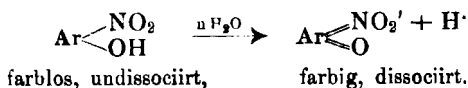


160. A. Hantzsch und H. Gorke: Ueber chinoide *aci*-Nitrophenoläther.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Der bei den Untersuchungen über Pseudosäuren ausgesprochene Satz¹⁾: »Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige, feste Alkalisalze erzeugt, so ist sie eine Pseudosäure«, ist zwar für zahlreiche Verbindungen (z. B. für Violursäure, Aethylnitrosäure, Nitroform, Dinitroäthan u. a. physiko-chemisch nachgewiesen, aber noch niemals rein chemisch bewiesen worden. Dieser Beweis würde durch den Nachweis geliefert werden, dass aus einer derartigen Wasserstoffverbindung zwei Reihen scharf gesonderter, isomerer Aether oder Ester, nämlich eine farblose und eine farbige Reihe, hervorgehen. Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es endlich auch gelungen, bei einer Gruppe der zahlreichen Wasserstoffverbindungen, von denen sich farbige Salze ableiten, diese Erscheinung nachzuweisen, nämlich bei den Nitrophenolen. Dieselben erweisen sich also zunächst dadurch, dass sie zwei structurentschiedenere Ester liefern, als echte tautomere Verbindungen. Sodann ist aber der Umstand, dass der eine, neu entdeckte Ester intensiv farbig ist, von besonderer Bedeutung für die Auffassung der freien tautomeren Wasserstoffverbindungen, aber auch ganz allgemein für die Theorie der Farbstoffe.

Die Nitrophenole haben sich bisher nur undeutlich und indirect als Pseudosäuren zu erkennen gegeben; nämlich dadurch, dass einige derselben hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit in Gemischen von Wasser und Alkohol dasselbe eigenartige Verhalten zeigen, wie unzweifelhaft die Pseudosäuren²⁾; ebenso konnte nur deductiv, d. i. auf Grund des oben an die Spitze gestellten Satzes geschlossen werden, dass die Nitrophenole im speciellen Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie seien, dass also die echten, farblosen Nitrophenole sich bei der Ionisation zugleich (partiell) zu den chinoïden, farbigen, viel stärker sauren *aci* Nitrophenolen isomerisiren, d. i. sich in deren Ionen umwandeln:



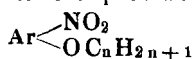
Diese Auffassung, die bisher vielleicht wegen Mangels eines exacten Beweises bisweilen unbeachtet geblieben ist, ist also jetzt durch die Existenz der zwei Reihen von Nitrophenoläthern einwandfrei bewiesen; denn in den beiden isomeren Aethern sind die beiden Typen

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 32, 578 [1899].

²⁾ Hantzsch u. Voegelen, diese Berichte 35, 1001 [1902].

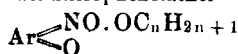
des echten Nitrophenols (der Pseudosäure) und des stärker sauren *aci*-Nitrophenols als reelle, gesonderte chemische Individuen fixirt.

Echter Nitrophenoläther



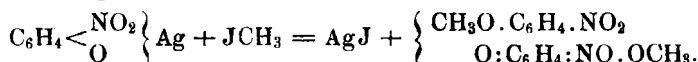
Benzolderivate, farblos

aci-Nitrophenoläther



Chinoderivate, farbig.

Die Bildung der *aci*-Nitrophenoläther vollzieht sich wie die fast aller isomeren Ester, nämlich durch Alkylierung der Nitrophenole, jedoch ausschliesslich in Form ihrer Silbersalze. Hierbei entstehen also ausser den längst bekannten, farblosen Nitroanisolen und Nitrophenonetolen unter gewissen, allerdings sehr subtilen Bedingungen auch die neuen, farbigen Isomeren:



