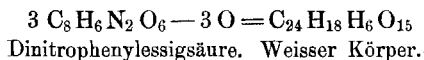


450. V. v. Richter: Ueber eine neue chromogene
Atomgruppierung.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Beider Darstellung von Dinitrophenylacetessigsäureester, $C_6H_3(NO_2)_2$.
 $CH < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$, durch Einwirkung von *o-p*-Dinitrobrombenzol, C_6H_3
 $(NO_2)_2Br$, auf Natriumacetessigsäureester erhielt ich als Nebenproduct
eine Verbindung, welche in heissem Alkohol fast unlöslich, bei 153 bis
154° schmilzt und in bemerkenswerther Weise die Eigenschaft besitzt,
sich in Natron- und Kalilauge mit intensiv dunkelblauer Farbe zu
lösen. Wiederholt hatte ich bei analogen Nitroverbindungen durch
Alkalien blaue und violette Färbungen wahrgenommen; im gegebenen
Falle, bei der reichlichen Entstehung der sehr beständigen Substanz,
lag die Aussicht vor, die Ursache der Blaufärbung und die sie be-
dingende Atomgruppierung zu ermitteln.

Eine nähere Durchsicht der Litteratur ergab, dass der fragliche
Körper schon im Laboratorium von Wislicenus dargestellt und von
Heckmann als das »weisse krystallinische Product« beschrieben
worden ist¹⁾. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 150.5°, con-
statirte seine Blaufärbung durch Alkalien und ermittelte für ihn die
einfachste atomistische Formel $C_8H_6N_2O_3$. Für die in metallglänzen-
den Schuppen sich abscheidende, in Wasser und Alkohol mit dunkel-
blauer Farbe lösliche Kaliumverbindung der Substanz stellt Heck-
mann die Formel $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ auf; dem entsprechend nimmt er
für die freie weisse Substanz die verdreifachte empirische Formel als
Molecularformel an: $3 C_8H_6N_2O_3 = C_{24}H_{18}N_6O_{15}$. Er meint, die Sub-
stanz entstehe »aus drei Molekülen Dinitrophenylacetessigester wahr-
scheinlich dadurch, dass dieselben zunächst in drei Moleküle Dinitro-
phenyllessigsäure übergeführt und letzteren durch die Einwirkung der
alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit je 1 Atom Sauerstoff entzogen
wurde«²⁾:



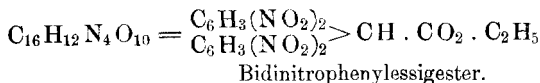
Diese scheinbar verwickelten Beziehungen, nach welchen die Blau-
färbung einem Körper von sehr complicirter Constitution zukommen
würde, entwirren sich in einfacher Weise.

Es erwies sich, das der fragliche Körper einfach den Aethylester

1) Ann. Chem. Pharm. 220, 137.

2) Ibid. 139.

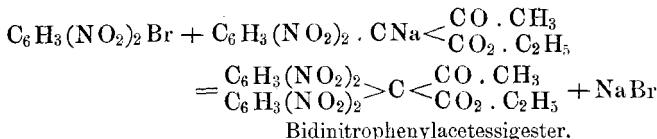
der Bidinitrophenylessigsäure darstellt, welchem die verdoppelte empirische Formel $C_8H_6N_2O_5$ (s. o.) zukommt:



Durch Ersetzung des Wasserstoffes der CH-Gruppe durch Alkalimetalle, bei der Einwirkung von Aetzkalken, deriviren die mit intensiv blauer Farbe in Wasser und Alkohol löslichen Alkaliverbindungen.

