

281. Jean Piccard: Über Farben zweiter Ordnung. (Zugleich Antwort an Hrn. Havas.)

[Aus d. Research Laboratory of Organic Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., U. S. A., No. 7]
(Eingegangen am 19. Mai 1926.)

Das 1-Aminophenyl-naphthophenazoniumchlorid wurde von Kehrman und Cordone beschrieben. Es ist ein gelblich-grüner Farbstoff. Der Ersatz des Benzol-Kernes durch den Naphthalin-Kern hatte also eine Farbverschiebung von grünlich-blau nach gelblich-grün hervorgerufen¹⁾. E. Havas²⁾ hat durch spektroskopischen Vergleich der beiden Farbstoffe ihre Zusammengehörigkeit bestätigt, woran ja niemand zweifeln konnte. Hr. Havas nennt nun den Farbstoff „gemäß der Auffassung von Piccard ein sekundäres Gelb“.

Demgegenüber halte ich an der von mir gegebenen Definition fest³⁾: „Die Farbe einer chemischen Verbindung ist „Absorptionsfarbe zweiter Ordnung“ zu nennen, wenn die Verbindung einer homologen Reihe farbiger Verbindungen angehört, deren vorhergehende Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben“. Danach sind also nur solche Farbstoffe Farben zweiter Ordnung zu nennen, welche weniger grünstichig, mit anderen Worten: rotstichiger, sind als die ersten gelben Verbindungen, z. B. Pikrinsäure. Gelblich-grüne Verbindungen sind längst in großer Zahl bekannt, z. B. *p*-Nitroso-dimethylanilin. Das sind eben die tieffarbigsten Verbindungen, welche noch Farben erster Ordnung sind.

Die von Hrn. Havas beschriebene Erscheinung hat also mit meinen Arbeiten gar nichts zu tun, und der von ihm bei dieser Gelegenheit neu-gewählte Namen „sekundäres Gelb“ ist weder besser noch schlechter als mein „Gelb zweiter Ordnung“. Es ist aber zum Glück nicht Usus, daß jeder Forscher, der an einer bereits bestehenden Theorie mitzuarbeiten wünscht, ihr gleich einen neuen Namen gibt. Völlig unmotiviert ist aber der ganze Abschnitt, der beginnt mit: „Daraus folgt aber keineswegs, wie Piccard annimmt, daß dies immer so sein muß und also nach Analogie mit den Interferenz-Erscheinungen, wenn ein Streifen das sichtbare Gebiet im Rot verläßt, sofort ein neuer Streifen im Violett auftreten muß...“. Demgegenüber stelle ich fest, daß ich ausdrücklich geschrieben habe: „Theoretisch wäre auch der Fall denkbar, daß die erste Bande jenseits des Rot verschwindet, ehe eine neue Bande im Violett erschienen ist. Man hätte dann eine Farblosigkeit zweiter Ordnung.“

¹⁾ B. 46, 2977 [1913].

²⁾ B. 47, 994 [1914].

³⁾ B. 46, 1884 [1913].

Nun zur Verallgemeinerung der Theorie: Hr. Havas hält den Fall für „wohl vermutlich verhältnismäßig selten“, daß einem Absorptionsmaximum, das im Infrarot verschwindet, ein zweites Maximum mit etwa doppelter Schwingungszahl folgen werde. Diese Ansicht kann Hr. Havas durch keine einzige Tatsache stützen: Es ist bei Farbstoffen auch nicht ein Fall bekannt, wo ein Absorptionsstreifen im Rot verschwindet, ohne daß neue Streifen im Violett auftreten. Farblosigkeit zweiter Ordnung gibt es nicht und — jetzt, aber erst jetzt, mache ich eine Hypothese — wird es auch nicht geben. Hin-gegen sind solche Fälle massenhaft bekannt, wo dem ersten Band oder der ersten Gruppe von Bändern ein neues Maximum folgt. Das kann man schon bei allen grünen Farbstoffen beobachten. Die analoge Erscheinung ist in der Akustik als Gesetz der harmonischen Obertöne längst bekannt.

Aus diesem Grunde nehme ich an, daß das von mir aufgefundenene *meri*-Tetraphenyl-diphenochinon-diämoniums-salz nicht das einzige Gelb zweiter Ordnung bleiben werde, sondern, daß, wenn das Spektrum nicht durch einen zu komplizierten Bau des Moleküls verwischt wird, dem Grün stets ein Gelb zweiter Ordnung folgen werde. Man kann noch weiter gehen und nach dem Gelb ein Orange erwarten und dann ein Rot usw.

Diesem Gedankengange folgend, haben Piccard und Karasch⁴⁾ *p*-Nitroso-triphenylamin dargestellt, dessen wäßrig-alkoholische Lösung⁵⁾ ein etwas gelbstichiges Rot zweiter Ordnung ist. Piccard und F. de Montmollin⁶⁾ haben das rote *meri*-chinoides Salz aus Dibiphenyl-diphenylbenzidin dargestellt, und Piccard und Bretagne beschreiben das violettstichige rote *meri*-chinoides Salz aus Tetrabiphenyl-benzidin⁷⁾.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch vor einer zu weitgehenden Anwendung meiner Theorie der Absorptionsfarben zweiter Ordnung warnen: Solange man nicht über die Kenntnis des infraroten Spektrums verfügt, sind nur diejenigen Farben als zweiter Ordnung zu bezeichnen, welche einer homologen Reihe angehören, die von Grün direkt zu Gelb führt, wenn solche Änderungen im Molekül vorgenommen werden, welche in der betreffenden Farbstoff-Familie erwiesenermaßen eine Farbvertiefung zur Folge haben. Die Triamino-triphenylmethan-Farbstoffe sind also nicht — obwohl sie rot sind, während die entsprechenden Diamino-Derivate violett sind — Farben zweiter Ordnung zu nennen, da es ja gar nicht bewiesen ist, daß bei den Triphenylmethan-Farbstoffen eine dritte Aminogruppe farbvertiefend wirkt. Wir stehen einfach vor der Tatsache, daß hier die halbchinoiden Verbindungen tieffarbiger sind als die entsprechenden drittel-chinoiden. Meiner Ansicht nach geht Georgievics in dieser Beziehung zu weit, und ich würde es bedauern, wenn die von mir beobachteten Tatsachen und die gegebene Definition, welche frei von jeder Hypothese ist, in den Lehrbüchern zu einer Verwirrung der Theorie führen würden.

