

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.

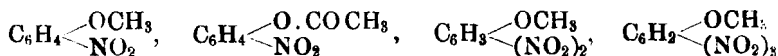
### 161. A. Hantzsch: Constitution und Körperfarbe von Nitro-phenolen.

(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.

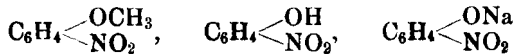
Alle echten Nitrokohlenwasserstoffe sowohl der Fettreihe, wie der Benzolreihe, auch alle Polynitrokörper, wie Trinitrobenzol, Trinitromethan, Tetranitromethan und Trinitroäthan, sind trotz mancher gegen-theiligen Litteraturangaben im reinen Zustande farblos; farblos sind auch alle substituirten echten 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-

anisol farblos, freies *o*-Nitrophenol aber schwach und *o*-Nitrophenolnatrium intensiv farbig ist, so würde, wenn die üblichen Strukturformeln



für die beiden farbigen Verbindungen richtig wären, dies zugleich bedeuten, dass der Wasserstoff ein schwach chromogenes und das Alkalimetall ein stark chromogenes Element sei. Wohl im Gefühle der Unrichtigkeit einer solchen Annahme ist schon früher, namentlich von Armstrong<sup>1)</sup> die Auffassung von der chinoiden Natur der farbigen Nitrophenolsalze vertreten worden, ähnlich wie dies zuerst von Hantzsch und F. Herrmann<sup>2)</sup> für eine andere Körperklasse, nämlich für gewisse Derivate des Succinylbernsteinsäureesters, geschehen ist. Beide Ansichten gelangten jedoch nicht zu allgemeinerer Anerkennung — zweifellos wegen Mangels an wirklichen Beweisen. Ein solcher ergab sich erst durch meine Untersuchungen über Pseudosäuren — insofern, als ich zeigen konnte, dass viele farblose oder fast farblose Wasserstoffverbindungen, die intensiv farbige Salze bilden, Pseudosäuren sind; dass also derartige farbige Salze sich von einer constitutiv veränderten Wasserstoffverbindung ableiten, die also, wenn sie existierte, auch farbig sein müsste. Aber auch diese Nachweise waren bisher nur physiko chemischer Art, also indirecte; sie waren auch speciell für die Nitrophenole unsicher, da ihre Natur als Pseudosäuren nur aus einigen Anzeichen wahrscheinlich gemacht werden konnte<sup>3)</sup>.

Durch die Entdeckung der chinoiden *aci*-Nitrophenoläther neben den echten Nitrophenoläthern ist aber diese Auffassung direct und zwar rein chemisch bewiesen. Die Nitrophenole sind nunmehr ebenso sicher wie die salpetrige und schweflige Säure, wie die Blausäure und Cyanursäure tautomere Wasserstoffverbindungen, da sie ebenfalls zwei Reihen structurisomerer Ester liefern.

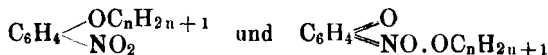
Neu und sehr wesentlich für die Auffassung der freien Nitrophenole und ihrer Salze ist hierbei jedoch der Umstand, dass sich die beiden Ester schon äusserlich scharf unterscheiden, nämlich durch die völlige Farblosigkeit der echten Nitrophenoläther und die intensiv

<sup>1)</sup> Proc. chem. Soc. 1902, 101 und 103 a. a. O.

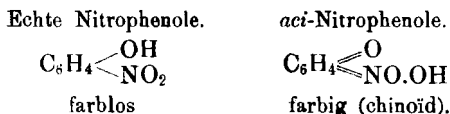
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2800 [1887].

<sup>3)</sup> So z. B. für Pikrinsäure und für Dinitrophenol, die sich hinsichtlich ihrer Dissociation in wässrig-alkoholischer Lösung wie Pseudosäuren und nicht wie echte Säuren verhalten (Hantzsch und Voegelen, diese Berichte 35, 1001 [1902]).

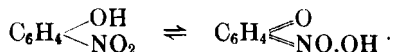
rothe Körperfarbe der *aci*-Nitrophenoläther. Man darf nämlich hieraus unbedingt schliessen, dass die beiden isomeren Alkylderivate



falls in deren Formeln  $n = 0$ , also  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} = \text{H}$  wird, in die beiden isomeren Wasserstoffverbindungen übergehen sollten, die sich durch dieselben physikalischen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Farblosigkeit oder Körperfarbe unterscheiden müssten, wie ihre Aether.



Nun sind die Nitrophenole allerdings eben nur tautomer, also nur in einer Form, bekannt; aber man kann nunmehr auf Grund der Eigenschaften der isomeren Alkylderivate den Zustand bezw. die Constitution der Wasserstoffverbindungen — was bisher in keinem anderen Falle möglich war — direct an ihrer Farbe erkennen. Manche Nitrophenole sind farblos (oder nur minimal gelbstichig), z. B. *p*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol und 2,4,6-Trinitrophenol; solche Nitrophenole sind also im festen Zustande (fast) vollständig wahre Nitrokörper. Andere sind etwas stärker farbig, z. B. *o*-Nitrophenole, aber nie so intensiv wie ihre Ester. Diese schwach farbigen *aci*-Nitrophenole sind also feste Lösungen von (wenig) farbigen *aci*-Nitrophenolen in (viel) echten Nitrophenolen:



Somit ist die Ansicht von Knorr<sup>1)</sup>, dass »wir den festen tautomeren Substanzen stets eine bestimmte Structur zuerkennen müssen«, in unveränderter Form nicht mehr aufrecht zu erhalten. Vielmehr können unter gewissen Bedingungen solche Tautomere, die in Lösungen als Gleichgewichte beider Formen bestehen, diesen Zustand auch nach Entfernung des Lösungsmittels noch weiter conserviren. Nur darf man, um nicht mit der Phasenlehre in Widerspruch zu gerathen, nicht annehmen, dass derartige schwach farbige, feste Stoffe, wie z. B. *o*-Nitrophenol, feste »Gleichgewichte« seien, in denen die beiden tautomeren Formen unabhängig von einander, also passiv neben einander bestehen, sondern dass sie homogene feste Lösungen bilden, in denen also die eine desmotrope Form (hier wohl das echte Nitrophenol, weil es eben als Phenol sich dem Wasser ähnlich verhält)

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 345; vergl. auch van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 123 [1899].

als Lösungsmittel für die andere tautomere Form (das *aci*-Nitrophenol) auch noch im festen Zustande fungirt. Ein solches festes Lösungsgleichgewicht zwischen farbloser Phenolform und farbiger Chinonform ist auch, wie ein flüssiges Gleichgewicht, beweglich, d. i. ebenfalls von der Temperatur abhängig. Denn es verändert sich auch thatsächlich die Farbe fester Nitrophenole, gleich wie die der Nitrophenollösungen, mit der Temperatur, und zwar in dem Sinne, dass beim Erwärmen die Farbe intensiver, also das Gleichgewicht zu Gunsten der bei gewöhnlicher Temperatur labilen chionoïden Form verschoben wird, während beim Abkühlen das Umgekehrte eintritt. Endlich wird man wohl gemäss einem von Ostwald ausgesprochenen Satze<sup>1)</sup>, in diesen festen Lösungen das echte Nitrophenol und das *aci*-Nitrophenol in Form von Mischkrystallen anzunehmen haben, da nur unter diesen Bedingungen zwei tautomere Stoffe in festem Zustande neben einander existiren können.

Ob in diesen festen Lösungen von *aci*-Nitrophenol in echtem Nitrophenol die *aci*-Form auch dissociirt ist, kann vorläufig noch nicht entschieden werden, ist aber auch von secundärer Bedeutung. So ist, um die Pikrinsäure als Beispiel zu wählen, Marckwald's Ansicht<sup>2)</sup>, dass dieser gewöhnlich gelbliche Stoff eine feste Lösung von dissociirter (gelber) Säure in undissociirter farbloser Säure darstelle, nach Obigem jedesfalls dahin abzuändern, dass er eine Lösung von chionoïdem, farbigen *aci*-Trinitrophenol in echtem, farblosen Trinitrophenol ist -- wobei es secundär natürlich keinesfalls ausgeschlossen, aber zur Zeit noch unbestimmt ist, ob dieser isomerisirte Antheil, das *aci* Nitrophenol, etwa auch im Sinne Marckwald's (partiell) dissociirt ist.

Die quantitative Bestimmung des festen Lösungsgleichgewichts  $\text{Ar} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \rightleftharpoons \text{Ar} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{NO.OH} \end{matrix}$  auf colorimetrischem Wege, d. i. durch Vergleich der Farbenintensität der festen Nitrophenole mit der der *aci*-Nitrophenoläther scheint theoretisch sehr einfach zu sein, ist aber in praxi sehr schwierig und zur Zeit überhaupt noch nicht ausführbar: theils wegen der sehr geringen Genauigkeit aller Colorimeter, die sich besonders bei den hier in Betracht kommenden gelben und gelbrothen Stoffen unliebsam bemerkbar macht, theils wegen der erhöhten Schwierigkeit, derartige Versuche mit festen Stoffen auszuführen, deren Farbintensität durch äussere Factoren bekanntlich mehr oder minder störend beeinflusst wird, theils endlich aus einem dritten, erst bei den Nitrophenolsalzen anzugebenden Grunde. Man kann daher

<sup>1)</sup> Ostwald, Grundlinien der allgemeinen Chemie 1899, S. 244.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1128 [1900].

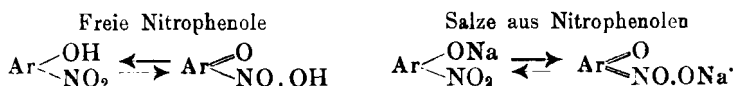
den Betrag des im farblosen Nitrophenol in fester Lösung enthaltenen *aci*-Nitrophenols bisher nur schätzen. Derselbe ist, bei den meisten (fast) farblosen Nitrophenolen in der Regel (fast) gleich Null, und selbst bei den relativ stärkst farbigen Nitrophenolen, wie beim *o*-Nitrophenol, nur sehr gering.

Die Thatsache, dass bisweilen trotz zunehmender Zahl der (angeblich chromophoren) Nitrogruppen die Farbe nicht tiefer, sondern heller wird, wie z. B. beim Uebergang von gelbem *o*-Nitrophenol in (fast) farbloses Dinitrophenol, ist ebenfalls nicht mit der alten Chromophor-Theorie, sondern nur mit ihrer hier begründeten Abänderung zu erklären. Denn wenn nach der alten Auffassung ein Chromophor durch seine blosse Existenz einem farblosen Molekül Körperfarbe verleihe, sollte die Farbe mit zunehmender Zahl der Chromophore stets an Intensität zunehmen; es könnte nicht, wie bei dem eben erwähnten Beispiel, zwar die erste Nitrogruppe bathochrom, aber die zweite hypsochrom wirken. Wenn jedoch die Körperfarbe erst durch Umlagerung zu Stande kommt, ist es begreiflich, dass die Umlagerungstendenz  $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \text{Ar} \begin{array}{l} \text{NO}_2\text{H} \\ \text{O} \end{array}$  durch jede constitutive Aenderung, also auch durch eine zweite Nitrogruppe, beeinflusst und zwar nicht nur gesteigert, sondern auch geschwächt werden kann.

#### Natur der Salze aus Nitrophenolen.

Die Alkali- und Erdalkali-Salze der Nitrophenole sind bekanntlich stets viel intensiver farbig, als die freien Wasserstoffverbindungen; dies bedeutet also nicht im Sinne der alten Farbtheorie, dass »die auxochrome Natur der Hydroxylgruppe erst durch die Salzbildung deutlich zum Ausdruck gebracht wird«<sup>1)</sup>, womit die Thatsache überhaupt nur umschrieben, aber nicht erklärt wird, sondern dass die stärker saure *aci*-Form, die in den festen Wasserstoffverbindungen, den freien Nitrophenolen, fast verschwunden ist, durch das positive Alkalimetall (fast) vollständig hergestellt wird, entsprechend seinem Bestreben, sich an die negativste Stelle des Moleküls zu binden.

So ist das Gleichgewicht bei den Wasserstoffverbindungen fast total zu Gunsten der Phenolform, bei den Alkalisalzen fast total zu Gunsten der Chinonform verschoben:



<sup>1)</sup> H. Kauffmann, Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution. Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge. 1904, S. 37 u. a. O.

Diese Verhältnisse illustriren einwandfrei, dass auch andere Sätze der alten Chromophor-Farbstofftheorie hinfällig werden. So ist z. B. der Satz, dass »falls bei der Salzbildung eines hydroxylhaltigen Stoffes keine Aenderung des Chromophors auftritt, sich die Farbe vertieft« (l. c., S. 41) abzuändern wie folgt: falls bei der Salzbildung eines hydroxylhaltigen Stoffes die Körperfarbe sich vertieft (oder überhaupt erst auftritt), so bedeutet dies, dass in Folge der Salzbildung die Umlagerung der ursprünglichen farblosen Atomgruppierung in eine stärker saure, chromophore Atomgruppierung verstärkt (oder überhaupt erst hervorgerufen) wird.