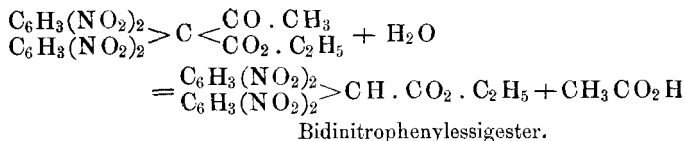
Es ergibt sich das aus folgenden Beziehungen:

Bei der Darstellung des fraglichen Körpers wurde zunächst bemerkt, dass derselbe bei Anwendung von überschüssigem Dinitrobenzol in reichlicherer Menge gebildet wird. Ich versuchte daher seine Darstellung durch nochmalige Einwirkung von Dinitrobenzol auf die Natriumverbindung des zunächst gebildeten Dinitrophenylacetessigsäureesters (bei 94^0 schmelzend), gemäss der Gleichung



In der That wird nach dieser Reaction der Körper in sehr reichlicher Menge (gegen $\frac{2}{3}$ der theoretischen) gebildet, so dass derselbe am besten auf diese Weise gewonnen wird. Dieser Synthese entsprechend, konnte der Körper als Bidinitrophenylacetessigester angesprochen werden, mit der molecularen Formel $C_{18}H_{14}N_4O_{11}$, welche einen der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ ($= 2 \cdot C_8H_6N_2O_5$) sehr nahen Procentgehalt besitzt.

Es erwies sich indessen, dass dem Körper die von Heckmann aufgestellte empirische Formel $C_8H_6N_2O_5$, oder richtiger die Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ zukommt. Eine Erklärung hierfür ergab sich in der Annahme, dass durch Abspaltung der Acetylgruppe der Bidinitrophenylessigsäureester gebildet worden ist, welcher die erforderliche Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ besitzt:



Eine solche Abspaltung der Acetylgruppe ist bei analogen Verbindungen schon mehrfach beobachtet worden. So wird nach Jones¹⁾ aus Diacetylessigsäureester $(C_2H_3O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Natrium-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 215.

äthylat wie auch durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Acetyl unter Bildung von Acetessigsäureester abgespalten. Ebenso wird nach Japp und Klingemann¹⁾ bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummethylacetessigester die Acetylgruppe verdrängt. Auch für die directe Bildung von Bidinitrophenylessigsäureester bei der Einwirkung von nur einem Molekül Dinitrobrombenzol (s. o.) finden sich mehrfach Analogien vor. So entstehen nach Lellmann²⁾ bei der Einwirkung von einem Molekül Para- oder Ortho-nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester fast ausschliesslich die entsprechenden Binitrobenzylmalonsäureester.

Dass im vorliegenden Falle ebenfalls eine Abspaltung oder Verdrängung der Acetylgruppe stattfindet, dass der fragliche Körper die ihm von mir zugeschriebene Constitution besitzt, wird zunächst dadurch erwiesen, dass derselbe, in ganz analoger Weise wie aus Acetessigsäureester, auch aus Malonsäureester erhalten werden kann, indem in diesem Falle eine Carboxylgruppe verdrängt wird.

Bildung des Körpers aus Malonsäureester.

Dieselbe erfolgt, ähnlich wie aus Acetessigsäureester, in geringer Menge schon direct bei der Einwirkung von nur einem Molekül Dinitrobrombenzol; besser bewirkt man die Bildung in zwei Phasen. Man lässt zunächst ein Molekül Dinitrobrombenzol auf Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung beim Erwärmen einwirken, bis die alkalische Reaction fast verschwunden. Nach dem Verdünnen mit Wasser gewinnt man ein Oel, aus welchem bei längerem Stehen eine krystallinische Masse sich abscheidet. Dieselbe besteht hauptsächlich aus Dinitrophenylmalonsäureester und enthält meist in geringer Menge auch den fraglichen, in Alkohol fast unlöslichen, in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Körper. Die grösste Menge des Dinitrophenylmalonsäureesters bleibt jedoch im rückständigen Oel, im unveränderten Malonsäureester gelöst. Sehr leicht und vollständig gelingt die Abscheidung des gebildeten Dinitrophenylmalonsäureesters in folgender Weise: Das als Oel abgeschiedene Reactionsproduct wird direct mit überschüssiger, concentrirter Natronlauge zusammen gerieben; es gesteht dann zu einer schwarzbraunen krümligen Masse — der Natriumverbindung des Dinitrophenylmalonsäureesters, während der unveränderte Malonsäureester verseift wird. Diese Natriumverbindung ist in nicht zu sehr verdünnten Aetzalkalien unlöslich und kann auf Glaswolle abgesaugt werden. Sie löst sich in Wasser mit intensiv rothbrauner Farbe, unter Rücklassung des bei der Reaction unverändert gebliebenen Dinitrobrombenzols. Aus der filtrirten Lösung der Natriumverbindung wird

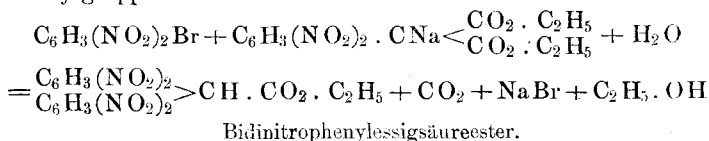
¹⁾ Diese Berichte XX, 2942.