Veranlassung zur erneuten Untersuchung dieser unzählige Male ausgeführten Reaction gab die dem aufmerksamen Beobachter kaum entgehende Thatsache, dass die bei dieser Alkylierung primär auftretenden Producte häufig gelb, manchmal sogar roth erscheinen, obgleich die bekannten echten Nitrophenoläther kaum, oder richtiger, wie gezeigt werden wird, in reinem Zustande garnicht farbig sind. Die Vermuthung, dass diese Farbe auf die Anwesenheit der chinoïden *aci*-Ester hinweise, hat sich bestätigt. Freilich entstehen diese farbigen Ester gegenüber den Hauptproducten, den farblosen Nitrophenolestern, nur in minimaler Menge, oder (was vielleicht richtiger ausgedrückt ist) sie können nur in minimaler Menge isolirt und von den isomeren farblosen Estern überhaupt nicht vollkommen getrennt werden. Die Ursache hiervon liegt erstens darin, dass sich die *aci*-Ester unter allen Umständen, auch in indifferenten Lösungsmitteln und bei tiefer Temperatur, spontan mehr oder minder schnell in die echten Ester umlagern; zweitens darin, dass sie durch activere Flüssigkeiten, selbst durch Wasser und Alkohol, rasch verseift werden, und drittens darin, dass sie viel schlechter krystallisiren als die echten Nitrophenoläther. Die hierin liegende, ausserordentliche Schwierigkeit, derartig labile Verbindungen zu fassen, lässt es auch erklärlich erscheinen, dass sie zwar mit grosser Mühe frei von allen anderen Verunreinigungen, aber niemals, oder wenigstens so lange nicht frei von ihren Isomeren, den echten Nitrophenoläthern, erhalten werden können als man nicht dauernd bei sehr tiefen Temperaturen zu arbeiten vermag.

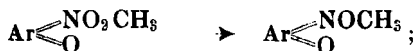
Eigenschaften. Die *aci*-Nitrophenoläther sind als chinoïde Verbindungen von intensiv rother Farbe, im Gegensatz zu den echten Nitrophenoläthern, die trotz mancher anderer Literaturangaben in reinem Zustande vollständig farblos sind. Ihr Schmelzpunkt liegt mindestens

20° niedriger als der ihrer Isomeren. Sie sind ferner als die labileren Formen leichter löslich in allen Medien als die echten Nitrophenoläther. Bei dem beständigsten *aci-o*-Nitrophenoläther tritt dies besonders gegenüber Wasser hervor, von dem der echte Aether so gut wie gar nicht, der *aci*-Aether aber mit rother Farbe gelöst wird. Bei den andern Aethern geht die Verseifung durch Wasser so rasch vor sich, dass sich die Löslichkeit nicht feststellen lässt. Die Beständigkeit aller *aci*-Aether ist sehr gering, theils wegen ihrer Umwandlungstendenz in die echten Aether, theils wegen der Leichtigkeit ihrer Verseifung zu den Nitrophenolen. So ist z. B. der feste *aci*-Trinitrophenoläther nach einigen Wochen auch bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit und Lösungsmittel vollständig in den echten Aether übergegangen. In indifferenten Lösungsmitteln geht die Umwandlung, wie zu erwarten, noch viel rascher vor sich. Salzsäuregas beschleunigt sie so sehr, dass man nur einige Blasen des trocknen Gases in die tiefrothen Lösungen der *aci*-Aether in indifferenten Medien einzuleiten braucht, um sie sehr rasch zu entfärben; die Lösungen enthalten dann die echten Nitrophenoläther und sehr geringe Mengen freier Nitrophenole.

Die Verseifung der *aci*-Nitrophenoläther erfolgt, besonders im Vergleich zu der geringen Verseifungsgeschwindigkeit der echten Aether, ausserordentlich rasch und zwar, wie zu erwarten, um so schneller, je stärker das betreffende Nitrophenol oder richtiger *aci*-Nitrophenol ist. Sie ist also relativ am kleinsten beim *o*-Nitroderivat und am grössten beim Trinitroderivat. So wird letzteres schon durch Wasser sehr rasch in Pikrinsäure verwandelt. Aber auch der gegen Wasser beständigere *o*-Aether wird nicht nur durch Natron, sondern auch durch Sodalösung fast momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur verseift, während die echten Nitroanisole und selbst Trinitroanisole hierbei nur sehr langsam verändert werden — ein Unterschied, der gestattet, in einem Gemisch der beiden Isomeren die Menge der *aci*-Form durch Verseifung in Form des hierdurch entstandenen Nitrophenols annähernd genau zu bestimmen.

Auf die primäre Bildung und darauf folgende spontane Verseifung der *aci*-Aether ist wohl auch die von allen Beobachtern gemachte und bestätigte Thatsache zurückzuführen, dass aus Nitrophenoläther bei der Alkylierung in wasserhaltigen und auch alkoholischen Lösungen stets gewisse Mengen von freien Nitrophenolen entstehen, die unter diesen Umständen wohl nur als Verseifungsproducte der *aci*-Aether aufgefasst werden können. Ob überhaupt bei dieser Alkylierung die *aci*-Aether primär ausschliesslich entstehen, und sich erst secundär zu den echten Nitrophenoläthern isomerisiren, ist nicht unwahrscheinlich aber vorläufig noch nicht zu entscheiden.

