

Für die Säure 141° und ihre Komponenten beträgt der entsprechende Wert 1.00874.

Die Schmelzpunktskurve zwischen der racemischen Säure 122° und ihrer *d*-Komponente geht in den Hauptzügen aus folgenden Zahlen hervor, welche die Temperatur angeben, bei welcher die letzten Krystalle der Mischungen schmelzen:

100 % racemische Säure	0 % <i>d</i> -Säure	122°
75 » » »	25 » »	118°
50 » » »	50 » »	104°
25 » » »	75 » »	91°
5 » » »	95 » »	90°
0 » » »	100 » »	95°

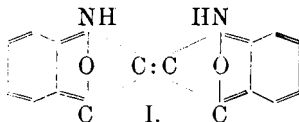
Was den Energieinhalt der isomeren Säuren betrifft, so hat es sich durch mehrere Versuche mit der calorimetrischen Bombe herausgestellt, daß die Säure 122° eine größere Verbrennungswärme besitzt, als die Säure 141°, und zwar beträgt der Unterschied etwa 9 Kilogramm-Kalorien pro Gramm-Molekül.

Wenn man die optisch-aktiven Phenyl-glycerinsäuren mit Bromwasserstoff behandelt, so wird das β -Hydroxyl gegen Brom ausgetauscht. Über die so erhaltenen optisch-aktiven Phenyl- β -brom- α -oxy-propionsäuren werden wir in der nächsten Zeit Näheres mitteilen.

129. J. Lifschitz und Heinrich Lourié: Über den Indigo-Chromophor.

(Eingegangen am 25. April 1917.)

Im Anschluß an seine schönen Arbeiten in der Indigoreihe hat kürzlich M. Claasz auch die Frage nach dem Indigo-Chromophor eingehend diskutiert¹⁾ und darauf hingewiesen, daß derselbe sicher nicht in dem konjugierten System $\text{C}(\text{:O})\text{:C}:\text{C}:\text{C}(\text{:O})\text{:}$ zu suchen sein dürfte. Claasz schlägt vielmehr für Indigoblau die Formel I vor, deren *o*-chinoide Struktur die Lichtabsorption dieses Farbstoffes erklären soll²⁾:



¹⁾ B. 49, 2079 [1916].

²⁾ Es sei bemerkt, daß Betainbildung, soweit bekannt, hypsochrom und farbschwächend wirkt (vergl. H. Ley und M. Ulrich, B. 42, 3440 [1909]) und fünfwertiger Stickstoff keine Auxochromfunktion entfaltet.

Zu einer etwas anderen Anschauung über die wahre Natur des Indigo Chromophors gelangten wir bei unseren in anderem Zusammenhange durchgeführten spektroskopischen Studien in der Indigoreihe, über die im Nachfolgenden kurz berichtet werden möge.

Es zeigte sich dabei zunächst, daß der Absorptionscharakter des Indigos und Thioindigos im allgemeinen demjenigen der Triphenylmethan-Farbstoffe und optisch verwandter Verbindungen weitgehend analog ist. Auf einige spezielle Eigentümlichkeiten der Indigo-Spektren wird später zurückzukommen sein.