²⁾ Diese Berichte XX, 434.

durch Säuren (auch Kohlensäure) der Ester in fast reinem Zustande ausgefällt.

Der Dinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, der, soviel bekannt, bisher noch nicht beschrieben worden ist, ist in warmem Alkohol oder Aether sehr leicht löslich und krystallisirt in dicken, schwach gelblichen Prismen, die bei 51° schmelzen. Die von H. stud. Drossbach ausgeführte Elementaranalyse bestätigte die aus der Synthese und den Umsetzungen des Körpers erschlossene Zusammensetzung. Der Ester löst sich in verdünnten Alkalien mit intensiv rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Eine nähere Untersuchung dieses Esters und seiner Derivate soll später erfolgen.

Durch nochmalige Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf die Natriumverbindung des Dinitrophenylmalonsäureesters beim Erwärmen in alkoholischer Lösung entsteht, in ganz ähnlicher Weise und in nahezu gleicher Menge wie aus Dinitrophenylacetessigester, derselbe blaufärbende Körper, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether leicht aus dem Reactionsproduct abgeschieden werden kann. Derselbe kann beiden Synthesen gemäss nur den Bi-dinitrophenylessigsäureester darstellen und entsteht in letzterem Falle durch Abspaltung einer Carboxylgruppe des Malonsäureesters:



Ein weiterer Beweis für diese Constitution soll durch die Synthese des Körpers aus Dinitrophenylessigsäureester $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und aus Bi-dinitrophenylmethan $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH_2$ erbracht werden. Zunächst ergibt sich ein solcher aus der Zusammensetzung des Natriumsalzes.

Nach Heckmann hat die Kaliumverbindung des Körpers die Formel $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ (s. o.), welche 11.07 pCt. Kalium verlangt, während die Kaliumverbindung des Bidinitrophenylessigesters, von der Formel $C_{16}H_{11}KN_4O_{10}$, 8.5 pCt. Kalium enthalten sollte. Es kommt jedoch hierbei in Betracht, dass das Kaliumsalz Heckmann's seiner Darstellung nach etwas freies Kali enthalten konnte. Ferner kann möglicher Weise ein basisches Kaliumsalz vorliegen, ähnlich wie auch das Benzolazonitroaethan $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$ nach V. Meyer¹⁾ nur basische Salze mit zwei Aequivalenten der Metalle bildet.

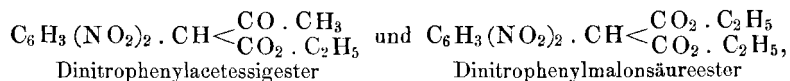
Bei der Genauigkeit der factischen Angaben Heckmann's und der geringen Differenz in der Zusammensetzung konnte von einer er-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1076.

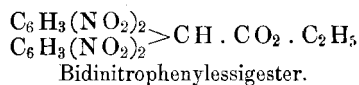
neuten Untersuchung der Kaliumverbindung kein entscheidendes Resultat erwartet werden; wohl aber ergab sich ein solches aus der Natriumverbindung. Man gewinnt dieselbe leicht in gut charakterisierter Form, wenn man zu der filtrirten wässerigen, dunkelblauen Lösung Natronlauge hinzufügt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit das auch in verdünnter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz in metallglänzenden, goldschimmernden Blättchen ab, die auf dem Filter rasch abgesaugt und im Exsiccator getrocknet, dasselbe Aussehen zeigen. Das Salz ist sehr hygroskopisch und absorbiert auch rasch Kohlensäure; beim Erhitzen verpufft es gegen 80°, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Zur Analyse wurde es daher in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft. Zwei Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung ergaben so 6.5 resp. 5.6 pCt. Natrium. Da das Salz seiner Darstellung nach etwas freies Natron enthalten muss, so stehen diese Zahlen wohl in genügender Uebereinstimmung mit der Formel $C_{16}H_{11}Na.N_4O_{10}$, welche 5.2 pCt. Natrium verlangt.