Ähnlich der Salzsäure, wirken auch alle anderen, bisher untersuchten Stoffe entweder umlagernd oder verseifend. So gelang es z. B. auch nicht, die *aci*-Nitrophenoläther zu *aci*-Nitrosophenoläthern, d. i. zu Chinonoximestern durch Zinkstaub u. dergl. zu reduciren:



so konnte überhaupt niemals ein spezifisches Umwandelungsproduct der *aci*-Aether erhalten werden.

Die Constitution der *aci*-Aether im Sinne der ihnen bereits beigelegten Structurformeln ergibt sich demnach nur indirect, dennoch aber eindeutig. Denn da sie gleich ihren Isomeren als monomolekular erwiesen wurden, können sie bei der Leichtigkeit ihrer Verseifung zu Nitrophenolen und ihrer Umlagerung in echte Nitrophenoläther das Alkyl an gar keiner anderen Stelle, als am Sauerstoff der isomerisirten Nitrogruppe enthalten. Wegen ihrer Körperfarbe sind sie natürlich chinoid. Ob man ihnen die hier benutzte specielle Structurformel (1) oder die Formel (2) beilegt:

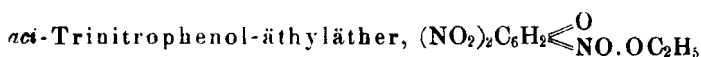


ist natürlich ebenso willkürlich und unentschieden, wie die Frage, ob man die Chinone als Diketone oder als Superoxyde zu formuliren hat. So ist die erstere Formel nur deshalb gewählt worden, weil sie der jetzt üblicheren Chinonformel entspricht.

Experimentelles. Zur Darstellung der *aci*-Nitrophenoläther müssen alle Stoffe in reinstem Zustande und alle Gefässe peinlichst trocken verwendet werden. Die aus reinsten Nitrophenolen bezw. der Lösung ihrer Alkalisalze frisch gefällten Silbersalze wurden deshalb mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und dann im Vacuum einige Wochen getrocknet, alle Lösungsmittel über Natrium entwässert und unmittelbar vor der Verwendung aus sehr sorgfältig getrockneten Gefässen über entwässertem Kupfervitriol frisch destillirt.

Die Silbersalze werden mit unverdünntem Jodmethyl oder auch mit dem fast ebenso gut wirkenden Bromäthyl in geringem Ueberschuss übergossen und erst bei 0°, sodann bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln digerirt. Es ist für die Ausbeute ziemlich gleichgültig, ob man bei 0° oder bei etwa 18° reagiren lässt, noch höhere Temperaturen sind aber zu vermeiden. Nach 1—2, höchstens 3 Tagen hat sich so gut wie sämtliches Silbersalz umgesetzt; wartet man noch länger, so geht die Ausbeute zurück, und nach etwa 2—4 Wochen ist die anfangs tiefrothe Masse durch fast totale Isomerisation zu echtem Nitrophenoläther nahezu völlig entfärbt. Man extrahirt deshalb die Masse

nach etwa 2 Tagen wiederholt mit kleinen Mengen von völlig absolutem Aether unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit, verdunstet das Filtrat möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure, sondert die meist an den Rändern der Schale befindlichen, undeutlich krystallinischen, rothen Massen von den weniger farbigen, gut krystallisirenden Antheilen am Boden und wiederholt mit den Ersteren das Verfahren etwa dreimal, jedoch jetzt zweckmässig unter Anwendung von Chloroform, da sich aus diesem Lösungsmittel die beiden Isomeren etwas schärfer absondern. Auch kann man aus der Chloroformlösung durch einige Tropfen Petroläther nach und nach erst den echten Aether zum grossen Theil fällen, während der *aci*-Aether fast vollständig in Lösung bleibt. Auf diese Weise erhält man als Rückstand ziemlich einheitlich aussehende rothe Massen; auch diese sind freilich noch nicht rein, sondern enthalten, wie am schärfsten beim *aci*-Trinitrophenoläther festgestellt werden konnte, noch mehrere Procente der echten Aether. Allein eine öftere Wiederholung des Verfahrens ist deshalb zwecklos, weil, wie schon oben erwähnt, die rothen Aether sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch in die farblosen umlagern. Deshalb würden diese Reinigungsmethoden nur bei sehr tiefer Temperatur annähernd nitroanisolfreie *aci*-Aether liefern. Die Ausbeuten sind auch in Folge dessen stets minimale, sie betragen nur etwa 1—1.5 pCt. der Theorie. Verhältnissmässig am besten charakterisirt und daher zuerst zu besprechen ist der



der auch echter Pikrinsäureester genannt werden kann, da man zweckmässig den Namen Pikrinsäure für die farbigen Abkömmlinge reservirt. Die echten Trinitrophenoläther könnten dann *pseudo*-Pikrinsäureester heissen.