Daß aber die chinoide Struktur nicht den maßgebenden Chromophor der Triphenylmethan-Farbstoffe und ihrer optischen Analogen darstellt, erkannte schon v. Baeyer und wird durch spektroskopische Untersuchungen immer zwingender belegt. Einmal zeigen nämlich einfache Chinone und Chinonimine — selbst mehrkernige — keinerlei optische Ähnlichkeit mit den Farbstoffen. Andererseits sind, wie schon früher gelegentlich bemerkt und von uns eingehend dargelegt wurde¹⁾, die halochromen organischen Molekülverbindungen — ob schon selbst keine Farbstoffe —, diesen optisch völlig analog. Wir konnten überdies zeigen, daß die aromatische — und darum möglicherweise chinoide — Natur dieser halochromen Verbindungen keineswegs ausschlaggebend für die Ausbildung des maßgebenden »Halochromie-Chromophors« ist. Denn das rein aliphatische Phoron zeigt z. B. eine ausgeprägte ultraviolette Halochromie, die etwa der des Dibenzalacetons oder der Carboniumsalze spektroskopisch völlig analog ist. Der übereinstimmende Absorptionstypus der Halochromen und Farbstoffe führte dann auf rein optischem Wege zu einer Auffassung der Farbstoff-Chromophore, die sich eng mit den von P. Pfeiffer auf rein chemischer Grundlage gewonnenen Ansichten berührt. Danach ist als gemeinsame Chromophorart in den Farbstoffen wie den farbigen Molekülverbindungen die Anwesenheit einzelner stark ungesättigter Atome anzunehmen. Die Chromophore aller dieser Verbindungsklassen sind einatomig, im Gegensatz zu den gewöhnlichen organischen Chromophoren, die aus mindestens je zwei ungesättigten Atomen bestehen ($>C:C<$, $>C:O$, $.N:N$. usw.).

Auf die eingehende theoretische und experimentelle Begründung dieser Auffassung kann hier nur verwiesen werden.

Für die typisch farbstoffähnliche Absorption des Indigoblaus kann somit jedenfalls auch die Claaszsche Formel keine befriedigende

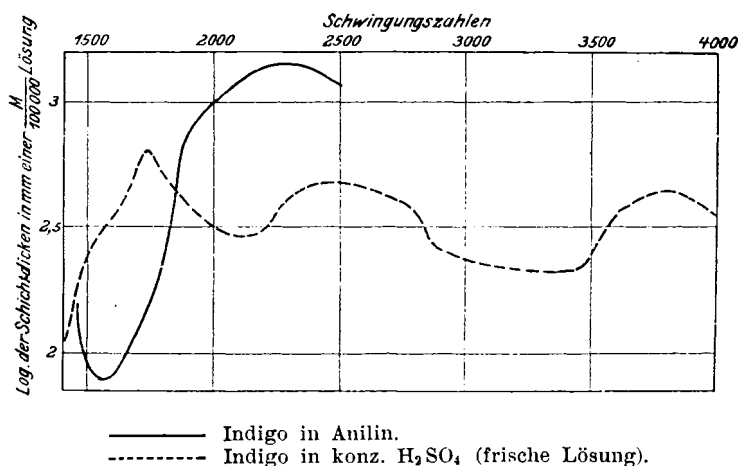
¹⁾ B. 49, 2050 [1916]; Ztschr. für wissensch. Photographie 16, 101, 140, 149, 269; s. a. die Autorreferate in der Schweiz. Chem. Ztg. 1, 30.

Erklärung bieten. Sie stellt aber jedenfalls insofern einen Fortschritt dar, als in ihr zum ersten Male die Bedeutung der Beziehungen zwischen den Imido- und Carbonyl- (bezw. Schwefel- und Carbonyl- im Thioindigo) Gruppen des Indigblaues klar ausgedrückt ist. Beide sind in der Tat für die Ausbildung des Indigo-Chromophors notwendig. Disulfurylindigo¹⁾ ist nach Tafel IV auch im Ultraviolett nur schwach und wenig charakteristisch absorbierend. Oxindigo ist gelb und kein Indigofarbstoff mehr.

Über die Natur dieser Wechselbeziehung zwischen Imidogruppe (Schwefel) und Carbonyl scheinen uns die bisher wenig beachteten Halochromie-Erscheinungen in der Indigoreihe Aufschluß zu geben.