Ob bei den Nitrophenolsalzen die Phenolform praktisch völlig verschwunden ist, ist aus den schon bei den freien Nitrophenolen angegebenen Gründen schwer festzustellen. Dafür, dass noch merkliche Mengen der (farblosen) echten Nitrophenolsalze vorhanden sind, könnte anscheinend der Umstand sprechen, dass die gewöhnlichen Nitrophenolsalze bisweilen weniger intensiv farbig sind, als die *aci*-Nitrophenoläther — wie denn z. B. die gewöhnlichen Pikrate nur gelb, die *aci*-Pikrinsäureäther aber roth sind. Doch ist dieser Unterschied bei den entsprechenden *o*-Derivaten viel geringer, und jedenfalls in erster Linie auf eine andere, freilich auch sehr merkwürdige Thatsache zurückzuführen: Es existiren nämlich, entsprechend dem bisher einzig bekannten Beispiele des gelben und rothen Thallumpikrats<sup>1)</sup>, ganz allgemein zwei verschieden farbige Reihen von Pikraten und überhaupt von Nitrophenolsalzen, eine gelbe und eine rothe, über welche erst später berichtet werden soll. Es scheint nun, dass die rothen Salze den rothen *aci*-Aethern analog constituirt sind, sodass die gelben Salze überhaupt mit den *aci*-Aethern nicht direct verglichen werden können. Deshalb wird die Frage nach der Natur der Nitrophenolsalze definitiv nur zugleich mit der Frage nach der Natur ihrer beiden »Modificationen« beantwortet werden können, was einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt. Diese Verhältnisse werden auch bei der quantitativen Bestimmung des farbigen Antheils in den freien Nitrophenolen zu berücksichtigen sein, worauf bereits oben hingewiesen wurde.

Ganz analoge Verhältnisse zeigen die Lösungen von Nitrophenolen und deren Salzen. Genau wie flüssige Gleichgewichte mancher tautomeren Ketone und Enole indirect durch das Auftreten bzw. Ausbleiben und die Intensität der Eisenchlorid-Reaction den Gleichgewichtszustand annähernd zu erkennen geben und ihr Gleichgewicht je nach der Natur des Lösungsmittels verändern, wechselt auch die Farbintensität von Nitrophenol-Lösungen je nach der Natur

<sup>1)</sup> W. O. Rabe, Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 175.

des Lösungsmittels, sodass sich die intramolekulare Atomverschiebung hier bereits mit blossen Auge verfolgen lässt. Diese Umlagerung erfolgt in dem bekannten Sinne: Ligroin- (besser Hexan-) Lösungen sind (fast) farblos oder absorbiren höchstens sehr schwach im äussersten Violett, enthalten also (fast) nur echte Nitrophenole. Chloroformlösungen sind schwach, Benzollösungen etwas stärker, Aether- und Alkohol-Lösungen meist deutlich farbig — wobei auch wiederum die Farbintensität mit wachsender Temperatur wächst. Mit steigender dissociirender Kraft des lösenden Stoffs und mit steigender Temperatur treten also in steigender Menge auch *aci*-Nitrophenole auf. Aehnliches gilt für wässrige Nitrophenollösungen, nur dass natürlich entsprechend der unvergleichlich grösseren Dissociationskraft des Wassers die Menge der *aci*-Nitrophenole und zwar mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen, immer mehr auf Kosten der echten Nitrophenole zunimmt.

Die bekannten Farben der wässrigen Lösungen von Mono-, Di- und Tri-Nitrophenolen illustrirend diese Verhältnisse. Jedoch sind hierbei noch Complicationen in Folge von Ionisation zu berücksichtigen. Zunächst ist aber eine seit Aufstellung der Dissociationstheorie vielfach vertretene Auffassung nunmehr definitiv zu widerlegen: Dass nämlich an sich farblose Stoffe durch blossen Uebergang in den Ionenzustand farbig werden, dass also z. B. Phenophthaleïn, Violursäure oder Dinitrophenol, die an sich farblos sind, durch blosser Dissociation farbige Ionen erzeugen könnten. Diese Ansicht ist allerdings schon chemisch ganz unwahrscheinlich, erstens weil alle constitutiv unveränderlichen farblosen Säuren und Salze stets farblose Ionen, und ebenso nur die schon im undissocirten Zustande farbigen echten Säuren auch farbige Ionen erzeugen — weil also die Körperfarbe unabhängig vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Ionen ist; zweitens weil zahlreiche, an sich farblose Verbindungen (Dinitroäthan, Nitroform, Violursäure, Aethylnitrolsäure u. a.), welche farbige Salze und Ionen erzeugen, als Pseudosäuren erwiesen worden sind, womit indirect bereits die Entstehung farbiger Salze auf eine intramolekulare Umlagerung zurückgeführt worden ist. Trotzdem sind diese physicochemischen Nachweise gerade von Physicochemikern bisweilen nicht beachtet worden. So hat sich z. B. P. Roland<sup>1)</sup> ohne Berücksichtigung meiner Untersuchungen über die Pseudosäuren gegen die auf dieser Basis von Stieglitz entwickelte (übrigens schon von mir ausgesprochene) Theorie der Indicatoren gewendet, was natürlich nach den hier mitgetheilten Thatsachen evident mit Unrecht geschehen ist. Aehnliches gilt von der soeben erschienenen physicochemischen Arbeit von Harald

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1905, No. 44, S. 599.

Lundén über amphotere Elektrolyte<sup>1)</sup>, bezw. von der darin enthaltenen Kritik meiner Untersuchungen über Pseudosäuren, die, wie in der Zeitschr. f. physikal. Chem. gezeigt werden wird, im wesentlichen theils auf Missverständniss, theils auf ungenügender Kenntniss der chemischen Seite meiner Arbeiten zurückzuführen ist.