Das aus reiner Pikrinsäure¹⁾ bereitete und gereinigte Silberpikrat²⁾ (ber. Ag 32.12, gef. Ag 32.21 und 32.09) lieferte nach dem obigen Verfahren durch trocknes Bromäthyl bei sehr oft wiederholten und auch variirten Versuchen nie mehr als höchstens 0.4 g *aci*-Trinitrophenetol aus 30 g Silbersalz, also 1.5 pCt. der Theorie. Diese Ausbeute wird noch sehr vermindert, wenn Spuren von Wasser oder Alkohol (der eventuell im Bromäthyl enthalten ist), nicht möglichst ausgeschlossen sind. Alsdann findet sich neben dem Hauptproducte (Trinitrophenetol) stets noch eine gewisse Menge Pikrinsäure, jedenfalls als Verseifungsproduct des *aci*-Aethers.

¹⁾ Rothmund und Drucker, Zeitschr. für phys. Chem. 46, 831

²⁾ Müller und Stenhouse, Ann. d. Chem. 141, 80.

Die sehr gut stimmende Analyse des möglichst gereinigten rothen Esters beweist, dass er ausser der constanten Begleitung durch sein eigenes Isomerisationsproduct keine fremden Beimengungen, also namentlich auch keine Pikrinsäure, enthält. Bei der sehr langsam auszuführenden Verbrennung wurden drei blanke Kupferspiralen vorgelegt.

$C_8H_7N_3O_7$. Ber. C 37.34, H 2.72, N 16.38.
Gef. » 37.30, » 2.85, » 16.42.

Trotzdem enthält ein solcher Aether noch etwa 10 pCt. Trinitrophenetol, wie später gezeigt werden wird. Ihn hiervon völlig zu befreien, war deshalb unmöglich, weil er sich während der Reinigungsoperationen immer wieder spontan zu Trinitrophenetol isomerisirt.

Die Molekulargewichtsbestimmung, bei welcher der begleitende echte Aether natürlich auch ohne Einfluss ist, zeigt, dass der *aci*-Aether sicher monomolekular, also dem farblosen Aether isomer ist. Da die in Glasröhrchen befindlichen Aether von dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam gelöst wurden, geschah die Bestimmung nach der Siedemethode in Chloroform-Lösung:

	Substanz	d	gef. M.-G.	ber.
In je 18.1 g $CHCl_3$	0.1032 g	0.076 ¹	263	
	0.1976 g	0.147 ⁰	266	257
	0.2882 g	0.215 ⁰	265	
	Substanz	d	gef. M.-G.	ber.
In je 25 g $CHCl_3$	0.0821 g	0.045 ⁰	253	
	0.1818 g	0.098 ⁰	256	257
	0.2705 g	0.144 ⁰	261	

aci-Trinitrophenoläthyläther bildet nur undeutlich krystallinische Massen, sodass sich seine Krystallform nicht angeben lässt: auch der Schmelzpunkt des Aethers ist (natürlich wegen der Unreinheit) unscharf, er liegt zwischen 50–52°, also fast 30° niedriger als der des Trinitrophenetols (Schmp. 79°). In Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform ist der *aci*-Aether ziemlich leicht, in Ligroin nur schwer löslich, wird aber von allen Lösungsmitteln leichter aufgenommen als Trinitrophenetol. Gleich den rothen Lösungen werden auch die tiefrothen Krystalle spontan isomerisirt, obgleich dieser Vorgang im festen Zustande langsamer verläuft als im gelösten. So zeigte das dunkelrothe *aci*-Trinitrophenetol im Exsiccator nach etwa 14 Tagen einzelne helle Stellen; nach etwa 2 Monaten war es vollständig in schwach gelbliches Trinitrophenetol übergegangen, dem nur Spuren von Pikrinsäure beigemischt waren. Die Lösungen des *aci*-Aethers in absolutem Aether und in Chloroform werden in etwa 3–4 Wochen, die in Benzol etwas langsamer entfärbt, wobei überall ausschliesslich Tri-

nitrophenetol und nur Spuren von freiem Trinitrophenol (in Folge der Unmöglichkeit, das Wasser völlig auszuschliessen) nachzuweisen waren.