Es sei hier nochmals auf das bemerkenswerthe Verhalten der Alkaliverbindungen hingewiesen. Die intensiv dunkelblaue wässerige oder alkoholische Lösung derselben entfärbt sich rasch an der Luft, indem durch die Kohlensäure der Luft das Salz zerlegt und die freie Substanz unverändert abgeschieden wird. Tränkt man Fliesspapier mit der blauen Lösung, so entfärbt es sich rasch, namentlich beim Aufblasen, und ist nach dem Austrocknen völlig farblos. Durch kohlen-saure Alkalien wird ein solches Papier nicht verändert, durch Aetzalkalien aber intensiv blau gefärbt und kann zur Erkennung von Aetzalkalien neben kohlen-sauren Alkalien dienen. Seine Anwendbarkeit in der Alkalimetrie soll durch weitere Versuche ermittelt werden.

Aus dem Dargelegten ergibt sich, dass die chromogene Natur der besprochenen Verbindungen auf der Ersetzbarkeit des Carbinwasserstoffes (der Gruppen CH_2 und CH) durch Metalle und der Bindung des Kohlenstoffatoms an *o-p*-Dinitrophenylgruppen beruht. Durch Eintritt von nur einer Dinitrophenylgruppe entstehen Körper, welche braunrothe Salze bilden, wie



während durch Bindung von zwei Dinitrophenylgruppen an das Kohlenstoffatom blaue Salze gebende Chromogene gebildet werden, wie



Der Einfluss der Acetyl- und Carboxylgruppe scheint nur in der Erhöhung der Acidität des Carbinwasserstoffes zu bestehen.

Wenn diese Voraussetzungen richtig sind, so müssen analog constituirte Substanzen ebenfalls blau gefärbte Alkaliverbindungen bilden. Ich habe das zunächst an dem leicht darstellbaren Bi-dinitrophenylmethan $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CH}_2$ constatirt. Dasselbe wird, wie vorausgesetzt, durch alkoholische Alkalilösungen intensiv dunkelblau gefärbt; es entstehen hierbei offenbar Salze wie $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{CHNa}$, welche indessen wegen der wenig aciden Natur des betreffenden Carbinwasserstoffes wenig beständig sind. Aus der filtrirten dunkelblauen Lösung der Alkalisalze wird durch Säuren das Bidinitrophenylmethan unverändert abgeschieden.

Die aufgeführten chromogenen Verbindungen können zu der Gruppe der Nitrofarbstoffe gerechnet werden, es wird aber durch dieselben zum ersten Male constatirt, dass Nitroverbindungen, ohne eine spezifische geschlossene, chromophore Gruppe zu enthalten, durch Ersetzung von Carbinwasserstoff blau gefärbte Salze zu bilden vermögen.

Aus den dargelegten Grundlagen erschliessen sich nach verschiedenen Richtungen Arbeitsgebiete, deren Erforschung im hiesigen Universitätslaboratorium schon in Angriff genommen worden ist, und über welche demnächst Weiteres berichtet werden soll.

Breslau, Juli.

451. V. v. Richter: Ueber chromogene Carbine. Constitution der Rosanilinsalze.

(Eingegangen am 26. Juli.)

In der vorstehenden Mittheilung habe ich es als wahrscheinlich hingestellt, dass der aus Acetessigsäureester wie auch aus Malonsäureester durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol entstehende Körper den Bidinitrophenylessigsäureester darstellt, und dass seine dunkelblau gefärbten Alkaliverbindungen durch Ersetzung von Carbinwasserstoff (der CH-Gruppe) durch Alkalimetalle gebildet werden. Den definitiven Beweis hierfür kann ich jetzt durch die Synthese des Körpers aus *op*-Dinitrophenylessigsäureester durch Einwirkung von *op*-Dinitrobrombenzol auf seine Natriumverbindung erbringen — gemäss der Gleichung:

