benzopyryliumring, dem Flavylum- und Xanthylumssystem sowie in 2-Stellung mit dem 4,6-diphenylpyrylium-, -thiopyrylium- und -N-methylpyridiniumsystem. Wir beschränken uns hier auf die Farbsalze aus den genannten aromatischen Ketonen als aktiven Komponenten und Diphenylamin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin als passiven Komponenten. a) bedeutet Lösungsfarbe in Eisessig, b) das Absorptionsmaximum (in m μ) dieser Lösungen.

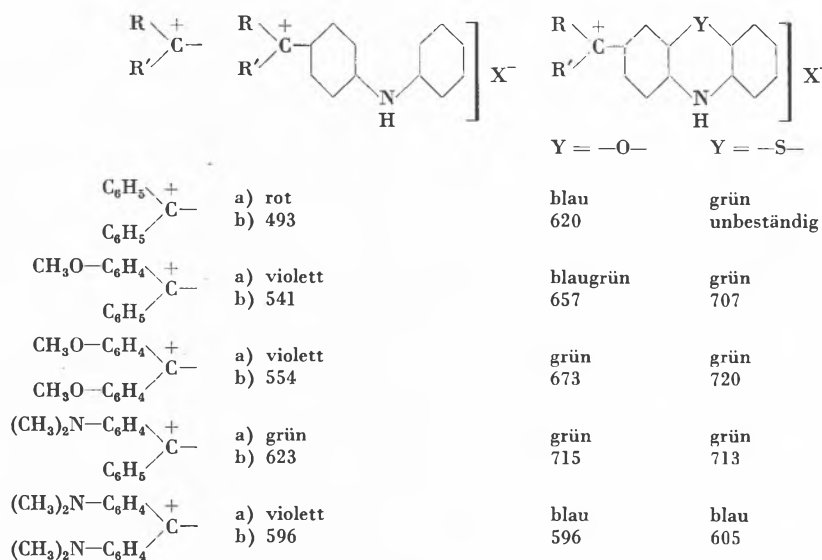
¹⁴ DRP 36 818 (Friedländer I, 87).

¹⁵ S. CHATTERJEE, Diss. Basel 1950. – R. WIZINGER und S. CHATTERJEE, *Chimia* 5 (1951) 103, *Helv. Chim. Acta* 34 (1952) 316.

¹⁶ H. REMBOLD, Diss. Basel 1958. – R. WIZINGER und H. REMBOLD, *Chimia* 13 (1959) 156.

¹⁷ U. HEIDRICH, Diss. Basel 1964.

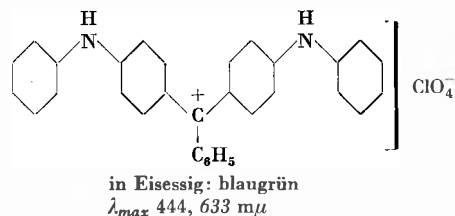
¹³ G. PISSIOTAS, Diss. Basel 1964.



Die Farbsalze aus Diphenylamin zeigen das für Triphenylmethanfarbstoffe typische Bild. Die Farbsalze aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin leiten sich von denjenigen aus Diphenylamin ab durch Einfügen der ring-schließenden Auxochrome -O- und -S- in *m*-Stellung zum Chromophor. Diese *m*-ständigen Auxochrome bewirken nun sehr große bathochrome Effekte mit Ausnahme der Farbstoffe aus Michlers Keton. Bezüglich der Größe dieser bathochromen Effekte ergibt sich folgende bemerkenswerte Beziehung: Beim Farbsalz aus Benzophenon und Phenoxazin ist gegenüber demjenigen aus Diphenylamin ein bathochromer Effekt von 127 $m\mu$ eingetreten. In der Monomethoxyreihe sind die bathochromen Effekte 116 $m\mu$ beim Farbstoff aus Phenoxazin und 166 $m\mu$ bei demjenigen aus Thiodiphenylamin. In der Dimethoxyreihe bewegen sie sich in der gleichen Größenordnung (119 und 166 $m\mu$). In der Dimethylaminoreihe findet ein Absinken auf rund 90 $m\mu$ statt und bei den Farbstoffen aus Michlers Keton auf 0 bzw. 9 $m\mu$.