Auch wird der *aci*-Aether schon in absolut-alkoholischer Lösung nicht nur isomerisirt, sondern auch erheblich verseift; derartige Rückstände enthielten zufolge der Titration stark wechselnde Mengen (von 5—20 pCt.) Pikrinsäure, jedenfalls, weil schon Spuren von Wasser die Verseifung gegenüber der Isomerisation sehr begünstigen. Thatsächlich hält sich auch der *aci*-Aether in einem besonders sorgfältig entwässerten, absoluten Alkohol besser als in gewöhnlichem, absolutem Alkohol. Durch wässrigen Alkohol und reines Wasser wird *aci*-Trinitrophenoläther fast total und momentan verseift; so wird die tiefrothe, ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser in wenigen Secunden gelb und in eine Pikrinsäurelösung verwandelt, während Trinitrophenetol unter diesen Bedingungen garnicht und auch durch Alkalien nur langsam angegriffen wird.

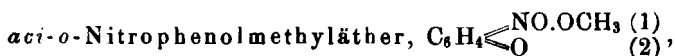
Auf dieses Verhalten lässt sich eine Bestimmung des in dem möglichst reinen *aci*-Aether immer noch vorhandenen echten Aethers gründen. Von gleichen Gewichtsmengen der rothen Substanz wurde die eine durch Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig, also auch das Trinitrophenetol zu Pikrinsäure, verseift und letztere nach dem Abdunsten als Acridinpicrat nach Anschütz¹⁾ bestimmt, wobei 97 pCt. gefunden wurden und die fehlenden 3 pCt. wohl grösstentheils in dem zur Fällung verwandten Benzol zurückgeblieben waren. Die andere Menge wurde in ätherischer Lösung mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung so lange geschüttelt, bis sich letztere nicht mehr gelb färbte. Hierdurch wurde also der *aci*-Aether völlig, der echte Aether kaum verseift und die so erhaltene Pikrinsäuremenge ebenfalls nach der obigen Methode bestimmt. Hieraus ergaben sich in dem reinsten *aci*-Aether noch rund 12 pCt. Pikrinsäure. Da jedoch während der Verseifung des *aci*-Aethers durch Bicarbonat auch dessen Isomerisation zu Trinitrophenetol fortschreitet, wird dieser »reinste« *aci*-Aether keinesfalls mehr, sondern eher weniger als 12 pCt., also rund etwa 10 pCt. echten Aether beigemischt enthalten.

Die Umlagerung des *aci*-Aethers in Trinitrophenetol wird in indifferenten Lösung durch Salzsäuregas ausserordentlich beschleunigt; denn die tiefrothe Aether oder Chloroform-Lösung wird hierbei sofort heller und nach etwa 3 Minuten völlig farblos. Aehnlich, nur langsamer wirkt Zinkstaub; die beim Schütteln rasch entfärbte Lösung enthielt alsdann im wesentlichen nur Trinitrophenetol. Auch Ammoniak entfärbt solche Lösungen fast momentan und erzeugt nach Zusatz von etwas Wasser eine Fällung von Ammoniumpicrat.

¹⁾ Diese Berichte 17, 439 [1884].

aci-Trinitrophenolmethyläther entsteht wie der Aethyläther aus Silberpikrat und Jodmethyl, aber nicht in besserer Ausbeute; da er sich vom isomeren Trinitroanisol ausserdem noch schwieriger trennen lässt, wurde auf seine genauere Untersuchung verzichtet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 40—42°, also mehr als 20° tiefer als der des echten Trinitroanisols (Schmp. 64°).

Erheblich beständiger, aber dafür auch erheblich schwerer zu isoliren ist:



da er gleich dem isomeren *o*-Nitroanisol bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Zu seiner Darstellung muss man zunächst das käufliche *o*-Nitrophenol gründlich reinigen.

Es wurde mit Wasserdampf destillirt, die ersten und letzten Antheile verworfen, die mittleren Fractionen nach einander aus Salzsäure, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform umkrystallisirt, dann in das Ammoniumsalz verwandelt und dieses ebenfalls mehrere Male aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Diese Operationen vermindern zwar die Menge Nitrophenol erheblich, erwiesen sich aber als nöthig, da nur das aus solchen Präparaten gewonnene Estergemisch sich mechanisch einigermaassen trennen liess. Das in üblicher Weise gewonnene *o*-Nitrophenolsilber wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und konnte dann, ohne sich zu zersetzen, auf etwa 105° erhitzt werden, während feuchtes Salz bereits bei 50° zersetzt wird. (Ber. Ag 43.87. Gef. Ag 43.93.)