Der directe und positive Beweis von der Unrichtigkeit der Auffassung, dass die Ionenbildung die primäre und wesentliche Ursache der Körperfarbe sei, wird wieder durch die Existenz der farbigen *aci*-Nitrophenoläther geliefert; denn diese Verbindungen sind echte Structurisomere der farblosen echten Nitrophenoläther; sie sind aber auch Nichtelektrolyte, also als Ester überhaupt nicht in den Ionenzustand zu verwandeln — sie sind aber dennoch farbig. Dadurch ist die Annahme, dass die Ionisation die Körperfarbe bedinge, positiv als unrichtig erwiesen, und damit ist auch die alte, rein chemische Theorie der Indicatoren wieder in ihre Rechte eingesetzt. Es steht also fest:

Die Bildung farbiger Salze und farbiger Ionen aus farblosen Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) ist rein chemischen Ursprungs; sie ist primär verursacht durch eine intramolekulare Umlagerung, bei der durch den Einfluss positiver Metalle eine chromophore (chinoïde) negative Atomgruppierung erzeugt wird. Die Bildung farbiger Ionen ist nur ein secundärer Vorgang; d. i. die bereits im festen Salze hergestellte Gruppierung bleibt auch im gelösten ionisirten Zustande der Salze erhalten, oder sie wird, falls die Wasserstoffverbindung (Pseudosäure) »Ionisationsisomerie« zeigt, auch durch die beim Lösungsvorgang erzeugten positiven Wasserstoffionen partiell gebildet. Die alte und weitverbreitete Annahme von chromophoren und auxochromen Gruppen ist damit natürlich ebenfalls, mindestens für farblose Wasserstoffverbindungen mit farbigen Alkalisalzen, sehr wesentlich zu modificiren. Denn die »chromophore« Nitrogruppe und die »auxochrome« Hydroxylgruppe sind nicht, wie durch diese Adjective ausgedrückt wird, in ihren Wirkungen von einander zu trennen, sondern zu combiniren. Thatsächlich ist eben weder die Nitrogruppe an sich chromophor, noch die Hydroxylgruppe an sich auxochrom, sondern beide Gruppen bringen gemeinsam die Körperfarbe hervor, indem sie zusammen eine neue, sogen. chinoïde Atomgruppierung erzeugen, in der weder die Nitrogruppe noch das Phenolhydroxyl mehr vorhanden ist:



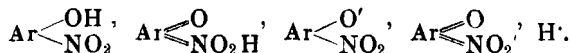
Es findet also thatsächlich gerade der Vorgang statt, den H. Kauffmann (l. c., S. 37) vor Entdeckung der *aci*-Nitrophenoläther wenigstens

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 54, 532.



noch mit einem Scheine von Berechtigung als ganz unwahrscheinlich hinstellen konnte.

Genauer zu discutiren ist im Anschluss hieran noch die Frage nach dem Zustande der wässrigen Lösungen von Nitrophenolen, oder allgemein von solchen Wasserstoffverbindungen, die sich beim Lösungsvorgang zugleich ionisiren und isomerisiren. Diese Lösungen können a priori ziemlich complicirt sein, nämlich, wenn man von der Existenzmöglichkeit von Hydraten absieht, vier Stoffe enthalten: 1. undissociirtes, echtes Nitrophenol, 2. dissociirtes echtes Nitrophenol, 3. undissociirtes *aci*-Nitrophenol, 4. dissociirtes *aci*-Nitrophenol; oder im Sinne der Ionentheorie sogar fünf Molekulgattungen:

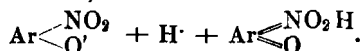


Es ist nun allerdings vorauszusagen, dass undissociirte echte Nitrophenole, eben weil sie viel schwächer sauer als die *aci*-Nitrophenole sein werden (die sich ja als stärkere Säuren durch den Einfluss der Alkalien bilden, nur untergeordnet auftreten können.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung dieses Gleichgewichtes erscheinen im Principe ziemlich einfach als eine Combination der Bestimmungen der Leitfähigkeit und der Farbintensität. Erstere ergibt den Dissociationsgrad, also die Menge der vorhandenen Ionen, letztere die Menge des farbigen Antheils. Da nun dissociirtes echtes Nitrophenol farblos sein wird wie undissociirtes Nitrophenol, und dissociirtes *aci*-Nitrophenol farblich wie undissociirtes *aci*-Nitrophenol, bezw. wie dessen Aether, so bedeutet die Menge des farbigen Antheils ausschliesslich die Menge der (dissociirten und undissociirten) *aci*-Formen. Derartige Versuche haben für wässrige Lösungen des im festen Zustande fast farblosen 2,4-Dinitrophenols und *p*-Nitrophenols das einfache Resultat ergeben, dass in diesen Fällen der farbige, also isomerisirte Antheil in wässriger Lösung annähernd proportional ist dem leitenden, also dissociirten Antheil<sup>1)</sup>, was mit anderen Worten bedeutet: Wässrige Lösungen von *p*-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol bestehen ganz überwiegend aus undissociirten echten Nitrophenolen und *aci*-Nitrophenolen,



und nur ganz untergeordnet auch aus dissociirten echten Nitrophenolen und undissociirten *aci*-Nitrophenolen



<sup>1)</sup> Aehnliches hat bekanntlich T. Wagner schon vor langer Zeit für wässrige Violursäurelösungen nachgewiesen.

Doch ist dieses Resultat aus den im speciellen Theil angeführten Gründen mit einiger Vorsicht anzunehmen. Auch darf das, was für die im festen Zustande farblosen Nitrophenole annähernd gilt, schon deshalb nicht verallgemeinert werden, weil manche Nitrophenole z. B. *o*-Nitrophenol und *o*-Nitrokresol, bekanntlich schon im festen Zustande und in indifferenten Lösungsmitteln deutlich farbig sind, also gewisse Mengen undissociirter *aci*-Nitrophenole enthalten — was dann natürlich für die wässrigen Lösungen, die an sich die *aci*-Form begünstigen, wohl in erhöhtem Maasse gelten wird.

Ueberhaupt ist für die wässrigen Lösungen zu berücksichtigen, dass sowohl das echte als auch das *aci*-Nitrophenol eine Dissociationsconstante besitzt, und dass danach das Gleichgewicht zwischen beiden durch eine Gleichgewichtsconstante darzustellen zu sein muss, wie dies schon von Stieglitz gezeigt worden ist<sup>1)</sup>. Leider fehlt es nur bisher an einem Wege zur Bestimmung dieser Gleichgewichtsconstanten, und man muss sich vorläufig mit der im experimentellen Theile vorgenommenen Schätzung des Stärkeverhältnisses von echtem und *aci*-Nitrophenol begnügen, wonach jenes ausserordentlich viel schwächer sein muss als jenes.

