

68. Die Absorptionsspektren der allereinfachsten „Farbstoffe“

von G. Schwarzenbach, K. Lutz und E. Felder,

(17. III. 44.)

Die Erkenntnis des Resonanzzustandes (des Zwischenzustandes der Mesomerie) hat den Gedanken nahegelegt, dass nicht ein einzelnes Elektron, sondern eine ganze Gruppe solcher die Farbe mehratomiger Moleküle bedinge¹⁾). Allerdings sind wir noch weit von einer Theorie entfernt, welche die Lage und Intensität der Absorptionsbanden organischer Farbstoffe aus physikalischen Daten zu berechnen gestattete²⁾). Man kann aber das grosse Tatsachenmaterial der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe nun neuartig, und wie wir glauben zweckmässiger ordnen. Auch hier ist *G. N. Lewis* mit einer Pionierarbeit vorangegangen³⁾). Wie die Regeln einer derartig neuen empirischen Farbtheorie lauten könnten, ist dann auch von einem von uns angegeben worden⁴⁾). Kurz darauf hat man von dritter Seite ganz ähnliche Gedanken geäussert⁵⁾.

Die für die Lichtabsorption verantwortliche Gruppe von Elektronen setzt sich aus den π -Elektronen der zueinander konjugierten Doppelbindungen zusammen. Dazu gesellen sich oft die einsamen Elektronenpaare von N-, O-, S- und Halogen-Atomen, die als Mittel- oder Endglieder der Atomkette mit den konjugierten Doppelbindungen fungieren oder seitlich an dieser haften. Sind zwei Doppelbindungen oder Doppelbindungssysteme durch ein oder mehrere gesättigte C-Atome voneinander getrennt, so bilden sie zwei voneinander unabhängige chromophore Systeme⁶⁾.

Von ungesättigten Verbindungen⁷⁾ mit einer derart zusammengehörenden Gruppe von Elektronen lassen sich stets eine grössere Zahl mesomerer Grenzformeln schreiben. Diejenigen unter ihnen — es sind stets nur wenige — in welchen sämtliche Atome ein Elektronenoktett besitzen und einsame Elektronenpaare nur an N, O, S und Halogen auftreten, möchten wir als Normalformeln bezeichnen. Die andern Grenzformeln — es ist die weitaus grössere Zahl — entsprechen

¹⁾ *C. R. Bury*, Am. Soc. **57**, 2115 (1935); *B. Eistert*, Angew. Ch. **49**, 33 (1936). „Konstitution und Farbe“, Habilitationsschrift, Heidelberg 1942.

²⁾ Über diesbezügliche Versuche s. *A. Sklar*, J. chem. Physics **5**, 669 (1937); *Th. Förster*, Z. physikal. Ch. [B] **41**, 287 (1938); Z. El. Ch. **45**, 548, 566 (1939); **47**, 52 (1941); *A. Henrici*, Z. physikal. Ch. [B] **47**, 93 (1940).

³⁾ *G. N. Lewis* und *M. Calvin*, Chem. Rev. **25**, 273 (1939).

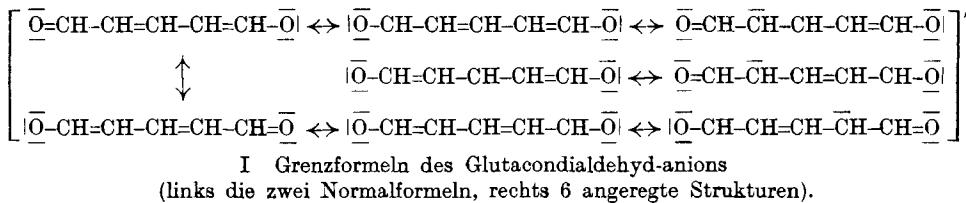
⁴⁾ *G. Schwarzenbach*, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

⁵⁾ *L. G. S. Brooker* und Mitarbeiter, Am. Soc. **63**, 3193, 3203, 3214 (1941).

⁶⁾ *M. Pestemer*, Z. El. Ch. **47**, 20 (1941); **49**, 361 (1943).