Die Einführung von Auxochromen in die Benzophenonkomponente bringt eine Abschwächung des Elektronenmangels am Carbeniumchromophor mit sich. In den bisher untersuchten Reihen war übereinstimmend zutage getreten, daß Absättigung des Elektronenmangels am Chromophor ein Absinken der bathochromen Wirkung der 3,4- und 2,5-ständigen Auxochrome mit sich bringt. Die bisherigen Regeln finden sich also auch bei Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin bestätigt. Bei den quantitativen Absorptionskurven stellt man fest, daß bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin die langwelligen Banden sehr viel breiter sind als bei denjenigen aus Diphenylamin. Dies gilt auch noch für die Farbstoffe aus Michlers Keton.

Ganz besonders schöne Effekte wurden beobachtet, als es gelang, durch Kondensation von Benzotrichlorid mit Diphenylamin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin sowie mit Methyl-diphenylamin und Methylthiodiphenylamin Farbsalze vom Malachitgrüntypus miteinander zu vergleichen. Es seien hier angeführt die Farbsalze aus Diphenylamin und Thiodiphenylamin:

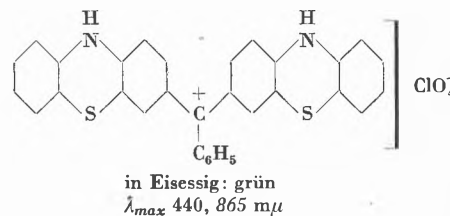


Der Farbstoff aus Diphenylamin, das schon lange bekannte Diphenylamingrün, zeigt das typische Spektrum der Malachitgrünreihe. Einer kurzwelligen Bande mit λ_{max} 444 $m\mu$ und $\log \epsilon = 4,16$ folgt eine langwellige, stärker ausgeprägte mit λ_{max} 633 $m\mu$ und $\log \epsilon = 4,76$. Diese Bande sinkt wie beim Malachitgrün nach längeren Wellen rasch ab. An der Grenze des Sichtbaren, bei 800 $m\mu$,

ist $\log \epsilon$ auf rund 2,75 abgesunken. Ganz anders ist das Bild beim Farbstoff aus Thiodiphenylamin: Das kurzwellige Maximum ist zwar noch deutlich beobachtbar bei 440 $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4,13$. Nach einem Minimum bei etwas über 500 $m\mu$ steigt langsam eine ungeheuer breite Bande auf, die bei rund 640 $m\mu$ und $\log \epsilon = 3,98$ ein erstes flaches Maximum erreicht, dann ganz wenig absinkt und nun allmählich weiter aufsteigt zum Hauptmaximum bei 865 $m\mu$ mit $\log \epsilon = 4,60$. Nach längeren Wellen sinkt sie langsam ab. Wir haben sie bisher bis 960 $m\mu$ verfolgt, wo $\log \epsilon$ immer noch rund 4,2 beträgt. Der bathochrome Effekt durch den zweimaligen Auxochromringschluß in *m*-Stellung zum Chromophor erreicht also den sehr großen Wert von 230 $m\mu$.

Verknüpfen wir das Phenoxazin und Thiodiphenylamin mit dem O_2N -Chromophor*, so beobachten wir ganz analoge Effekte wie in der soeben behandelten Carbeniumreihe. Besonders stark werden die Effekte in den Lösungen in alkoholischem Alkali, weil hier die Gruppe -NH- in das besonders stark wirksame Azeniat-auxochrom $-\bar{N}-$ übergeht:

	Farbe und λ_{max} (in $m\mu$)	
	in Alkohol	in <i>n</i> /10 alkohol. NaOH
	zitronengelb, 390	orange-gelb, 395 (noch kaum Salz-bildung?)
	Y = -O-: orange-gelb, 450	violettblau, 615
	Y = -S-: orange, 454	tiefblau, 620
	gelb, 402	rot, 516
	Y = -O-: orange-gelb, 462	blautichig grün, 680
	Y = -S-: orange, 466	blautichig grün, 690



Wie bereits oben angedeutet, kann man den Verteilungssatz bei verschiedenen technisch gebrauchten Farbstoffen, z. B. bei Azokörpern, beobachten. Besonders anschaulich tritt er bei indigoideen Farbstoffen in Erscheinung.