Indigblau löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner, Thioindigo mit smaragdgrüner, Oxindigo²⁾ mit gelbstichig roter Farbe. Mit Chloroform-Zinntetrachlorid gibt Indigo eine blaugrüne, Thioindigo eine violette Additionsverbindung. Die Spektren der schwefelsauren Lösungen sind in Tafeln I und II angegeben. Die Absorption ist stärker als die der entsprechenden Lösungen in organischen Medien, und das Farbband erscheint bei längeren Wellen. Die gesamte Veränderung des Spektrums durch Schwefelsäure ähnelt typisch derjenigen

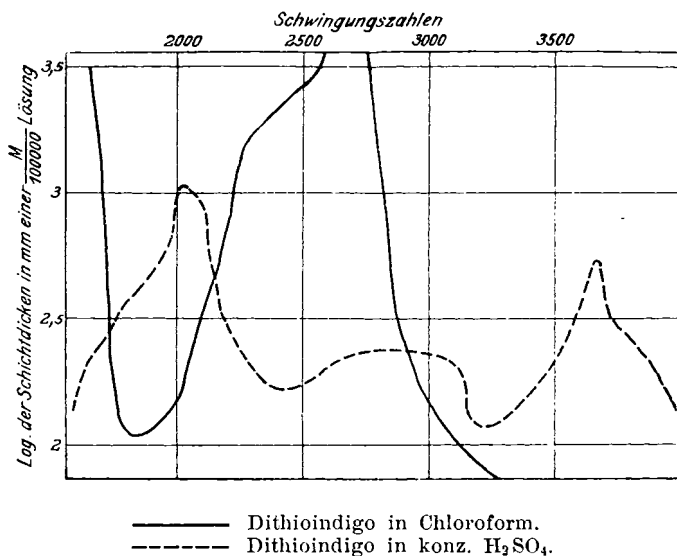
Tafel I.



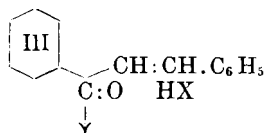
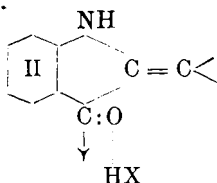
¹⁾ Hr. Claasz hatte die Liebenswürdigkeit, uns einige Originalpräparate von Mono- und Disulfuryl-, sowie von Dithionylindigo zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm auch hier bestens danken möchten.

²⁾ Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911].

Tafel II.



bei halochromen Ketonen, wie etwa Dianisalaceton, die wir in größerer Zahl früher studierten. Eine andere Erklärung der Spektren in Schwefelsäure als die Annahme einer Halochromie nach Formel II analog



der des Benzal-acetophenons III ist übrigens auch kaum möglich: Die Bildung von Ammonium- oder Sulfoniumsalzen würde nur den Stickstoff bzw. Schwefel seiner Auxochromwirkung berauben, die Bildung eines Oxoniumsalzes am C:O nur den Carbonyl-Chromophor¹⁾ zerstören. Endlich kann auch keine Änderung des Dispersitätsgrades so bedeutende spektroskopische Folgen haben, wie die bezüglichen Studien Svedbergs²⁾ am Indigo lehren.

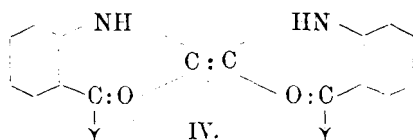
Während aber bei gewöhnlichen halochromen Keton-Additionsprodukten die freie Verbindung schwachfarbig und in breiten, verwaschenen Banden absorbiert, die nicht nur ihrer spektralen Lage, sondern auch ihrem Charakter nach völlig verschieden von den inten-

¹⁾ Vergl. Straus und Caspari, B. 40, 2689 [1907].

²⁾ Ph. Ch. 74, 513. Die Existenz der Moleküle (Leipzig 1912) S. 51 ff.

siven, scharfen und wohlcharakterisierten Halochromiebanden sind, ist dies in der Indigoreihe natürlich nicht der Fall. Farbstoffbanden und darum auch diejenige des Indigos, sind ja nach obigen Darlegungen vom gleichen Typus wie diejenigen halochromer Molekülverbindungen. Die Verschiedenheiten der Indigolösung in Schwefelsäure und Anilin sind vielmehr denjenigen eines und desselben ungesättigten Ketons in Schwefelsäure und Chloroform-Zinnchlorid vergleichbar. Auch dort liegen die Halochromiebanden um so weiter nach Rot und sind um so intensiver, je stärker der Addend das Carbonyl-Sauerstoffatom beansprucht. Daneben müssen um so kompliziertere Ultravioletteffekte auftreten, je komplizierter das Molekül ist.