⁷⁾ Wir möchten dabei Radikale und aromatische Kohlenwasserstoffe von der Be- trachtung ausschliessen. Für letztere s. *E. Clar*, Die Chemie **56**, 293 (1943).

angeregten Zuständen, indem sie z. B. C-Atome mit Elektronenlücken (Carbenium C⁺) und solche mit einsamen Elektronenpaaren (Carbeniat C⁻) aufweisen. Die Normalformeln entsprechen hingegen den energieärmsten Strukturen und sind am mesomeren Zwischenzustand am meisten anteilig.



Wir glauben nun, dass es zweckmässig ist, die Farbstoffe nach der Zahl ihrer gleichberechtigten Normalformeln einzuteilen, so dass wir die Zusammenstellung der Tabelle I erhalten. Zwischen den in dieser angeführten Grenztypen gibt es alle möglichen Übergänge. Bei den typischen Cyaninen sind die beiden Normalzustände a und b energetisch vollkommen gleichwertig. Lassen wir nun b gegenüber a langsam energiereicher werden, so werden wir langsam zum Polyentyp kommen, sobald b als stark angeregte Grenzstruktur zu betrachten sein wird.

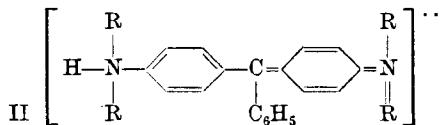
Tabelle I.

Zahl der gleichberechtigten Grenzformeln	Typ
1 (a)	Polyen-Typ
2 $[\text{X}=(\text{a})-\text{X} \leftrightarrow \text{X}-(\text{b})=\text{X}]$	Cyanin-Typ
3 $\left[\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \\ \text{a} \leftrightarrow \text{b} \leftrightarrow \text{c} \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \end{array} \right]$	Fuchsin- und Auramin-Typ

A. Farbstoffe vom Polyen-Typ.

Die Verbindungen des Polyentyps besitzen nur eine einzige, bestimmte Normalformel. Sie sind also durch eine bestimmte Struktur angenähert richtig wiederzugeben. Zu ihnen gehören die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, vor allem die Polyene und Carotinoide. Sie können auch Oxo-, Hydroxyl-, Amino- und andere Gruppen tragen, aber stets in einer solchen Anordnung, dass keine neuen Normalgrenzstrukturen möglich werden. Wir zählen zum Polyentyp auch das Fuchson und das Fuchsonimid, oder etwa das Anlagerungsprodukt von Säure an Malachitgrün mit dem Kation der Formel II.

Auch bei den Polyen-artigen gibt es also Ionen und Salze, so dass der Unterschied zwischen den Farbstoffen des Polyentyps und denjenigen des Cyanintyps nicht einfach als derjenige zwischen salzartigen und nichtsalzartigen Farbstoffen gedeutet werden kann¹⁾.



Die Verbindungen mit nur einer einzigen Normalformel sind nie besonders tief gefärbt. Sie absorbieren im nahen Ultraviolett, sind gelb oder orange. Die Zahl der Doppelbindungen muss schon sehr gross sein, wenn eine rote oder blaue Farbe resultieren soll.

Bei den Diphenylpolyenen sind die Absorptionsspektren eingehend untersucht worden²⁾. Dabei fand man, dass eine Gerade resultiert, wenn man die Lage des Maximums der langwelligsten Bande λ_p als Funktion der Quadratwurzel der Zahl der zueinander konjugierten Doppelbindungen n aufträgt. Somit gilt folgende Gleichung:

$$\lambda_p = k'_p \cdot \sqrt{n} + k''_p \quad (1)$$

B. Farbstoffe vom Cyanin-Typ.

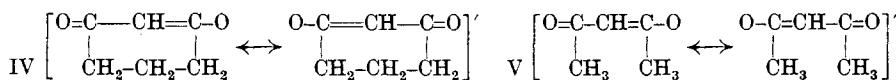
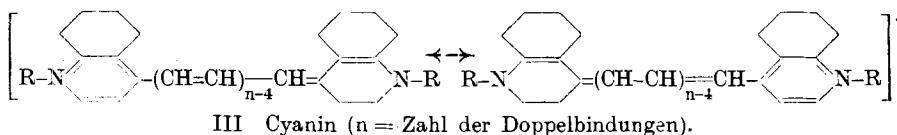
Erst bei den Substanzen mit zwei und mehr als zwei Normalgrenzstrukturen haben wir eigentliche Farbstoffe vor uns. Die Extinktionskoeffizienten sind hier viel höher als bei den Polyen-artigen und es braucht nur wenige Doppelbindungen, um die vorderste Absorptionsbande nach Grün, Rot oder Ultrarot zu schieben. Die Lichtabsorption bei den Cyaninen von der Struktur III ist besonders ein-

¹⁾ Wir halten es für wichtig festzustellen, dass die elektrische Ladung einer Partikel ebensowenig wie die elektrische Polarität der Bindungen etwas zu tun hat mit der Lichtabsorption. Man kann ja Sulfongruppen in die Farbstoffmolekel einführen oder positiv geladene Trialkylammoniumgruppen und damit den Ladungszustand verändern, ohne das absorptive Verhalten wesentlich zu beeinflussen. Deshalb halten wir es nicht für glücklich, das chromophore Verhalten von Gruppen mit positivierend, negativierend oder polarisierbar zu bezeichnen. Mit diesen Worten will man nämlich meistens andere als elektrische Gegensätzlichkeiten zum Ausdruck bringen. Prof. Wizinger z. B. bezeichnet als positivierend eine elektronenliefernde Gruppe (besser eine solche mit einsamen Elektronenpaaren, welche anteilig werden können) und mit negativierend eine elektronensaugende Gruppe (besser eine solche mit aufrichtbaren Doppelbindungen). Wenn er als polarisierbares System eine Kette mit konjugierten Doppelbindungen meint, so bedeutet seine Regel, eine Farbstoffmolekel bestehe aus positivierender und negativierender Gruppe an den Enden eines polarisierbaren Systems, die Forderung von zwei Normalgrenzformeln, die wir hier Farbstoffe vom Cyanin-Typ nennen. Unsere Farbregeln sind nur eine neue Form für Erkenntnisse, die von verschiedener Seite und zu verschiedenen Zeiten geäussert wurden. Wir glauben, dass diese neue Form klarer als die bisherigen ist und eben deshalb neue Perspektiven eröffnet.

²⁾ K. W. Hausser, R. Kuhn und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. [B] 29, 363, 371, 378, 384, 391 (1935).

gehend untersucht worden¹⁾, und man hat dabei gefunden, dass jede neu hinzukommende Doppelbindung die vorderste Absorptionsbande um nahezu den immer gleichbleibenden Betrag von 800 Å nach längeren Wellen verschiebt. Hier herrscht also Proportionalität zwischen der Lage der vordersten Bande λ_c und der Zahl der Doppelbindungen n selbst, im Gegensatz zu \sqrt{n} bei den Polyenen:

$$\lambda_c = k'_c \cdot n + k''_c \quad (2)$$



Zum Cyanin-Typ gehören viele der bekanntesten Farbstoffe, z. B. alle Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Auxochromen wie Malachitgrün und Benzaurin. Bei all den bekannten Substanzen dieser Art gehört aber ein Teil der Konjugationskette einem aromatischen Ringsystem an. Wir haben uns deshalb um die Spektren der allereinfachsten Cyanin-artigen interessiert, bei welchen zwischen den Auxochromen N oder O nur eine einfache aliphatische Kette mit 1 bis 3 Doppelbindungen liegt.

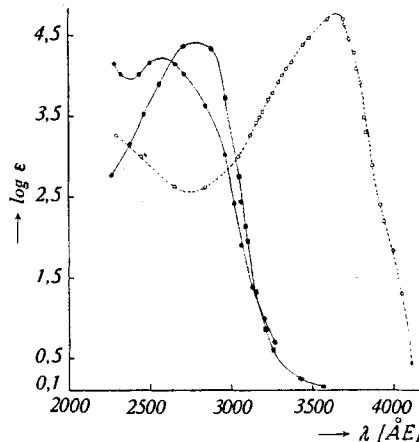


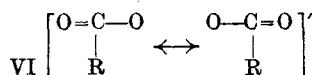
Fig. 1.