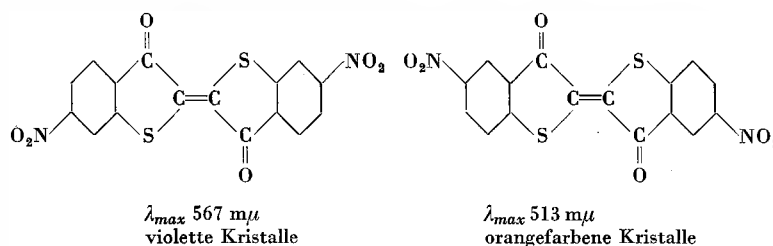
* Herrn Kollegen H. GOLDSTEIN (Lausanne) sei auch an dieser Stelle für die lebenswürdige Überlassung einer größeren Zahl interessanter Präparate der herzlichste Dank ausgesprochen.

nung⁷. Bereits sechs Jahre nach der Synthese des Thioindigos durch P. FRIEDLÄNDER wurde auf der internationalen Tagung der Chemiker-Koloristen in Turin 1911 an Hand von Ausfärbungen auf die großen Farbunterschiede hingewiesen, die bei Thioindigofarbstoffen mit wechselnder Stellung der Auxochrome auftreten. Befinden sich die Auxochrome in 6,6'-Stellung, so sind die Farbtöne gegenüber dem Thioindigo hypsochrom verschoben, befinden sie sich aber in 5,5'-Stellung, bathochrom. So ist die Ausfärbung des 6,6'-Dimethylmercaptothioindigo scharlachrot, diejenige des 5,5'-Isomeren dagegen grauviolett. 6,6'-Diaminothioindigo ergibt gelbbraune Töne, das 5,5'-Isomere zieht mit grauer Farbe auf. In den 6,6'-Derivaten befinden sich die ringschlie-

Die Derivate mit den Auxochromen in 2,4- (6,6'-) Stellung absorbieren bei um so kürzeren Wellen, je größer die basizitätsverstärkende Wirkung des Auxochroms ist.

Genau entgegengesetzt verhalten sich die Isomeren mit den 2,5-ständigen (5,5'-) Auxochromen. Wie in anderen Farbstoffreihen werden auch hier bei den 2,5-Isomeren die längstwelligen Banden sehr breit. Daher erklärt es sich, daß 6,6'-Diaminothioindigo auf der Faser ein Grau ergibt.

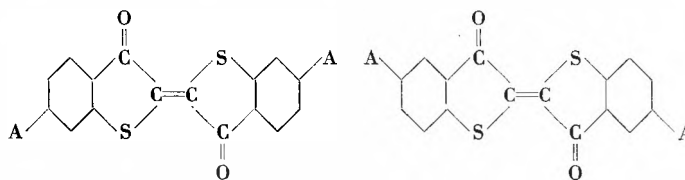
Sehr bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Arbeit von N. S. DOKUNIKHIN und E. GERASIMENKO²⁰, welche bei den isomeren Dinitroderivaten folgende Farbtöne und Absorptionsmaxima feststellten:



Benden Schwefelatome und die Auxochrome in 2,4-Stellung zu den Carbonylchromophoren, in den 5,5'-Derivaten in der wirksamen 2,5-Stellung.