Uebergiesst man das tiefrothe *o*-Nitrophenolsilber mit überschüssigem Jodmethyl, so ist nach einigen Stunden ein röthlich-gelbes, nach 1—2 Tagen ein tiefrothes Oel entstanden. Diese Flüssigkeit wurde alsdann mit absolutem Aether vom Jodsilber getrennt und über Schwefelsäure verdunstet. Die so erhaltene dunkelrothe Flüssigkeit wurde mit etwas Chloroform (auf 30 g Flüssigkeit etwa 20—30 Tropfen) versetzt und in einem gut schliessenden, sehr hohen Wägegöläschen unter kräftigem Schütteln auf etwa —25° abgekühlt. Hierbei fiel der grösste Theil des Nitroanisols mit etwas *aci*-Aether als röthlich-gelbe Masse aus; der flüssig gebliebene Antheil wurde abgossen und wieder partiell ausgefroren; der hierbei immer röther werdende Rückstand wieder mechanisch abgetrennt und dieses Verfahren noch etwa 8—10 Mal wiederholt.

Alle diese Operationen wurden in einem etwa 40 cm hohen und 30 cm weiten, oben lose mit einer Glasplatte bedeckten Glasgefäss ausgeführt, in welchem sich feste Kohlensäure befand, deren Vergasung und Ausströmen zugleich den Zutritt von Luftfeuchtigkeit möglichst verhinderte. In dieses grosse Gefäss wurden mehrere kleine Exsiccatoren gesetzt und in diese wiederum die mit der Chloroformlösung von Nitroanisol und *aci*-Nitroanisol gefüllten bzw. zu füllenden Wägegöläschen. Bei dem Manipuliren bei etwa —25° wurden

auch die Hände mit starken, sorgfältig getrockneten Lederhandschuhen bekleidet.

Die so erhaltene, tiefrothe Flüssigkeit wurde schliesslich von dem Chloroform durch mehrtägiges Stehen über Phosphorpentoxyd und Paraffin im Vacuum befreit; sie erstarrte alsdann beim starken Abkühlen, um sehr unscharf gegen -5° wieder zu schmelzen. Ihre Menge — aus je 50 g Silbersalz wurden höchstens 0.4 g gewonnen — war so gering, dass auf weitere Entfernung des isomeren *o*-Nitroanisols verzichtet werden musste. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung zeigten aber auch hier mit Sicherheit, dass diese Präparate von *aci-o*-Nitroanisol ausser dem Isomerisationsproducte keine fremden Verunreinigungen enthielten:

$C_7H_7NO_3$. Ber. C 54.90, H 4.57.

Gef. » 54.97, » 4.66.

Molekulargewichts Bestimmung in Chloroform.

	Substanz	d	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
In 18.98 g $CHCl_3$	0.0804	0.095 ⁰	160	
	0.1121	0.130 ⁰	163	153

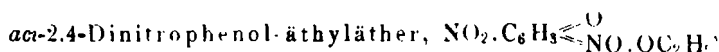
Die Bestimmung der in solchem möglichst reinem *aci-o*-Nitroanisol noch vorhandenen Mengen von *o*-Nitroanisol liess sich hier nur annähernd durchführen, da für *o*-Nitrophenol eine der Pikrinsäure entsprechende Bestimmungsmethode fehlt. Das folgende Verfahren macht nur Anspruch auf sehr approximative Genauigkeit.

Das »analysenreine«, rothe Oel wurde in der beim *aci*-Trinitrophenoläther beschriebenen Weise mit Natriumbicarbonat verseift, was hier allerdings etwas länger dauert. Die erhaltene, alkalische Lösung von *o*-Nitrophenolnatrium wurde angesäuert, drei Mal mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet, dann verdampft und das zurückbleibende *o*-Nitrophenol gewogen. Nachdem durch Parallelversuche mit reinem *o*-Nitrophenol der durch dessen Flüchtigkeit bedingte Verlust zu 3—5 pCt. bestimmt worden war, ergab sich unter Berücksichtigung dieser Correctur aus 0.1106 g *aci*-Aether 0.0807 g Nitrophenol statt der berechneten 0.1005 g. Die Verunreinigung des *aci*-Aethers durch Nitroanisol, das unter diesen Umständen nicht merklich verseift wird, betrug also etwa 20 pCt.

