

jedoch nicht zur Identifizierung ausreichte, haben wir den größten Teil als kristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazone vom Fp 196 °C (N: gef. 19,7 %, ber. 19,8 %; C: gef. 42,6 %, ber. 42,6 %; H: gef. 3,9 %, ber. 3,6 %) abgeschieden. Das Derivat löst sich mit rotbrauner Farbe in wässrigem Alkali. Ein anderer Teil des Destillates wurde in das in schönen farblosen Nadeln kristallisierende Silbersalz (Ag gef. 50,98; ber. 51,5) übergeführt. Das Natriumsalz der freien Ketosäure reagiert mit H_2O_2 unter kräftiger CO_2 -Entwicklung

(Holloman-Reaktion) und diese erweist sich so als α -Ketosäure. Schließlich gelang es durch Umaminierung mit Glycin durch Erhitzen der Baryt-alkalischen Lösung eindeutig α -Aminobuttersäure papierelektrophoretisch und papierchromatographisch zu erhalten, ein Produkt, das sich bekanntlich bei der alkalischen Threonin-Zersetzung über dasselbe α -Keto-Zwischenprodukt bildet¹). Damit ist die Natur des Bouillon-Aromas auch durch Isolierung des Geruchsstoffs erkannt. Eingegangen am 22. Juni 1955 [Z 209]

Versammlungsberichte

Kolloquium des Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

Probleme der Farben der Körper

Im Wintersemester 1954/55 wurde im Rahmen eines Kolloquiums das Problem der Farbe besprochen. Zunächst wurde die Farbe von organischen Substanzen behandelt. Bei ausgedehnteren konjugierten Doppelbindungsystens ist die langwelligste Absorption Übergängen zwischen Energienzuständen der π -Elektronen zuzuschreiben. Nach einem Näherungsverfahren, das die Gesamtheit der π -Elektronen als lineares Elektronengas wellenmechanisch behandelt, kann man über die Energienzustände der π -Elektronen, über die Lage der Absorptionsbanden, die Intensitäten und über die Polarisationsrichtungen gewisse allgemeine Aussagen in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution machen. Die Gegenüberstellung mit experimentellen Beobachtungen zeigt, daß an Polyacenen und ähnlichen Molekülen eine Deutung der Bandenstruktur und eine Zuordnung einzelner Maxima zu bestimmten Übergängen trotz weitgehender Überdeckung der Banden möglich ist.

Die Farbe anorganischer Stoffe kann einmal durch Kationen mit großem elektrischen Feld (hohe Ladung und kleiner Radius) hervorgerufen werden. Im gleichen Sinne wirkt die Polarisierbarkeit des Anions (Vertiefung der Farbe, d. h. die Verschiebung des Absorptionspektrums der Halogenide in der Reihenfolge F, Cl, Br, I nach längeren Wellen). Außerdem sind die Verbindungen, an denen Übergangselemente (mit nicht aufgefüllten inneren Elektronenschalen) beteiligt sind, meist farbig. Bei manchen Stoffen ist die Darstellungsart wesentlich. So ist Eisen(III)-oxyd, das man durch vorsichtiges Erhitzen von Eisen(III)-sulfat erhält, rot (Pompejanisch rot), während das Eisen(III)-oxyd normalerweise rotbraun-grau ist.

Beim Einbau und Anbau von Ionen in Gläser an und in die Raumgruppen der SiO_4 -Tetraeder unterscheidet man Netzwerkbildner (-former) und Netzwerkveränderer (-modifizier). Farbgläser mit gleichem Gehalt an ein und demselben Farboxyd bei verschiedener Grundglaszusammensetzung besitzen verschiedene spektrale Absorptionen. Technisch macht man hier von in weitem Umfang Gebrauch. Die die einzelne spektrale Absorption bewirkenden innermolekularen Schwingungszustände sind von der Gesamtstruktur der Moleköl abhängig.

Die Farbgläser mit Seltenen Erden sind zwar in den Farbeigenschaften auch abhängig von der Grundglaszusammensetzung, diese Einwirkung ist jedoch geringer als bei den Ionen der Ordnungszahlen 22–29, 42 und 74. Die Blauverschiebung der Absorptionsbanden des Nd und Pr im Glas gegenüber dem Kristallzustand der reinen Verbindung dieser Elemente, ist nur gering und beträgt etwa 5 bis 10 μm .

Eine besondere Gruppe bilden die Anlaufgläser, wie Gelb- und Rotgläser. Solche Gläser, z. B. die ältesten bekannt als Silberkupferrubine, sowie die heute technisch bevorzugten CdS-Gelbgläser und CdS/Se-Rotgläser erhalten ihre Farbe im allgemeinen durch nachträgliche Wärmebehandlung. Man ist heute verfahrenstechnisch in der Lage, bei den CdS–CdS/Se-Gläsern die Absorptionskante zum kurzwelligen Gebiet innerhalb des Bereiches von 400 bis 620 μm wahlweise zu verschieben.