- Dihydro-resorcin bei $p_H = 9,2$.
- Dihydro-resorcin bei $p_H = 4,1$.
- △— $O=CH-CH=CH-CH=CH-ONa$.

¹⁾ N. J. Fischer und F. M. Hamer, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 154, 703 (1936); [A] 163, 138 (1937); L. G. S. Brooker, G. H. Keyes und L. A. Smith, Am. Soc. 59, 67, 74 (1937).

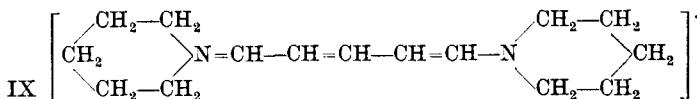
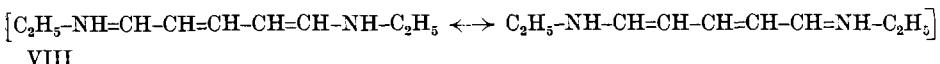
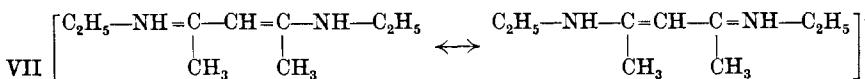
1. Die Fig. 1 zeigt das absorptive Verhalten von Glutacondialdehyd-anion (Formel I) und von Dihydro-resorcin. In alkalischer Lösung haben wir von letzterem das Anion mit der Konstitution IV vor uns. Es besitzt fast genau dasselbe Spektrum wie das Enolat des Acetylacetons¹⁾ ($\lambda_c = 2900 \text{ \AA}$, $\lg \epsilon = 4,33$), dem dasselbe absorbierende Elektronensystem eigen ist (Formel V). Der Ringschluss ist also hier ohne wesentlichen Einfluss auf die Lichtabsorption.

Der Übergang von diesen Anionen mit zwei Doppelbindungen zum Anion des Glutacondialdehyd-enolates, mit 3 Doppelbindungen in der Resonanzkette, hat, wie bei den Cyaninen, eine Verschiebung der scharfen vordersten Absorptionsbande um etwa 800 Å zur Folge. Nehmen wir umgekehrt eine $-\text{C}=\text{C}-$ Gruppe weg, so gelangen wir zum Carboxylation VI. Aus den Messungen von Ley und Arends²⁾ ist zu entnehmen, dass die langwelligste Absorptionsbande des Formations bei etwa 2000 Å liegt. Auch beim Übergang von diesem einfachsten Glied zum nächst höhern ist demnach die Gleichung (2) erfüllt, indem schon die erste neu hinzukommende Doppelbindung die Verschiebung von etwa 800 Å bewirkt.



Dass das Dihydro-resorcin selbst (bei $\text{p}_\text{H} = 4,1$) bei kürzern Wellen absorbiert als das Salz, ist verständlich, da dieses nur eine einzige Normalformel besitzt und somit dem Polyentyp nahekommt. Den hypsochromen Farbumschlag beobachtet man ja auch beim Ansäuern von Lösungen des Malachitgrüns, Benzaurins oder Glutacondialdehyd-enolates³⁾.

2. Die Fig. 2 enthält die Spektren der Salze mit den Kationen VII und VIII⁴⁾. Auch hier beträgt die Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang vom Äthylimid des Acetylacetons zu demjenigen des Glutacondialdehydes etwa 800 Å (genauer 817).



¹⁾ P. Grossmann, Z. physikal. Ch. **109**, 305, 341 (1924).

²⁾ H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. [B] **17**, 177 (1932).

³⁾ G. Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

⁴⁾ Herstellung und Eigenschaften s. G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1139 (1940).