Mit steigender Temperatur nimmt in wässrigen Lösungen fast aller Nitrophenole (genau wie in denen von Violursäure) die Farbintensität deutlich zu, um beim Erkalten ebenso schnell wieder auf den ursprünglichen Grad zurückzugehen.

Dass diese Farbenveränderungen im wesentlichen auf einer Verschiebung des Gleichgewichts (echtes Nitrophenol  $\rightleftharpoons$  *aci*-Nitrophenol) beruhen, ist kaum zweifelhaft, da sich die mit zunehmender Temperatur in zunehmender Menge gebildete, stark saure *aci*-Form durch einen der Farbintensität »symbatischen«<sup>2)</sup> Leitfähigkeitszuwachs (d. i. durch abnorm wachsende Temperaturcoefficienten) zu erkennen giebt. Dass hierbei aber noch andere Factoren mitwirken, zeigt das im wesentlichen analoge Verhalten wässriger Lösungen von Nitrophenolsalzen. Auch diese verändern nämlich, wie zuerst R. Hirsch<sup>3)</sup> hervorgehoben hat, ihre Farbintensität mit der Temperatur und zwar in demselben Sinne, wie die freien Nitrophenole. Jedoch entspricht die Angabe dieses Autors, dass die erhitzten Lösungen dieser Salze nach Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur den ursprünglichen, helleren Farbenton erst langsam wieder annehmen sollen, nicht nur den Lehren der chemischen Kinetik, sondern auch den Thatsachen, was durch öfters wieder-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 25, 1112.

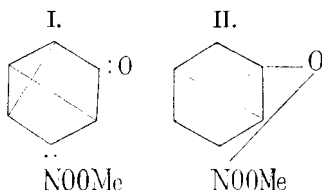
<sup>2)</sup> Der Ausdruck »Symbasie« bezw. *symbat* ist nach dem Vorschlage von Luther (Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 99) verwendet.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1898 [1903].

holte Prüfung dieser Erscheinung von verschiedenen meiner Mitarbeiter mit völliger Sicherheit festgestellt werden konnte. Diese Veränderlichkeit der Farbintensität von Nitrophenolsalzlösungen wird zwar auch hier mit constitutiven Veränderungen zusammenhängen, aber wohl schon deshalb nicht auf einer wesentlichen Veränderung des Mengenverhältnisses zwischen echten und *aci*-Nitrophenol-Ionen beruhen, weil ja die Ersteren in den Alkalisalzen so wie so gegenüber den Letzteren fast verschwunden sein müssen, sondern wohl eher auf Verschiebungen im Gleichgewicht zwischen den neu entdeckten gelben und rothen Modificationen, deren gesonderte Existenz in Lösung nicht erhalten bleibt; dazu wohl auch auf Veränderungen des Hydratzustandes, Dissociationsgrades u. s. w. Hierbei sei daran erinnert, dass sich auch die Farbe der Chromatlösungen ganz ähnlich verändert und als neu hinzugefügt, dass Gleiches für die Lösungen der Violurate gilt, die bei steigender Temperatur intensiv blau werden. So bedarf es zur Aufklärung dieses verwickelten Zustandes noch eingehender Untersuchungen. Dies muss auch deshalb hervorgehoben werden, weil danach eine genaue Uebereinstimmung zwischen der Farbe der Lösung eines Nitrophenolsalzes und der des zugehörigen *aci*-Aethers — vor allem bei Verschiedenheit der Lösungsmittel — nicht vorhanden zu sein braucht, zumal schon ein anscheinend »indifferentes« Lösungsmittel auf die Farbe und Farbintensität eines farbigen Stoffes bisweilen einen recht erheblichen Einfluss ausübt. Trotzdem ergab auch der genaueste spectroscopische Vergleich zwischen Nitrophenolsalzen und *aci*-Nitrophenoläthern wenigstens für die *o*-Reihe, dass *aci-o*-Nitrophenolester und *o*-Nitrophenolkalium in absolut-alkoholischer Lösung fast gleiche Farbe und Farbintensität zeigen, woraus folgt, dass *o*-Nitrophenolkalium (fast) total als chinoïdes *aci*-Nitrophenolsalz vorhanden ist. Dagegen ist der rothe *aci*-Trinitrophenoläther in dieser Hinsicht zwar dem *o*-Nitroäther fast gleich, aber gerade deshalb von den gelben Pikraten ziemlich verschieden. Dies dürfte aber wohl davon herrühren, dass von den Alkalisalzen aus Trinitrophenol nachweislich die gelbe Reihe die stabile und die rothe Reihe die labile ist, dass also der rothe *aci*-Aether eigentlich mit den rothen Pikraten verglichen werden müsste. Vielleicht könnten auch Strukturverschiedenheiten hineinspielen, also die gewöhnlichen Pikrate *p*-Chinoïde, der rothe Aether ein *o*-Chinoïd sein.

Die durch die Existenz der farbigen, chinoïden *aci*-Nitrophenol-Aether gebotene Auffassung der farbigen Nitrophenole als Chinoïde führt nur in einem Falle zu einem scheinbaren Widerspruch, zwar nicht mit den Thatsachen, aber doch mit traditionellen Anschauungen. Da nämlich nicht nur *o*- und *p*-Nitrophenole, sondern auch *m*-Nitrophenole schwach farbig sind und stark farbig Salze erzeugen, so

ist auch die Annahme der Existenz von »*m*-Chinoïden« trotz der Nichtexistenz von *m*-Chinonen unabweisbar. Ob man für die *aci*-*m*-Nitrophenolsalze die Formel 1 oder 2 annimmt:



ist dabei vorläufig nebensächlich und soll erst an anderer Stelle, zugleich mit der allgemeinen Formel der Chinone discutirt werden. Nun hat allerdings die Existenz *m*-chinoïder *aci*-Nitrophenoläther auch nicht vorübergehend nachgewiesen werden können, sodass der directe Beweis von »*m*-Chinoïden« noch aussteht. Da man jedoch nur die Alternative hat, entweder derartige *m*-chinoïde Formeln anzunehmen, die ja structurell nicht unmöglich, sondern nur ungewöhnlich erscheinen, oder gegenheiligen Falles alle Analogien der *m*-Nitrophenole mit den *o*- und *p*-Körpern ausser Acht zu lassen und dabei angesichts der Farblosigkeit der *m*-Nitroansole und der Farbigkeit der *m*-Nitrophenolsalze die Alkalimetalle für farberzeugende, also chromogene Atome erklären zu müssen, so kann die Wahl nicht zweifelhaft sein. Man wird auch die farbigen *m*-Nitrophenolderivate als »*m*-Chinoïde« aufzufassen und eben nur anzunehmen haben, dass dieser in Form des einfachsten *m*-Chinons (noch) nicht isolirbare Typus unter gewissen Bedingungen doch reell und stabil wird.

