

### 337. R. Hirsch: Ueber die Constitution der Nitrophenole und Nitraniline.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 26. Januar 1903;  
eingegangen am 25. Mai.)

In diesen Berichten (35, 2874 [1902]) habe ich das eigenthümliche Verhalten beschrieben, welches die wässrige und alkoholische Lösung von Phenolphthaleinnatrium beim Erwärmen zeigt. Es blieb dahingestellt, ob die auffallenden Farbenveränderungen in dem Uebergang des Phtaleins in die Chinonform ihren Grund hätten, oder in anderer Weise zu Stande kämen.

Ich habe mich seitdem überzeugt, dass ähnliche Erscheinungen bei einer grossen Reihe von Farbstoffen eintreten; einen Hinweis auf den Grund derselben konnte möglicherweise die Untersuchung solcher Farbstoffe geben, bei denen ein Uebergang in die Chinonform ausgeschlossen war. Zu den Untersuchungen wählte ich das *o*- und *p*-Nitrophenolnatrium.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über Nitrokresole habe ich zuerst (diese Ber. 18, 1512 [1885]) auf den Unterschied in der Färbung der Salze der *o*- und der *p*-nitrierten Phenole hingewiesen. Später hat Armstrong (diese Berichte 25, 753 [1892]) mit dem Hinweis darauf, dass auch die freien Nitrophenole Farbenunterschiede aufweisen, es als wahrscheinlich bezeichnet, dass die Verschiedenheit auf Constitutionsunterschieden beruhe, und dass bei dem Uebergang in Metallderivate in beiden Fällen die Chinonform anzunehmen sei. Die Thatsache, dass die Unterschiede der Färbungen zwischen den Salzen der Nitrophenole sehr viel grösser ist, als zwischen den freien Nitrophenolen, hat Armstrong nicht berücksichtigt.

Je ein Gramm *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenolnatrium wurden in 2500 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung des *m*-Nitrophenols ändert sich beim Erhitzen nicht wesentlich; die anderen beiden Lösungen dagegen färben sich intensiv. Beim Erkalten geht die Färbung wieder zurück, aber nicht dem Rückgange der Temperatur entsprechend, sondern ausserordentlich viel langsamer. Noch nach Tagen ist die erhitzt gewesene Lösung stärker gefärbt als die ursprüngliche. Die Erscheinung ist von der Concentration der Lösungen unabhängig, ist aber bei der von mir gewählten am markantesten. Einen gewissen Einfluss hat die Concentration nur insofern, als sowohl Farbe wie auch Nuance der Lösungen sich mit der Concentration ändern. In 10000 Theilen Wasser gelöst, sind *o*- und *p*-Nitrophenolnatrium kaum von einander zu unterscheiden, während der Unterschied in einer Lösung 1:1000 recht auffallend ist.

Die elektrolytische Dissociation kann zur Erklärung der Farbenveränderungen nicht herangezogen werden, da sonst diese abhängig

von der Temperatur sein, also sich sofort, nicht erst nach Tagen, ausgleichen müssten. Ich glaube annehmen zu sollen, dass die Aenderungen auf Aenderungen der Constitution beruhen, dass also *o*- und *p*-Nitrophenolnatrium in wässriger Lösung in zwei verschiedenen Formen existiren können.

Es lag nahe, Substanzen ähnlicher Constitution auf das gleiche Verhalten zu prüfen. Von dem *o*-nitrobenzoësauren Baryum ist es bekannt, dass es in gelben Tafeln krystallisirt, während die Salze der *p*-Nitrobenzoësäure weiss sind. Die Untersuchung zeigte jedoch, dass die gelbe Färbung des Salzes, die bei der Darstellung sogar ein Mittel zur Reindarstellung bietet, nur auf einer Verunreinigung beruht: das aus rein weisser *o*-Nitrobenzoësäure dargestellte Baryumsalz ist ebenso wie das Kalium- und Natrium-Salz rein weiss.

Dagegen wurden auffallende Erscheinungen beim *o*- und *p*-Nitrilanilin beobachtet, die beim *m*-Nitrilanilin ausbleiben. Werden beide Verbindungen in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis versetzt, so findet sofort ein Farbenumschlag statt. Die orangefarbene Lösung des *o*-Nitrilanilins geht in Blutroth, die gelbe Lösung des *p*-Nitrilanilins in Gelbbraun über. Da dieser Farbenumschlag augenblicklich und auch bei Anwendung ganz minimaler Mengen Alkalis in der Kälte eintritt, so ist die Annahme einer Reaction, die etwa zu Nitrophenolen oder zu Azoverbindungen führen möchte, ausgeschlossen. Dagegen scheint es, dass Salzbildung zwischen Nitrilanilin und Alkali stattfindet, was auch aus dem folgenden Versuche geschlossen werden könnte: Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Nitrilanilin in Alkohol wird mit 1 pCt. Nitrilanilin versetzt, dieses durch Erwärmen gelöst, die Lösung getheilt und ein Theil mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt. Das überschüssige Nitrilanilin krystallisirt im ersten Falle aus, während es im zweiten Falle gelöst bleibt. Wird übrigens das zugesetzte Alkali durch Essigsäure neutralisirt, wobei die ursprüngliche Farbe wieder auftritt, und das Nitrilanilin durch Wasserzusatz wieder abgeschieden, so ist es mir nicht gelungen, durch fractionirte Krystallisation und Bestimmung des Schmelzpunktes irgendwelche Veränderungen nachzuweisen.

Da die geschilderten Erscheinungen sowohl bei *m*-Nitrophenol wie auch bei *m*-Nitrilanilin ausbleiben oder ganz undeutlich sind, so ist ein Uebergang in die chinoïde Form, durch welchen die Nitrilaniline zur Salzbildung befähigt sein würden, wahrscheinlich.