Dies führt zu dem Schlusse, daß auch in Indigoblau selbst eine Nebenvalenz-Beanspruchung des Carbonyl-Sauerstoffes zur Ausbildung einatomiger Chromophore im Sinne der Formel IV führt:



Die Indigofarbstoffe erscheinen danach chromophortheoretisch als Analoga der Algolfarbstoffe (Aminochiuone), als »intramolekular halochrome« Stoffe im vollsten Einklange mit den spektroskopischen Befunden und den von P. Pfeiffer und uns sonst gewonnenen Anschauungen.

Es liegt auf der Hand, daß diese Nebenvalenz-Betätigung auch eine Verschiebung des Benzolzustandes nach sich ziehen muß, die sich unter Umständen optisch fühlbar machen kann. Hierin liegt vielleicht der Grund für die viel höhere Maximaldurchlässigkeit des Thioindigos, in dem Schwefel viel schwächere Nebenvalenzen und darum auch schwächere Verschiebung des Benzolzustandes als die Imidogruppe bewirkt. Es mag sich darum zwischen 2000 und 2500 Schwingungseinheiten eine quasi chinoide Absorption über das Durchlässigkeitsmaximum des Indigoblau lagern.

Auch einige besondere Eigentümlichkeiten der Indigo-Spektren vermag die *o*-chinoide Betainformel nicht zu erklären.

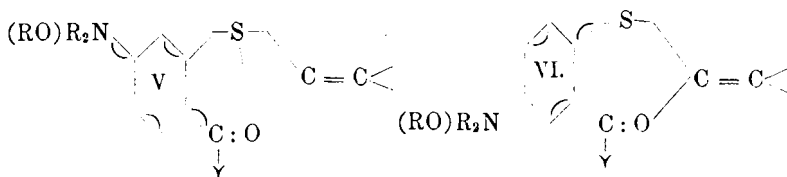
So lehrt der Vergleich mit den Triphenylmethan-Farbstoffen und ihren Analogen, daß die maximale Extinktion der letzteren ca. 6–8 mal größer als beim Indigo ist. Wäre in beiden Klassen die chinoide Struktur der Chromophor, so bliebe die Ausnahmestellung der *o*-chinoiden Indigos unerklärlich. Diese erklärt sich aber ganz zwanglos aus der natürlich viel schwächeren Nebenvalenz-Beanspruchung der

Carbonyl-Sauerstoffe (und darum geringeren Ungesättigkeit der entsprechenden Kohlenstoffatome) durch Imido bzw. Schwefel. Selbst bei der gewöhnlich stärkeren intramolekularen Nebenvalenz-Beanspruchung ist dieselbe viel geringer als die durch Addition von Säure oder Metallhalogenid.

Die Indigo-Spektren sind ferner in Lösung mit dem Medium¹⁾, sowie an sich stark temperaturveränderlich. Um nur einige Illustrationen anzuführen, sei erwähnt, daß die echte Lösung in Anilin bei allen Verdünnungen blau, diejenige in geschmolzenem Paraffin purpurrot, Indigodampf rotviolett ist. Dies ist auch zu erwarten, wenn das optische Verhalten durch eine Nebenvalenz-Beziehung bedingt ist, deren Stärke durch die äußeren Bedingungen im weitesten Maße beeinflussbar sein muß.

Auch die merkwürdigen optischen Verhältnisse der substituierten Indigofarbstoffe erscheinen nach der Nebenvalenz-Formel in neuem Licht.