Schliesslich sei zur Vermeidung von Missverständnissen noch erklärt, dass die chinoïden Formeln für *o*- und *p*-*aci*-Nitrophenole  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{NO. OR} \end{smallmatrix}$  natürlich nur gebraucht sind im Anschluss an die allgemein übliche Chinonformel. Sie stehen und fallen mit dieser, würden aber bei der nach meiner Ansicht sogar nothwendigen Abänderung der Chinonformel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  ebenso leicht abgeändert werden können.

Dass mit der Constitution der Salze aus einfachen Nitrophenolen auch die der complicirteren, farbigen Salze entsprechend umzuformen sind, ist eine selbstverständliche Consequenz der obigen Entwicklungen. So können z. B. die von Borsche neuerdings structurell aufgeklärten Purpurate, die Producte der Reaction von Polynitrokörpern und Cyankalium, natürlich nicht die ihnen bisher beigelegte Formel echter Nitrophenolsalze beibehalten; sie müssen ebenfalls chinoid sein.

## Experimentelles.

Der Nachweis der Farblosigkeit aller constitutiv unveränderlichen Nitroderivate farbloser Kohlenwasserstoffe ist bisher noch nicht geführt; denn schon Mononitrobenzol wird bekanntlich stets gelb erhalten und ist deshalb auch überall als gelbe Flüssigkeit beschrieben. Reines Nitrobenzol ist aber farblos; denn ein aus Benzoëssäure hergestelltes Benzol lieferte, nitriert, nach wiederholtem Fractioniren und Ausfrieren ein nicht mehr gelbstichiges Nitrobenzol. Die durch Umkrystallisiren bequem zu reinigenden Polynitrobenzole waren auf diese Weise trotz mancher gegentheiler Literaturangaben unschwer farblos zu erhalten, nämlich alle drei Dinitrobenzole, 1,2,4- und 1,3,5-Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Trinitroxylol und Trinitrocumol. Doch färbte sich das Mononitrobenzol beim Stehen langsam wieder gelblich, wahrscheinlich in Folge von Veränderung oder Oxydation minimaler Mengen von Verunreinigungen<sup>1)</sup>. Auch die Angabe, die Mononitronaphtaline seien gelb, obgleich die Dinitronaphtaline farblos sind, hat corrigirt werden können. Denn das aus  $\beta$ -Naphtylamin gewonnene  $\beta$ -Nitro-naphtalin war zwar anfangs gelb, liess sich aber durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle unschwer in völlig farblosen Platten erhalten. So fällt auch die Annahme, dass die erste Nitrogruppe in Naphtalin »bathochrom«, die zweite umgekehrt »hypsochrom« wirke<sup>2)</sup>, dahin. Hierbei sei auch daran erinnert, dass nicht nur Mononitroparaffine, sondern auch Dinitromethan, Phenyl-dinitromethan und Dinitroäthan, sowie Trinitromethan, Trinitroäthan und Tetranitromethan farblos sind. Besonders hervorzuheben ist auch die Farblosigkeit der Trinitrobenzoëssäure, ihrer Ester und namentlich ihrer Monometallsalze,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOMe}$ , weil hier trotz der salzbildenden Gruppe  $\text{COOH}$  selbst drei Nitrogruppen bei der Salzbildung garnicht chromophor wirken.

Farblos sind aber insbesondere auch alle constitutiv unveränderlichen echten Nitrophenolderivate, also alle Alkyl- und Acyl Derivate  $\text{Ar} < \begin{matrix} (\text{NO}_2)_n \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  und  $\text{Ar} < \begin{matrix} (\text{NO}_2)_n \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO.R}$ , vorausgesetzt, dass sie, was allerdings manchmal nicht zu erreichen ist, in völlig reinem Zustande vorliegen. Die meisten derartigen Verbindungen sind auch bereits als farblos, einige aber doch als mehr oder minder gelb beschrieben; namentlich gerade die hier wegen ihrer isomeren farbigen *o*-Aether besonders wichtigen, echten Trinitro- und *o*-Nitro-Phenolderivate.

<sup>1)</sup> Vielleicht hängt damit die Beobachtung von Mühlbein (Dissert. Leipzig 1906) zusammen, dass sich die Zähigkeit des frisch destillirten Nitrobenzols beim Aufbewahren ändert.

<sup>2)</sup> H. Kauffmann, l. c. S. 45.

Trinitro-anisol und Trinitro-phenetol werden als Hauptproducte bei der später beschriebenen Darstellung ihrer chinoïden Isomeren auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln mit Hülfe von Thierkohle stets gelblich erhalten. Jedoch entfärbt sich ihre gelbliche ätherische Lösung durch wiederholtes Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung vollkommen. Die ätherische Lösung der Trinitrophenoläther wird nach mehrstündigem Stehen allerdings wieder deutlich gelb, jedenfalls aber nur deshalb, weil geringe Mengen durch den Wassergehalt des Aethers langsam zu Pikrinsäure verseift werden. Beseitigt man nämlich diese Wirkung des Wassers durch sofortiges Schütteln der Aetherlösung mit entwässertem Natriumsulfat und rasches Verdunsten im trocknen Luftstrom, so erhält man über Phosphorpentoxyd farblose Krystalle von Trinitro-Anisol und -Phenetol, die sich auch aus trockenem Aether oder Benzol farblos umkrystallisiren lassen, aber an feuchter Luft langsam wieder schwach gelblich werden. Diese farblosen Aether schmelzen fast genau wie die bekannten gelblichen Präparate bei 64° bzw. 78.5°, werden jedoch hierbei ebenfalls, wohl in Folge minimaler Zersetzung, ganz schwach gelb. Wichtig ist aber, dass die farblosen Lösungen dieser farblosen Trinitrophenoläther auch bei genauester optischer Prüfung im Koenig-schen Spectralphotometer nur ebenso viel Strahlen absorbiren wie die reinen Lösungsmittel, dass sie also auch »optisch farblos« sind. (Genaueres s. weiter unten.)