Wenn auch an den im Kongreßbericht¹⁸ beigebrachten Ausfärbungen der Verteilungssatz geradezu aufdringlich in Erscheinung tritt, so sind die Farbtöne der Ausfärbungen doch nur grobe qualitative Anhaltspunkte. A. WIEDEMANN¹⁹ hat vor kurzem die Spektren quantitativ ausgemessen. Hierzu mußten die Farbstoffe, zum Teil erstmals, in analysenreiner Form dargestellt werden. Bei einzelnen mußten neue Wege beschritten werden, da manche Patentvorschriften sich nicht ohne weiteres reproduzieren lassen. Als Lösungsmittel für die Messungen erwies sich Dimethylformamid als gut geeignet:

Nun kehren sich die Beziehungen um. Im 5,5'-Dinitrothioindigo befinden sich die beiden Chromophore $-\text{CO}-$ und $-\text{NO}_2$ in 2,4-Stellung zum Auxochrom, beim 6,6'-Dinitroindigo stehen die beiden Chromophore in *p*-Stellung zueinander und damit in 2,5-Stellung zum Auxochrom. Hier tritt der Verteilungssatz der Chromophore in Erscheinung. Dieser Verteilungssatz der Chromophore bildet das Gegenstück zum Verteilungssatz der Auxochrome. An dieser Stelle muß hingewiesen werden auf eine Untersuchung von P. W. SADLER²¹ aus dem Jahre 1956. Die von diesem Forscher erhaltenen Resultate beweisen, daß der Verteilungssatz der Auxochrome und der Chromophore auch in der Indigoreihe Gültigkeit besitzt.



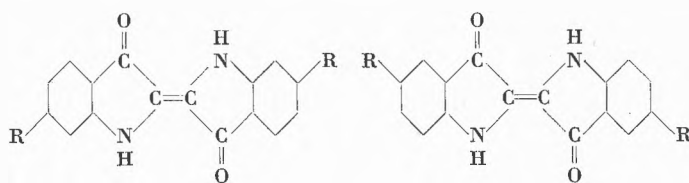
A = H—	λ_{max} 543 m μ (rosa)		
A = Cl—	λ_{max} 539 m μ (rosa)	λ_{max} 556 m μ (rosa)	
A = C ₂ H ₅ S—	λ_{max} 531 m μ (orange)	λ_{max} 573 m μ (blauviolett)	Lösungsmittel: Dimethylformamid
A = C ₂ H ₅ O—	λ_{max} 473 m μ , Schulter bei:	λ_{max} 584 m μ (violettblau)	
	λ_{max} 515 m μ (orange)		
A = H ₂ N—	λ_{max} 452 m μ , Schulter bei:	λ_{max} 638 m μ (blaugrün)	
	λ_{max} 490 m μ (orange)		

¹⁸ *Assemblea Generale dei Chimici Coloristi, Torino, Maggio 1911.* S. 56.

¹⁹ A. WIEDEMANN, Diss. Basel 1964.

²⁰ N. S. DOKUNIKHIN und E. GERASIMENKO, *J. allg. Chem.* (russ.) 77 (1961) 509.

²¹ P. W. SADLER, *J. Org. Chem.* 21 (1956) 316.



R = O₂N-
R = H-
R = Cl-
R = CH₃O-

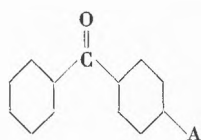
λ_{max}
635 m μ
605 m μ
590 m μ
570 m μ

λ_{max}
580 m μ
605 m μ
620 m μ
645 m μ

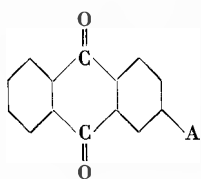
Lösungsmittel: Tetrachloräthan

Auch die Messungen von S. K. GUHA, I. N. CHATTERJEE und A. K. MITRA²² an einigen Kondensationsprodukten von Acenaphthenchinon bzw. Benzaldehyd mit Oxythionaphthenen passen gut in den Rahmen.