Bekanntlich bewirkt Substitution von NR_2 oder OR z. B. am Thioindigo Farbaufhellung in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe, Farbvertiefung in *p*-Stellung zum Schwefelatom²⁾, während nach der Betainformel die Auxochrome stets farbvertiefend wirken sollten. Tatsächlich verschieben die Auxochrome den Benzolzustand stets nach der chinoiden Struktur. Erfolgt nun *p*-Substitution zum Carbonyl, so wird dem Carbonyl-Kohlenstoff mehr Valenz zugewendet, er wird gesättigter (Formel V), die Farbe hellt sich auf; erfolgt aber Substi-

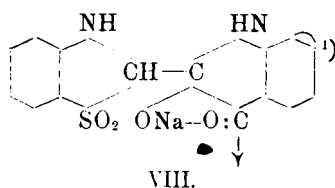
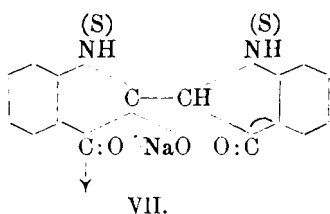


tution in *p*-Stellung zum Schwefel (VI), so wird dieser dem Sulfoniumzustande zugetrieben und seine Nebenvalenz-Entfaltung aber eher erhöht als beeinträchtigt.

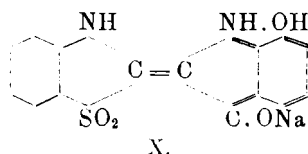
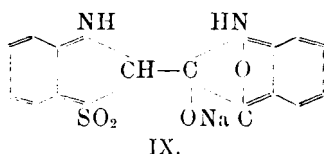
Ein weiteres beachtenswertes Moment ist die Farbe der Alkaliverbindungen der Indigos. Indigblau und Thioindigo liefern grüne Alkalisalze, Monosulfurylindigo ein tiefblaues. Den ersteren kommen unseres Erachtens die Strukturen VII, letzteren die Formel VIII zu:

¹⁾ Vergl. z. B. Schwalbe und Jochheim, B. 41, 3798 [1908]; s. a. unter Experimentelles.

²⁾ Ch. Z. 35, 1159.

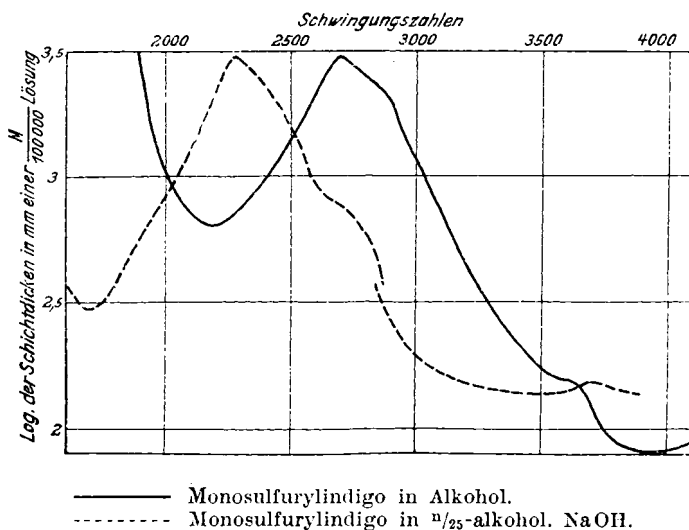


Die Claaszsche Formel dieses Salzes, das ja gerade in überschüssigem Alkali beständig ist (IX) scheint wenig plausibel. Denn wenn schon Umlagerung der Carbonylgruppe unter Salzbildung an-



genommen werden soll, so sollte doch eher, aber mindestens zum großen Anteil ein Salz (X) der starken Mineralbase, die dazu noch im Überschuß vorhanden ist, gebildet werden. Indes absorbiert nach Tafel III auch dieses Salz ganz ähnlich wie halochromer Indigo.

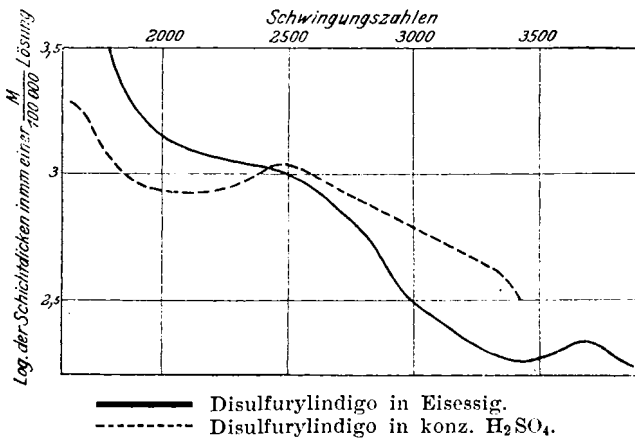
Tafel III.