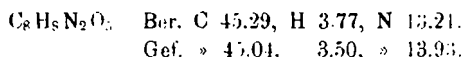
aci-o-Nitrophenoläther ist erheblich beständiger als *aci*-Trinitrophenoläther: er lässt sich in völlig trockenem Zustande lange Zeit ohne Verblässen seiner tiefrothen Farbe, also ohne merkliche Isomerisation, aufbewahren. Auch durch Wasser wird er viel langsamer verseift, obgleich er sich darin ziemlich leicht und jedenfalls sehr viel reichlicher löst als *o*-Nitroanisol. Schützt man nämlich die hellrothe, ätherische Lösung des bei der Darstellung direct erhaltenen Oeles wiederholt mit Wasser, so färbt sich die wässrige Schicht schwach roth, während die ätherische Schicht schliesslich schwach gelb wird und beim Verdunsten gelbes, durch freies *o*-Nitrophenol

verunreinigtes Nitroanisol ergibt. Die wässrige, schwach rothe Schicht, die eine sehr verdünnte Lösung des *aci*-Aethers darstellt, ist relativ haltbar. Wird sie sofort nach der Bereitung mit wenig Aether geschüttelt, so geht der *aci*-Aether wieder theilweise in die ätherische Schicht; denn letztere röthet sich alsdann wieder und hinterlässt beim Verdunsten ein rothes Oel, das allerdings stark mit freiem Nitrophenol und etwas mit Nitroanisol verunreinigt ist. Während aber die bei der ersten Trennung der Isomeren bleibende Verunreinigung von Nitroanisol für die Analyse u. s. w. ziemlich belanglos ist, verhindert die starke Verunreinigung mit Nitrophenol jede weitere Reinigung. Immerhin lassen sich aber gerade auf die oben angeführte Weise Bildung und Eigenschaften der *aci*-Aether verhältnissmässig mühelos veranschaulichen, wie denn auch diese Beobachtungen den ersten sicheren Hinweis auf deren Existenz ergaben.

Die Hoffnung, aus anderen Nitrophenolen beständigere und deshalb reinere *aci*-Aether zu erhalten, hat sich nicht erfüllt; im Gegentheil sind die im Folgenden beschriebenen Aether noch leichter zersetzlich; sie wurden deshalb auch weniger eingehend untersucht.



entstand zwar in angegebener Weise auch aus sorgfältig gereinigtem Dinitrophenol neben dem bei 87° schmelzenden Dinitroanisol in kleiner Menge als rothe Masse, liess sich aber von jenem nur ganz unvollkommen trennen. Da dieser *aci*-Aether auch noch etwas zersetzlicher zu sein scheint, als der der Pikrinsäure, so wurde von weiteren Versuchen abgesehen und nur eine Elementaranalyse ausgeführt:



Die Analyse weist auf eine geringe Verunreinigung des *aci*-Aethers mit freiem Dinitrophenol hin.

aci-3.4-Dinitronaphtol äthyläther

wurde nur einmal in etwas grösserer Menge als dunkelrothe Masse erhalten. Doch gaben alle späteren, auch mit anderen Nitronaphtolen angestellten Versuche viel geringere Ausbeute und vor allem kaum trennbare Gemische der beiden Isomeren.

aci-Aether aus *p*-Nitrophenol konnten nur indirect nachgewiesen werden.

Aus *p*-Nitrophenolsilber und Jodmethylerhielt bereits Fritzsche¹⁾ ein öliges Nebenproduct. Dieses Oel liefert durch Schütteln mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 166.

Wasser oder Lösen in Alkohol viel freies Nitrophenol, woraus man bei der Reinheit des angewandten Silbersalzes und der Indifferenz des echten *p*-Nitrophenoläthers schliessen kann, dass dieses freie *p*-Nitrophenol hier nur als Verseifungsproduct des *aci*-Aethers entstanden sein kann. Auch die folgende Reaction spricht dafür, dass in dem öligen Nebenproduct noch kleine Mengen von *aci-p*-Nitroanisol vorhanden sind. Löst man dasselbe in ätherhaltigem Wasser — in reinem Wasser löst es sich zu wenig — und fügt Salzsäure hinzu, so wird die gelbe Lösung erst nach einigen Secunden farblos, während eine Lösung von *p*-Nitrophenol und seiner Salze bekanntlich sofort entfärbt wird. Dieser beständigere, gelbe Körper kann also wohl nichts anderes als *aci-p*-Nitrophenetol sein, das eben nicht momentan, aber doch, entsprechend der ziemlich raschen Entfärbung der Lösung, schnell verseift wird. Ob dieser *p*-Ester gelb oder roth ist, ob also die gelbe Farbe der wässrigen Lösung nur eine Folge der grossen Verdünnung ist, muss dahingestellt bleiben. Die Lösung des öligen Nebenproductes erscheint beim Vergleich mit einer Nitrophenollösung etwas röthlichgelb; doch konnten genauere Versuche bisher nicht angestellt werden.