Für die Farbe von Atom- oder Ionenkristallen ist die Breite der verbotenen Zone entscheidend. Sie läßt sich in einigen wenigen Fällen aus Atomdaten berechnen; in anderen Fällen können halbempirische Regeln über ihre Breite in Abhängigkeit von der Stellung der Atome im Periodensystem angegeben werden. Bei Elementkristallen wird die verbotene Zone schmäler, wenn man in der gleichen Spalte des Periodensystems von oben nach unten fortschreitet. Die Absorptionskante verschiebt sich dabei nach längeren Wellen. Vergleicht man Kristalle vom gleichen Gittertyp, bei denen die homöopolare Bindung allmählich in heteropolare übergeht, so verschiebt sich mit zunehmender Heteropolarität die Absorption nach kürzeren Wellen. Diese und andere Regeln wie z. B. die, daß die Absorptionskante bei Temperaturerhöhung bei vielen Kristallen nach längeren Wellen rückt, lassen sich wellen-

mechanisch qualitativ verstehen. Eine gleiche Verschiebung kann durch Gitteraufweitung bei Bildung von Mischkristallen auftreten.

Sind in einem Kristall freibewegliche Ladungsträger vorhanden, so tragen diese mit zur Absorption bei. Nach Drude und Zener ist diese Absorption proportional der Elektronenkonzentration und dem Quadrat der Wellenlänge. Bei Halbleitern genügend hoher Elektronenkonzentration rückt diese Absorption vom Ultraroten her bis ins Sichtbare und gibt bei weiterer Erhöhung metallischen Glanz. Die Lage von Grundgitterabsorptionskante und Konzentration der Elektronen im Leitungsband zusammen bestimmen die Farbe und den Glanz der Kristalle. [VB 691]

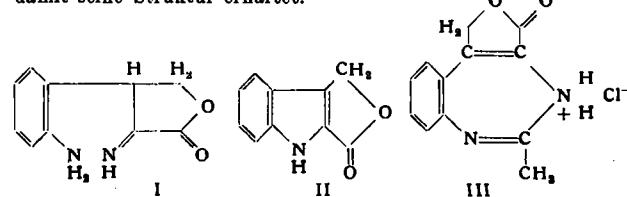
Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 8. Mai 1955

H. PLIENINGER, Heidelberg: *Synthesen in der Indolreihe*.

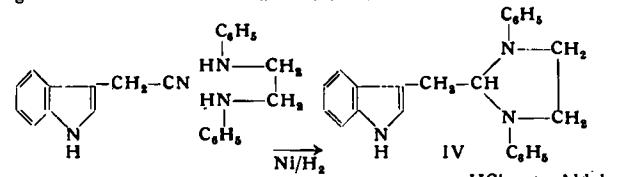
Vortr. gab einen Überblick über neue Ergebnisse, die das Indolgebiet berühren.

1. Ein schon früher aufgefundenes¹), vermutliches Zwischenprodukt der Fischerischen Indolsynthese (I) wurde zum Lacton der 3-Oxymethylindol-carbonsäure-2- (II) weiterkondensiert und damit seine Struktur erhärtet.



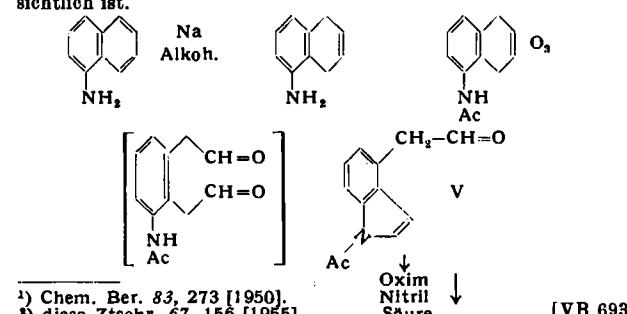
2. Ein aus dem Acetyl-derivat von I durch Salzsäure gebildeter roter Farbstoff wurde als neuartiger heterocyclischer Siebenring (III) erkannt.

3. Die kürzlich hier²) erwähnte Synthese von Aldehyd-Semicarbazonen aus Nitrenen durch Hydrierung in Gegenwart von Semicarbazid wurde weiter auf unges. Nitrene wie Δ -3-Cyclohexenyl-acetonitril und Ölsäurenitril ausgedehnt. Indol-3-acetaldehyd wurde auf einfache Weise über das Tetrahydroimidazolderivat IV gewonnen, das bei der Hydrierung des Indol-3-acetonitrils bei Gegenwart von Dianilinoäthan entsteht.



4. 5,6-Dimethoxyindol entsteht bei der katalytischen Hydrierung des 3,4-Dimethoxy-6-(nitro- oder amino-)-benzylcyanids in guter Ausbeute.

5. Es wurde eine einfache Synthese für N-Acetyl-indol-4-acetaldehyd (V) und daraus Indol-4-acetonitril und Indol-4-essigsäure gefunden, deren Verlauf aus dem folgenden Formelschema ersichtlich ist.



¹) Chem. Ber. 83, 273 [1950].

²) diese Ztschr. 67, 156 [1955].

[VB 693]