Weiter enthält die Fig. 2 das Spektrum des Piperidin-glutacondialdehydderivates IX ([N, N'-Di-pentamethylen-1,7-diaza-heptatrien-(1,3,5)]-perchlorat¹⁾). Einer bekannten Regel entsprechend, wirkt auch hier die Dialkylaminogruppe bathochromer als eine Monoalkylaminogruppe.

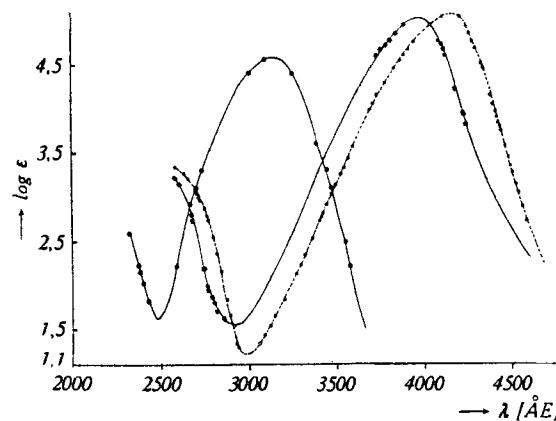
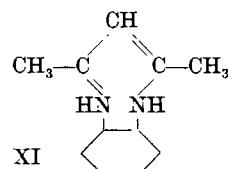
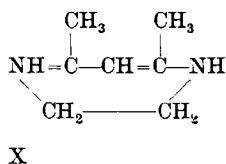


Fig. 2.
—●— Kation VII. —■— Kation VIII. ---△--- Kation IX.

3. In der Fig. 3 sind die Spektren zweier Substanzen wiedergegeben, bei welchen das Resonanzsystem der Formel VII einen Teil eines heterocyclischen Ringes bildet. Durch die Verbindung der beiden N-Atome der Resonanzkette durch eine Äthylengruppe (Formel X²) wird das Spektrum nur unwesentlich verändert. Es erscheint allerdings eine langwellige, aber sehr schwache Bande bei etwa 3900 Å. Vollkommen geändert wird hingegen die Lichtabsorption, wenn eine Phenylengruppe die Verbindung der beiden N-Atome bewerkstelligt (Formel XI³). Die Absorption reicht hier mit der vordersten Bande weit ins sichtbare Spektralgebiet hinein, so dass die Lösungen des Salzes blauviolett erscheinen. Es kann sich wohl nur um eine Beeinflussung des Elektronensystems der Polymethinkette durch dasjenige des Benzolkernes handeln, welche sich so unerwartet äussert.



¹⁾ Th. Zincke, A. 341, 378 (1905).

²⁾ Herstellung und Eigenschaften s. G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. 23, 1139 (1940).

³⁾ J. Thiele und G. Steimmig, B. 40, 955 (1907).

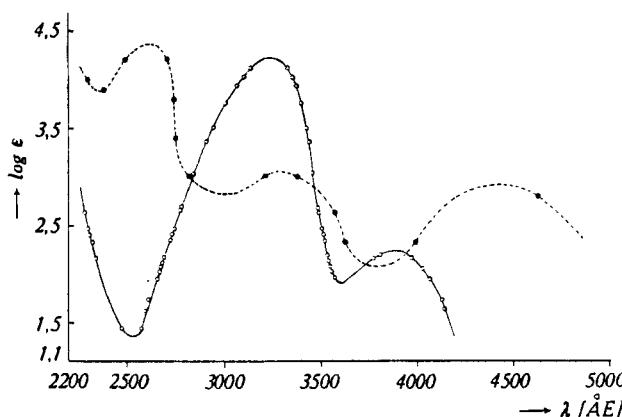


Fig. 3.

—○— Kation X. —●— Kation XI.

4. Die Fig. 4 enthält die Spektren der drei Dianile mit den Kationen XII, XIII und XIV¹), in welchen die Phenylaminogruppe als Auxochrom fungiert. Die Maxima der drei Verbindungen liegen hier 1300 Å auseinander. Wiederum erscheint die Gleichung (2) als erfüllt, wobei aber die Konstante k_e besonders gross ist. Derart äussert sich also hier der aus der Farbstoffchemie gut bekannte, besonders starke bathochrome Effekt der Phenylaminogruppe.