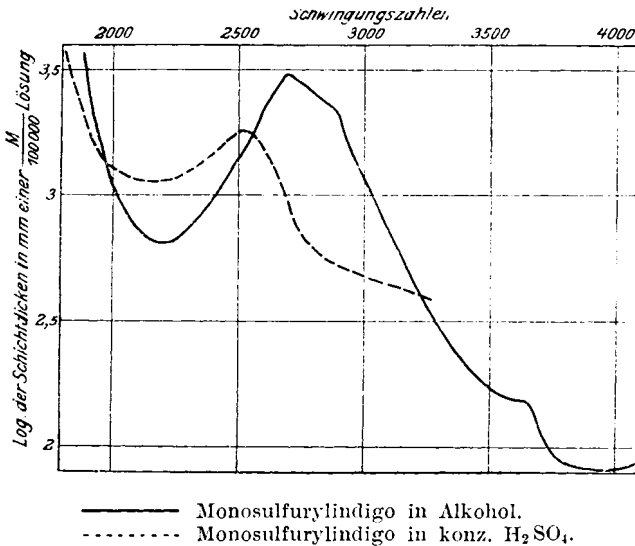
¹⁾ Die früheren Formeln von Binz sind spektroskopisch unbefriedigend. Binz, Z. Ang. 17, 40; 19, 1415, sowie Friedländer, B. 41, 1035 [1908].

Einige Bemerkungen über die Sulfurylindigos mögen hier Platz finden¹⁾. Die Spektren von Disulfurylindigo in Schwefelsäure und in Eisessig gibt Taf. IV. Es ist bemerkenswert, aber bei der Komplikation des Gesamtmoleküles und unserer Unkenntnis der optischen Eigenschaften der Sulfurylgruppe vorerst nicht näher zu erklären, daß bei ihm Schwefelsäure immerhin noch etwas farbvertiefend und verstärkend wirkt.

Tafel IV.

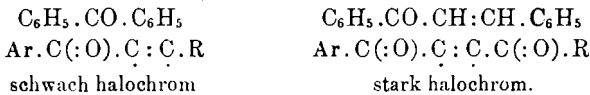


Tafel V.



¹⁾ Dithionylindigo ist in allen Medien so unlöslich, daß keine optische Untersuchung möglich war.

Das Monosulfurylderivat verdankt sein charakteristisches Band jedenfalls der nicht schwefelhaltigen Hälfte; bei ihm bewirkt Schwefelsäure nur eine Farbschwächung (Taf. V). Der Grund hierfür liegt in der sehr geringen Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe dieses Stoffes, die durch Elimination der Schwestergruppe hervorgerufen wird. Auch Ketone, wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, wo R nur eine einfache Lückenbindung oder Aryl direkt am Carbonyl enthält, sind immer viel schwächer halochrom als solche, die ein System von Lückenbindungen enthalten, z. B.:



Die Einwirkung der Schwefelsäure beschränkt sich daher wesentlich darauf, den Stickstoff seiner Auxochrom-Funktion zu entkleiden (ähnlich wie bei der Salzbildung des Anilins). Es erfolgt also eine Farbschwächung ohne Kompensation durch Halochromie.

Zusammenfassend möchten wir — vorbehältlich weiterer Studien — für die echten Indigofarbstoffe die Nebenvaleanzformel II als optisch plausibelste, chemisch der Claaszschen Formel ebenbürtige ansprechen. Der Unterschied beider Formeln scheint uns für die rein chemische Betrachtung übrigens kein besonders grundsätzlicher, denn für beide ist ja eine Valenzbeziehung der Carbonyl- und Imido- (bezw. Schwefel- usw.) Gruppe wesentlich charakteristisch.