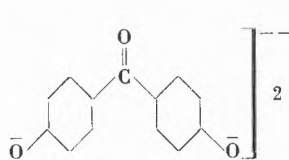
Dem bisher übersehenen Verteilungssatz der Chromophore kommt ebenfalls weitreichende Bedeutung zu. Dies ergibt sich schon bei einem flüchtigen Überblick über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe bei Anthrachinonderivaten. Im Anthrachinon sind zwei Chromophore zwischen zwei Benzolringen eingeschlossen, ähnlich wie im Thiodiphenylamin und Phenoxazin zwei Auxochrome. Vergleichen wir Benzophenone mit *p*-ständigen Auxochromen mit den entsprechenden Anthrachinonen, so sehen wir, daß der Unterschied in der Einführung eines zweiten Carbonylchromophors in *m*-Stellung (3,4-Stellung) zu den Auxochromen besteht. Dieser *m*-ständige Chromophor übt einen starken bathochromen Effekt aus:



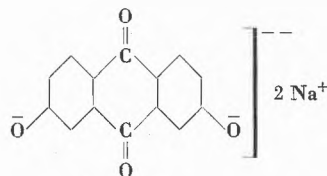
A = -OH: farblos, 286 m μ
A = -NH₂: farblos, 334 m μ
A = -ONa⁺: farblos, 348 m μ



blaßgelb, 372 m μ
gelborange, 450 m μ
orangerot, 470 m μ



farblos, 358 m μ



eosinrot, 510 m μ

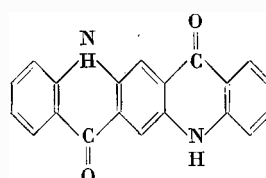
(λ_{max} der alkoholischen Lösungen)

Dem Farbenchemiker geläufig ist die empirisch gefundene Regel, daß von den isomeren Anthrachinonderivaten mit zwei Auxochromen die 1,4-Derivate am tiefsten farbig sind. In diesen stehen die zueinander *p*-ständigen Auxochrome zu jedem Carbonylchromophor

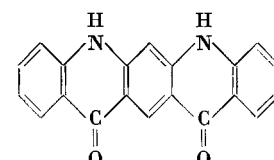
²² S. K. GUHA, I. N. CHATTERJEE und A. K. MITRA, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3297.

in 2,5-Stellung; hier addieren sich die Wirkungen entsprechend dem Verteilungssatz der Auxochrome und dem Verteilungssatz der Chromophore.

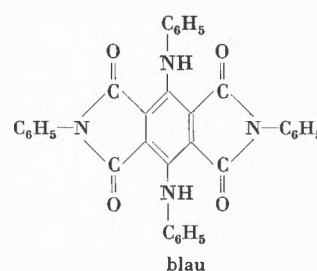
Der vereinten farbvertiefenden Wirkung aufgrund des Verteilungssatzes der Auxochrome und des Verteilungssatzes der Chromophore begegnen wir ferner im wichtigen Pigmentfarbstoff Chinacridon und den von H. HOPFF²³ synthetisierten Diaminopyromellithsäureimiden und -anhydriden:



I. violettrot²⁴



II. gelb²⁵



blau

Hier stehen jedem Chromophor zwei Auxochrome in 2,5-Stellung gegenüber und jedem Auxochrom zwei Chromophore ebenfalls in 2,5-Stellung. Die mit dem violettroten Chinacridon I isomere Verbindung II, in welcher die Chromophore und Auxochrome zueinander 2,4-ständig sind, ist nur gelb.

Es versteht sich von selbst, daß es notwendig sein wird, das Gebiet nach verschiedenen Richtungen auszubauen. Es soll insbesondere überprüft werden, inwieweit der Verteilungssatz der Auxochrome und Chromophore auf dem Gebiet der Aminobenzochinone, der Lignone und vielleicht auch der unsubstituierten Verbindungen vom Indigotypus Gültigkeit besitzt.

Es erhebt sich nun die schwerwiegende Frage, ob sich beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis für die geschilderten Phänomene eine plausible Erklärung geben läßt. Wie bereits hervorgehoben wurde, reicht die Mesomerielehre, welche die Wirkungsweise zueinander in Konjugation stehender Auxochrome und Chromophore durchaus verständlich macht, in ihrer ursprünglichen Form für den Verteilungssatz nicht aus.

Nun gibt es außer der Elektronenpaarresonanz noch andere Ursachen für das Auftreten von Farbe, nämlich die Einelektronenmesomerie in Radikalsalzen und die Donor-Akzeptor-Beziehungen in Molekülverbindungen

²³ H. HOPFF und B. K. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1645, 44 (1961) 700, 45 (1962) 1287, 1799; dieselben und P. DOSWALD, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 757.