Trinitrophenolacetat haben Tommasi und David<sup>1)</sup> aus Pikrinsäure und Essigsäureanhydrid dunkelgelb erhalten. Behandelt man aber trocknes Silberpikrat mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid (reines Acetylchlorid wirkt zu heftig ein), so erhält man eine völlig farblose Lösung des Acetats, die auch im Spectralphotometer keine Absorption erkennen lässt und beim Verdunsten über Phosphor-pentoxyd farblose Krystalle mit dem von den genannten Autoren angegebenen Schmp. 76° liefert. Wie zu erwarten, wird dieses Acetat durch Feuchtigkeit besonders rasch und stark gelb; diese durch freie Pikrinsäure verunreinigten Krystalle lassen sich alsdann nicht mehr entfärben.

*o*-Nitro-anisol soll nach allen Literaturangaben eine gelbe, sogar tiefgelbe Flüssigkeit sein. In der That waren alle auch noch so sorgfältig hergestellten Präparate gelb, und liessen sich auch durch Schütteln mit alkalischem Wasser nicht entfärben, sei es wegen der Schwäche des *o*-Nitrophenols, sei es weil *o*-Nitrophenolnatrium, gleich dem Nitronaphtolnatrium nach Witt und Schneider<sup>2)</sup> in dem zugehörigen Aether etwas löslich ist. Farbloses *o*-Nitroanisol er-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 169, 167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 1934 [1901].

hält man nur aus frisch dargestellten, trocknen und möglichst luftfreien Präparaten durch wiederholte Destillation im Vacuum und schliesslich im Vacuum des Kathodenlichts in zugeschmolzenen Apparaten. Ein auf diese mühsame Weise gereinigtes *o*-Nitroanisol war auch »optisch farblos« zu Folge seines Verhaltens im Spectrophotometer; es schmolz bei  $9.4^{\circ}$ , also  $0.3^{\circ}$  höher als der gewöhnliche gelbe Aether, der, wie angegeben, den Schmp.  $9.1^{\circ}$  zeigte.

*o*-Nitrophenol-acetat wird dagegen, obgleich auch als gelb beschrieben, viel leichter farblos erhalten; sowohl die aus dem Natriumsalz, als auch die aus dem Silbersalz durch Acetylchlorid in ätherischer Verdünnung erhaltenen wasserhellen Nadeln absorbirten im Spectrophotometer ebensowenig Licht, wie Chloroform oder Aether.

Die bisherigen Beispiele zeigen wohl zur Genüge, dass alle constitutiv unveränderlichen echten Nitrophenolderivate in völlig reinem Zustand farblos sind — natürlich in demselben relativen Sinne, wie man von farblosen Körpern überhaupt zu sprechen berechtigt ist. Es ist danach wohl zweifellos, dass z. B. der als gelblich beschriebene Trinitrophenol-isobutylester<sup>1)</sup>, das Pikrylchlorid und das stellungsisomere Trinitrochlorbenzol<sup>2)</sup> ebenso wenig gelb sind, als die von Blanksma<sup>3)</sup> beschriebene niedrig schmelzende »gelbe Modification« des Tetranitroanisols, zumal letzteres von demselben Autor bereits als farblos angeführt wird.

Die constitutiv unveränderlichen Nitrophenolderivate erweisen sich auch bei Aenderung der äusseren Bedingungen (Temperatur und Natur des Lösungsmittels) stets als optisch unveränderlich, also stets als völlig farblos, während hierbei die fast farblosen oder nur schwach farbigen freien Nitrophenole unter gleichen Umständen ihre Farbintensität mehr oder minder deutlich verändern. Durch das Auftreten bezw. durch die Verstärkung der Körperfarbe wird also die chinoide Isomerisation oder auch die »constitutive Variabilität« der Wasserstoffverbindung im Gegensatz zur »constitutiven Stabilität« der constant farblosen Alkyl- und Acyl-Verbindungen direct sichtbar gemacht. Im Speciellen zeigen die einzelnen Nitrophenole folgende Verhältnisse, die zwar zum Theil schon bekannt sind, aber an den ganz reinen Stoffen genau geprüft wurden.

*p*-Nitrophenole sind nicht nur im festen Zustande, sondern auch in Lösungen nicht oder kaum dissociirender Medien (Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform, Aether) farblos. Schwach gelb sind nur alkoholische und deutlich gelb Pyridin-Lösungen. Dass auch die

1) Meisenheimer, Ann. d. Chem. 323, 205.

2) Nietzki und W. Zänker, diese Berichte 36, 3953 [1903].

3) Rec. trav. chim. 23, 111.

wässrige Lösung des undissociirten *p*-Nitrophenols farblos ist und nur die Ionen des *aci-p*-Nitrophenols gelb sind, darauf beruht ja seine Anwendung als Indicator. Farblos ist auch das durch Umkrystallisation gereinigte *α*-Nitronaphtol. Die Tendenz zur Bildung der *aci*-Formen ist also bei den freien *p*-Nitrophenolen nur gering.

*o*-Nitrophenole zeigen umgekehrt die relativ grösste Neigung zur Isomerisation. Festes *o*-Nitrophenol und *o*-Nitrokresol sind als citronengelb bekannt; sie werden zwar durch mehrfaches Umkrystallisiren und die beim *aci-o*-Nitrophenoläther beschriebenen Reinigungsmethoden wesentlich heller, bleiben aber im Gegensatz zur Pikrinsäure stets schon für das blosse Auge noch deutlich gelb.

Auch die gelbe, wässrige Lösung wird selbst durch starke Salzsäure nur wenig heller; desgleichen sind die Lösungen nicht nur in Alkohol, sondern auch in Benzol und Chloroform immer deutlich gelb. Nur Aether- und Ligroïn-Lösungen erscheinen sehr schwach gelbstichig; aber sowohl diese Letzteren als auch *o*-Nitrophenoldampf, der dem blossen Auge farblos erscheint, zeigen in dickerer Schicht im Spectroskop noch schwach, aber doch deutlich die für schwach gelbe Stoffe charakteristische Absorption im Violett. Dies wurde für *o*-Nitrophenoldampf in einer etwa 30 cm langen, mit Asbest umwickelten und auf etwa 300° erhitzten Glasröhre constatirt.

*m*-Nitrophenol verhält sich etwa wie *p*-Nitrophenol; denn seine in der Literatur als schwefelgelb beschriebenen Krystalle werden durch öfteres Umkrystallisiren fast farblos, und seine wässrigen und alkoholischen Lösungen sind zwar deutlich gelbstichig, werden aber durch etwas Salzsäure vollkommen entfärbt. Die Lösungen in den übrigen organischen Medien erscheinen dem blossen Auge ebenfalls farblos.