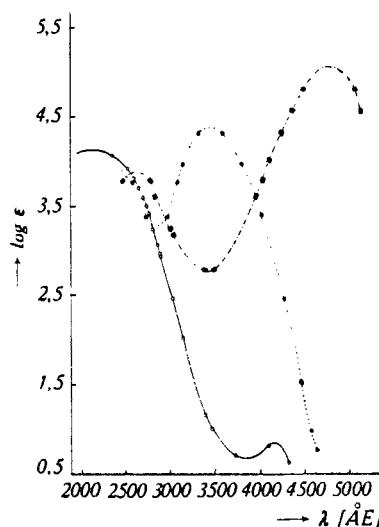
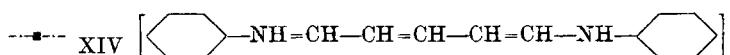
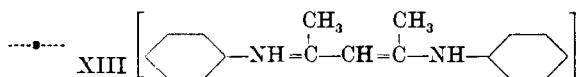
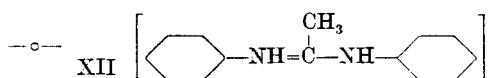


Fig. 4.



¹⁾ Herstellung und Eigenschaften s. G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1139 (1940).

C. Farbstoffe mit drei Normalgrenzformeln.

1. Die Fig. 5 enthält die Spektren zweier Anionen mit den drei Grenzformeln XV bzw. XVI in den Dinatriumsalzen des Diacetyl-acetons und der Filicinsäure. Während die Fuchsinfarbstoffe drei gleichwertige Normalformeln besitzen, sind hier, wie beim Auramin,

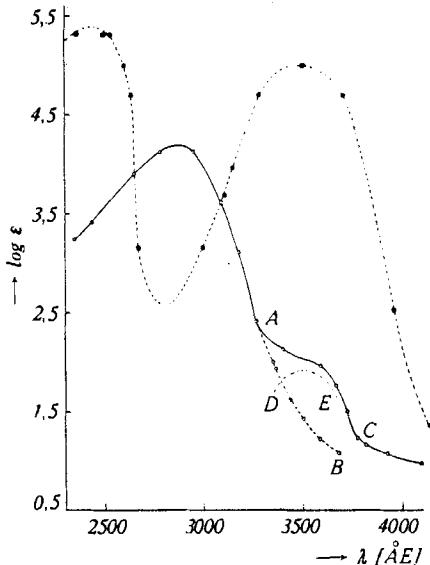
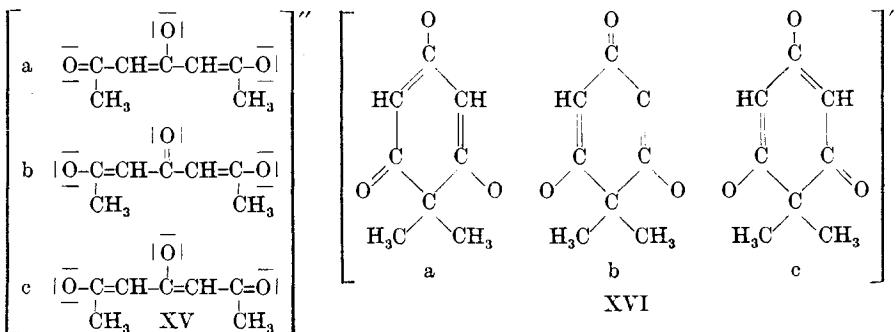


Fig. 5.