²⁴ H. LIEBERMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 518 (1935) 245.

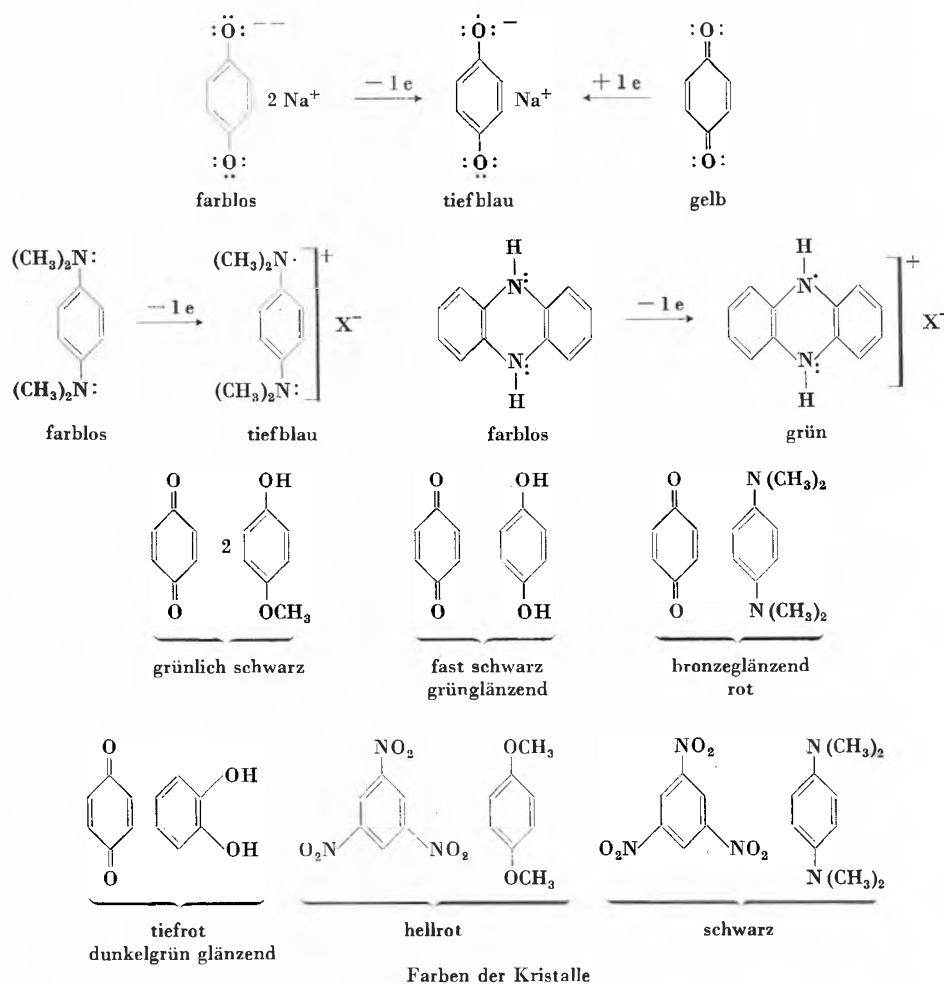
²⁵ A. ECKERT und F. SEIDEL, *J. prakt. Chem.* [2] (1921) 102, 355.

wie den Chinhydronen, den Molekülverbindungen aromatischer Polynitrokörper und bei der von F. KRÖHNKE²⁶ untersuchten interionaren Mesomerie.