Experimentelles.

Die Aufnahmen erfolgten mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen, wie bereits früher beschrieben. Als Lichtquelle diente ein Eisenbogen, überdies wurden Kontrollversuche mit Kohlelicht und einem Zeiß-Apparat durchgeführt.

Indigo wurde zur Reinigung aus Anilin, Thioindigo aus Nitrobenzol sorgfältig umkrvstallisiert.

Die schwefelsauren Lösungen beider Stoffe verändern sich mit der Zeit, diejenige des Indigos wird allmählich blau unter Bildung von Sulfosäuren¹⁾. Die Zinnchlorid-Additionsprodukte der Indigos erwiesen sich als allzu unlöslich für unsere Zwecke.

Zur Schätzung der numerischen Werte der Indigo-Absorption sei bemerkt, daß der maximale molare Extinktionskoeffizient von Indigo blau $\text{km} = \frac{\text{K. Liter}}{\text{Mol}} \text{ ca. } 20000$ beträgt. (Die entsprechende Größe für Triphenylmethan-Farbstoffe ist 6—8 mal so groß.)

¹⁾ Die Angabe von Friedländer (B. 39, 1063 [1906]), wonach sich Thioindigo in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst, konnten wir nicht bestätigen.

Die Lage des Absorptionsmaximums der Indigos wechselt mit dem Medium und dem Dispersitätsgrad. Unsere Messungen ergaben für Indigo in Anilin 6330 (Svedberg: Chloroformlösung 6000, Krüß und Öconomides 6048¹⁾). Der Verlauf der Absorptionskurve in Anilin stimmt mit demjenigen der Svedberg'schen Extinktionskurve für Chloroformlösung gut überein. Die frühere Angabe von Krüß und Öconomides¹⁾ 6051 für Schwefelsäurelösung ist sicher unrichtig.

Für Dithioindigo finden wir in Übereinstimmung mit Friedländer²⁾ 5470 Schwingungseinheiten für das Absorptionsmaximum.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

130. J. Lifschitz: Über den Sättigungszustand von Chromophoren.

Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Kauffmann⁴⁾.

(Eingegangen am 12. Mai 1917.)

Im Hinblick auf eine wertvolle Arbeit von H. Ley³⁾ über die Chromophor-Eigenschaften der Äthylenbindung hat H. Kauffmann⁴⁾ im Aprilheft der Berichte vor einer Überschätzung des Begriffes der Ungesättigtheit für die Farbenchemie gewarnt. Zwischen dem ungesättigten Charakter und der Farbtiefe bestehe nämlich im allgemeinen kein Parallelismus.

Da sich Kauffmann hierbei auf meine Formulierung der Chromophortheorie⁵⁾ beruft, in der ein solcher Parallelismus behauptet sein soll, und anschließend eine Kritik gibt, die einer mißverständlichen Auffassung meiner Darlegungen entspringt und zu einer solchen führen dürfte, bin ich genötigt, mich zu seinen Ausführungen kurz zu äußern.

I. Zwischen der Farbtiefe eines Stoffes und der Ungesättigtheit irgend eines beliebigen seiner Chromophore besteht tatsächlich im allgemeinen gar keine Beziehung, dies ist auch nie von mir behauptet oder ausgesprochen worden.

Ein Atom oder eine Atomgruppe wirken chromophor, wenn sie koordinativ oder wenigstens absolut ungesättigt sind. Die entsprechenden Banden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der betreffende Chromophor ist.

Das Absorptionsspektrum einer Verbindung entsteht aber durch Überlagerung einer ganzen Reihe von Banden und Bandenserien der

¹⁾ B. 16, 2051 [1883].

²⁾ B. 41, 777 [1908].

³⁾ B. 50, 243 [1917].

⁴⁾ B. 50, 630 [1917].

⁵⁾ Ztschr. für wissenschaftl. Photogr. 16, 101.