—○— Diacetyl-acetondinatriumsalz
in Wasser.
—●— Filicinsäure in 0,01-n. NaOH.

nur a und c identisch, während b davon abweicht. In b sind nur je zwei der Doppelbindungen zueinander konjugiert, so dass diese Formel denjenigen des Acetyl-aceton-enolates (V) bzw. Dihydro-resorcin-salzes (IV) gleicht. In den Grenz-formeln a und c haben wir dagegen drei zueinander konjugierte Doppelbindungen, und das mittelstän-dige O-Atom erscheint lediglich als Substituent am Enolation des Glut-aconodialdehydes (I) bzw. seines cyc-lischen Analogons. Dieser Bastard-natur ist es vielleicht zuzuschrei-ben, dass das Salz der Filicinsäure zwei Absorptionsmaxima aufweist, die den Resonanzsystemen mit zwei und drei konjugierten Doppelbindungen entsprechen könnten. Die Öffnung des Ringes beim Übergang zum Dienolat des Diace-

tyl-acetons hat eine überraschend grosse Änderung der Absorption zur Folge. Das längerwellige Maximum erscheint eben nur noch angedeutet, während das kürzerwellige nach längeren Wellen rückt und eine Erniedrigung und Verbreiterung erfährt. Wir möchten diese Erscheinung damit in Zusammenhang bringen, dass XV keine starre Partikel darstellt, was ein Überhandnehmen der Grenzform b aus statistischen Gründen bedingt.



2. Die letzte Fig. 6 zeigt das Spektrum des Anions vom Azapoly-methin XVII¹⁾. Bis auf das mittelständige N-Atom ist es ein höheres Homologe des Glutacondialdehyd-anions. Die Gleichung (2) erlaubt die Berechnung der Lage der vordersten Bande des Ions $[O=(CH)_{11}-O']$, da jede der drei hinzukommenden Doppelbindungen eine Verschiebung von 800 Å zur Folge hat, zu ca. 6000 Å. Der Ersatz der mittleren CH-Gruppe durch N wirkt also ziemlich stark hypsochrom, da durch diesen Ersatz die neue Grenzformel c möglich wird, in welcher die Molekel in zwei Resonanzketten von halber Länge geteilt erscheint.

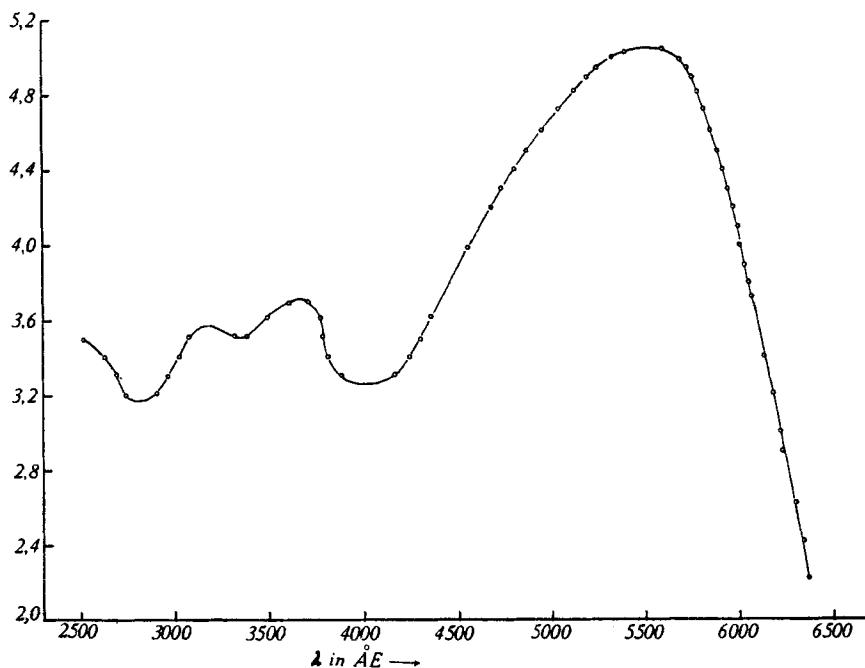
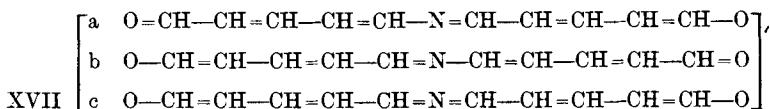


Fig. 6.



Den Herren Proff. P. Karrer und H. v. Halban möchten wir bestens für die Erlaubnis danken, Apparaturen ihrer Institute zu benützen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ G. Schwarzenbach und R. Weber, Helv. **25**, 1628 (1942).