Mit aller gebotenen Vorsicht und Zurückhaltung sei nun ein Deutungsversuch in knapper Form zur Diskussion gestellt. In den Verbindungen mit zum Chromophor 2,5-ständigen Auxochromen stehen diese zueinander in *p*-Stellung wie im Hydrochinondimethyläther, dem Hydrochinon und den *p*-Phenylendiaminen. Die 3,4-ständigen befinden sich zueinander in *o*-Stellung wie bei Brenzcatechinderivaten, *o*-Phenylendiaminen, dem Phenoxazin, Thiodiphenylamin, Dihydrophenazin, Thianthren u. a. m. Zu einem Auxochrom 2,5- bzw. 3,4-ständige Chromophore befinden sich zueinander in *p*- bzw. *o*-Stellung, wie z. B. bei Benzochinon, Naphthochinon, Anthrachinon, Mehrkernchinonen. Nun sind es gerade die Verbindungen mit *p*- oder *o*-ständigen Auxochromen oder Chromophoren, welche besonders befähigt sind, Radikalsalze und tieffarbige Molekülverbindungen zu liefern. Es sei nur an einige altbekannte Beispiele erinnert:

Die Radikalsalze absorbieren bei auffallend langen Wellen. Auffallend ist, daß Alkylierung bei den Radikalsalzen vom Typus des *p*-Phenylendiamins und Benzidins sehr stark bathochrom wirkt. So zeigt das Radikalsalz aus *p*-Aminodimethylanilin λ_{max} 555 m μ (Wursters Rot), dasjenige aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin λ_{max} 624 m μ (Wursters Blau). Den gleichen Effekt kann man bei den Molekülverbindungen der Chinone und der Polynitrokörper beobachten. Wir treffen ihn aber auch noch an im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes der Auxochrome, wie oben bei der Besprechung der Nitro-*p*-phenylendiamine gezeigt wurde. Bei der Bildung eines Radikalsalzes springt ein Elektron vom Elektronendonator auf den Elektronenakzeptor über. Aber auch ohne daß es zur Elektronenübertragung kommt, wie bei den noch nicht ionisierten Molekülverbindungen der angegebenen Art, treten beachtliche Farbeffekte auf. Hier, wie auch bei der interionaren Mesomerie, genügt es, daß sich ein polarisierbarer Elektronendonator in unmittelbarer Nachbarschaft eines polarisierbaren Elektronenakzeptors befindet. So ist schon eine Mischung von Anilin und Nitrobenzol rot. Im Gegensatz zu N-Methylchinoliniumchlorid und -perchlorat, die beide farblos sind, ist N-Methylchinoliniumjodid mit dem leicht polarisierbaren Jodion

²⁶ F. KRÖHNKE, *Angew. Chem.* 64 (1952) 401; *Chem. Ber.* 86 (1953) 1132 (mit I. VOCT), 87 (1954) 1126, 88 (1955) 851, 90 (1957) 2236; *J. prakt. Chem.* [4] 6 (1958) 235.



(Elektronendonator) in festem Zustand und in konzentrierter Lösung gelb (F. KRÖHNKE, *l.c.*).

KAUFFMANN'S Basizitätsbestimmungen an den Salzen der Polymethoxytriphenylcarbinole haben trotz ihrer Ungenauigkeit eindrucklich bewiesen, daß die Farbsalze mit dem Hydrochinondimethyläthersystem (2,5-Stellung) sehr hydrolysenempfindlich sind, daß also trotz der tiefen Farbe die unbesetzten Elektronen nur in geringem Umfang auf den Chromophor (Elektronenakzeptor) übertragen werden. So vermuten wir, daß im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes die gleiche Farbursache vorliegt wie bei den farbigen Molekülverbindungen und bei der interionaren Mesomerie. Bei den Molekül-

verbindungen und der interionaren Mesomerie besteht die Donor-Akzeptor-Beziehung zwischen zwei Partikeln, im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes aber würde diese Beziehung innerhalb ein und derselben Partikel erfolgen.

Wir richten an die Fachgenossen, welche über das erforderliche physikalische und mathematische Rüstzeug verfügen, die Bitte, diese Hypothese einer kritischen Prüfung zu unterwerfen und sich zu äußern, ob eine derartige Anschauung vertretbar ist. Auf jeden Fall würden wir es als Gewinn betrachten, wenn diese empirisch abgeleiteten Regeln den synthetisch arbeitenden Chemikern einige Anregung geben könnten.