Ob auch *aci-m*-Nitrophenolester existiren, bzw. wenigstens primär gebildet werden, liess sich trotz der theoretischen Bedeutung dieser Frage (wonach die Existenz von *m*-Chinonen direct nachgewiesen wäre) nicht sicher entscheiden.

m-Nitrophenolsilber ist bereits wegen seiner Zersetzlichkeit kaum völlig zu trocknen. Man musste sich begnügen, das aus dem Ammoniumsals gefällte, sorgfältig ausgewaschene Silbersalz erst mit getrocknetem Papier auszupressen und dann im Vacuumexsiccator zu trocknen. Alsdann kann es ohne Zersetzung auf etwa 90° erhitzt werden, während das feuchte Salz sich schon bei etwa 50° merklich verändert. Bei Behandlung mit Bromäthyl resultirte ein farbloses Product, das wie *m*-Nitroanisol bei 33° schmolz, aber, mit Wasser befeuchtet, gelb wurde, also auch freies *m*-Nitrophenol enthielt. Dies weist darauf hin, dass doch etwas *aci*-Aether gebildet, aber durch die im Silbersalz noch vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit sogleich wieder verseift worden sein könnte.

Silbersalze halogenirter Nitrophenole und verschiedener Nitrokresole reagiren mit Jodmethyl oder Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur zu lang-sam, als dass die Gewinnung von *aci*-Aethern aussichtsvoll gewesen wäre. Auch die Versuche, aus Benzyljodid und Silberpikrat oder *o*-Nitrophenolsilber *aci*-Benzyläther zu erhalten, waren erfolglos; denn diese Benzyläther sind noch labiler als die Methyl- und Aethyl-Aether.

Alkylirt man auf sogenanntem »nassem« Wege, indem man die Silbersalze mit Alkylhaloïden bei Anwesenheit von Wasser schüttelt, so entstehen in allen Fällen neben den Nitro-Anisolen oder -Phenetolen nicht unerhebliche Mengen freier Nitrophenole, wohl als Verseifungsproducte der *aci*-Aether. Auch in alkoholischer Verdünnung wurden ähnliche Resultate erhalten.

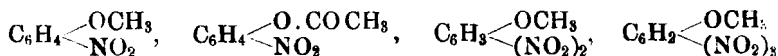
161. A. Hantzsch: Constitution und Körperfarbe von Nitro-phenolen.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Die Existenz der den farblosen echten Nitrophenoläthern isomeren, farbigen, chinoïden *aci*-Nitrophenoläther ist von principieller Bedeutung für die Auffassung der freien Nitrophenole und ihrer Salze, aber auch allgemein aller der zahlreichen Verbindungen, bei denen durch Bildung von Salzen oder überhaupt von einfachen Substitutionsproducten die Körperfarbe auftritt oder sich wesentlich verändert.

Um dies zunächst für die Nitrokörper, namentlich die Nitrophenole und ihre Derivate, zu entwickeln, so hat man von den folgenden, theils schon bekannten, theils aus neuen Versuchen folgenden That-sachen auszugehen.

Alle echten Nitrokohlenwasserstoffe sowohl der Fettreihe, wie der Benzolreihe, auch alle Polynitrokörper, wie Trinitrobenzol, Trinitromethan, Tetranitromethan und Trinitroäthan, sind trotz mancher gegen-theiligen Litteraturangaben im reinen Zustande farblos; farblos sind auch alle substituirten echten Nitrobenzole mit constitutiv unveränderlichen Substituenten, also namentlich auch alle Nitrophenolderivate von eindeutiger Constitution, deren Wasserstoffatom durch Alkyle oder Acyle (Acetyl oder Benzoyl) ersetzt ist. Also z. B.



Die Nitrogruppe wird also auch durch grösste Anhäufung, wie z. B. in $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$, $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$, an sich niemals zu einem Chromophor.

Farbig sind bekanntlich nur manche freie Nitrophenole, sowie sämtliche Nitrophenolsalze. Diese Thatsache wird nun bisher meist dadurch »erklärt«, dass der chromophore Charakter der Nitrogruppe erst durch die auxochrome Hydroxylgruppe hervortrete oder doch verstärkt werde. Diese Erklärung erscheint allerdings schon an sich bedenklich, ja geradezu widersinnig; denn da z. B. reines *o*-Nitro-