Inzwischen haben die spektroskopischen Untersuchungsmethoden für Infrarot bedeutende Fortschritte gemacht, und dank dem sehr freundlichen Entgegenkommen von Hrn. Prof. Victor Henri, Zürich, der mir die Benutzung seines Laboratoriums und seiner Apparate gestattete, war es mir möglich, auch das infrarote Spektrum meiner Farbstoffe zweiter Ordnung zu untersuchen. Diese Beobachtungen decken sich vollkommen

⁴⁾ Am. 40, 1074 [1918].

⁵⁾ vergl. F. Straus und A. Zeime, B. 46, 2267 [1913].

⁶⁾ Helv. 6, 1011 [1923].

⁷⁾ Helv. 7, 789 [1924].

mit meiner Hypothese: Jenes Absorptionsmaximum, das wir an der Grenze des sichtbaren Rots haben verschwinden sehen, befindet sich tatsächlich im Infrarot⁶⁾.

Man kann also auf spektroskopischem Wege die Zugehörigkeit eines gelben Farbstoffes zu einer vielleicht unbekanntem Familie feststellen, deren Glieder die gewöhnliche Reihenfolge der Farben chemischer Farbstoffe bereits durchlaufen haben, und man kann darauf eine neue Definition der Farbstoffe zweiter Ordnung gründen, welche sich mit der ursprünglichen decken muß: Die Farbe einer chemischen Verbindung ist Absorptionsfarbe zweiter Ordnung zu nennen, wenn deren Spektrum eine starke Absorption im Infrarot an der Grenze des sichtbaren Spektrums (also bei $\lambda = 0.8 \mu$ bis 1μ) aufweist. — Die Versuche haben ferner gezeigt, daß auch nach dieser Definition weder Fuchsin noch Auramin zu den Farbstoffen zweiter Ordnung gehören.

Darstellung von *p*-Nitroso-triphenylamin.

Die Darstellung eines so einfachen Homologen des wichtigen *p*-Nitrosodimethylanilins ist jedenfalls vom chemischen Standpunkte aus von Interesse. Auch bin ich, wie aus der Literatur zu ersehen ist, nicht der erste, der versucht hat, die Verbindung zu isolieren. Da ich seit jener Publikation die Darstellung bedeutend verbessern konnte, so sei es mir gestattet, meine neue Vorschrift hier anzugeben:

20 g Triphenylamin werden in 170 g heißem, absol. Alkohol gelöst und rasch gekühlt. Die so erhaltene Suspension wird mit 300 ccm gesättigter absolut-alkohol. Salzsäure versetzt und auf -5° gekühlt. Nun wird Amylnitrit vorsichtig zugegeben und kräftig geschüttelt. Das Ende der Operation wird durch die übliche Jodkalium-Stärke-Reaktion einer mit Wasser verdünnten Probe bestimmt. Man läßt 2 Stdn. bei -20° stehen und gießt — unbekümmert um eine etwaige Ausscheidung von *p*-Nitroso-triphenylamin-Chlorhydrat — in viel Wasser. Die ausgefällte Base, welche stets auch *p*-Nitro-triphenylamin enthält, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, in absol. Äther gelöst und durch Chlorwasserstoffgas gefällt. (Wie man sieht, ist *p*-Nitroso-triphenylamin im Gegensatz zu Triphenylamin und zu *p*-Nitro-triphenylamin basisch, und zwar etwa ebenso stark wie Diphenylamin). Das Chlorhydrat kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden (1 g aus 30 ccm). Durch 2-stdg. Behandeln mit kaltem Wasser erhält man wieder die Base, die man aus 30 Teilen Methylalkohol umkrystallisiert: Lange, braune Nadeln. Pulverfarbe orange. Schmp. 120.5° (korr.).

Die Verbindung läßt sich auch ohne Anwendung von Amylnitrit darstellen. Man erhält aber dann, d. h. bei Verwendung von Natriumnitrit, hauptsächlich die Nitroverbindung. Für Konstitutionsbeweis und Analyse siehe l. c. unsere erste Mitteilung.

262. Richard Kuhn und Georg Ernst von Grundherr: Die Konstitution der Melezitose und Turanose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

In Palästina und Arabien, in Persien, Turkestan und anderen Ländern des Orients tritt als wesentlicher Bestandteil verschiedener Manna-Arten¹⁾, die der Araber als „terenjabin“ oder „turjanbin“ bezeichnet, ein eigentüm-

⁶⁾ Hierüber wird demnächst im Am. Soc. berichtet werden.

¹⁾ Insbesondere der Manna von *Alhagi maurorum* bzw. *camelorum*.