2,4-Dinitrophenol, das durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure farblos erhalten wurde, und Trinitrophenol zeigten keine wesentlich neuen Erscheinungen — mit der Ausnahme, dass die (fast) »farblose« Pikrinsäure, nach Marckwald<sup>1)</sup> dargestellt, zwar in festem Zustand und auch in Chloroform- oder Ligroïn-Lösung dem Auge farblos erscheint, aber doch zu Folge der unten zusammengestellten spectralphotometrischen Versuche im Gegensatz zum Trinitroanisol und Trinitrophenol nicht optisch farblos ist, sondern violettes Licht absorbiert. Pikrinsäure enthält also unter allen Umständen doch stets noch geringe Mengen von *aci*-Trinitrophenol. Uebrigens wird auch die feste, fast farblose Pikrinsäure an feuchter Luft rasch wieder schwach gelblich, wohl in Folge einer Anziehung von Spuren Wasser, das dann noch etwas mehr *aci*-Trinitrophenol erzeugt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1128 [1900]



Ueber die Menge der in den festen Nitrophenolen als feste Lösung vorhandenen farbigen *aci*-Nitrophenole geben folgende Versuche wenigstens einige Anhaltspunkte. Sie beruhen auf einem Vergleich der Farbintensität der Wasserstoffverbindungen mit der ihrer Alkalisalze, die als »totale Chinoide« betrachtet wurden.

Sehr verdünnte ( $1/1000$ -n.) Lösungen von Kaliumpikrat bezw. *o*-Nitrophenolat wurden so lange zu einer bekannten Menge (50 g) von Kreide (oder Baryumsulfat) hinzugefügt, bis die Masse nach dem Trocknen möglichst genau die gleiche Farbintensität aufwies, wie reinstes gepulvertes Trinitrophenol bezw. *o*-Nitrophenol — wobei die Farben durch die Strichmethode verglichen wurden. Diese freilich ziemlich rohe Methode ergab wenigstens, dass der chinoide Antheil in dem stärkst farbigen *o*-Nitrophenol kaum mehr als 1 pCt., in der Pikrinsäure aber noch erheblich weniger beträgt — also in jedem Falle sehr gering ist.

Genauere Vergleichsversuche über die Körperfarbe bezw. die Lichtabsorption von echten Nitrophenoläthern mit *aci*-Nitrophenoläthern sowie mit den freien Nitrophenolen und den fast total als *aci*-Körper aufzufassenden Nitrophenolsalzen sind von Hrn. Dr. H. Gorke in verschiedenen Lösungsmitteln so präcis als möglich ausgeführt worden, namentlich auch um den Antheil der farbigen »*aci*-Form« in den freien Nitrophenolen möglichst quantitativ zu bestimmen. Dies gelang jedoch wegen der geringen Empfindlichkeit des Auges für die hier ausschliesslich in Betracht kommenden gelben bis gelbrothen Lösungen nur unvollkommen. Schon die photographische Aufnahme der Absorptionsspectren vermittelt eines kleinen Vogel'schen Spectrographen gelang nicht mit den gewöhnlichen orthochromatischen Platten, sondern nur mit solchen, deren Empfindlichkeit durch Behandlung mit Chinolinblau und Cyanin, noch besser mit Pinachrom<sup>1)</sup> bis zur C-Linie gesteigert worden war. Die so gewonnenen, mittels eines Spectrographen aufgenommenen Photographien, deren Orientirung durch die Spectrallinien des Heliums geschah, seinen in Folgendem nur in kurzem Auszug wiedergegeben<sup>2)</sup>.

Die erste Beobachtungsreihe erwies die völlige optische Farblosigkeit von reinem Trinitrophenol, Trinitroanisol und *o*-Nitroanisol, und in scharfem Gegensatz hierzu die starke Lichtabsorption des *aci*-*o*-Nitrophenoläthers und des entsprechenden *aci* Trinitroäthers. Berücksichtigt man die die *aci*-Aether begleitende Menge der farblosen, isomeren Aether, so absorbiren gleich concentrirte Lösungen des *o*-

<sup>1)</sup> Vogel, Handbuch und Taschenbuch der Photographie.

<sup>2)</sup> Ausführlich sind die Spectren in der Dissertation des Hrn. Gorke (Leipzig 1905) graphisch dargestellt.

Derivates und des Trinitroderivates fast gleich stark. Eine zweite Beobachtungsreihe zeigte ausserdem für die *o*-Nitroreihe, dass der Farbunterschied zwischen dem Alkalisalz und dem *aci*-Aether schon in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser und Chloroform) bei gleicher Concentration nicht erheblich, und in gleichem Lösungsmittel (absolutem Alkohol) nur sehr wenig in dem Sinne verschieden sind, dass die etwas tiefer rothen Lösungen des *aci*-Aethers etwas stärker absorbiren. Drittens wurde *o*-Nitrophenol in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und mit seinem Natriumsalz optisch verglichen. Das Absorptionsvermögen der Wasserstoffverbindung ist natürlich viel schwächer, bleibt aber selbst in rauchender Salzsäure noch deutlich bestehen, im Unterschiede zu dem Fehlen jeder Absorption in reinem *o*-Nitroanisol, und als Anzeichen vom Vorhandensein merklicher Mengen undissociirten *aci*-Nitrophenols unter diesen Umständen. Eine Serie zeigte die analogen Verhältnisse für die Trinitrophenolreihe, wobei die fast gleiche Lichtabsorption der sehr weitgehend (als *aci*-Form) dissociirten Pikrinsäure und des Natriumpikrats in wässriger Lösung, vor allem aber die Erscheinung zu beachten war, dass auch die reinste, anscheinend farblose Pikrinsäure im Unterschiede zum Trinitroanisol (s. oben) selbst in indifferenten Lösungsmitteln merklich violettes Licht absorbirt, also nicht unmerkliche Mengen von *aci*-Trinitrophenol auch unter diesen Bedingungen enthält.

Die Versuche zur quantitativen optischen Analyse derartiger Lösungen, also indirect zur quantitativen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Mengen von *aci*-Nitrokörpern, ergaben wegen der geringen Genauigkeit aller derartigen Apparate wenig befriedigende Resultate. Die relativ genauesten Messungen gestattete das Spectralphotometer von Koenig in der Neuconstruction von Martens und Grünbaum<sup>1)</sup> wegen der Verwendbarkeit von monochromatischem Licht, wobei als Lichtquelle ebenfalls eine Helium-Röhre diente. Doch konnten leider die Schichtendicken nicht genügend verkleinert, und daher nur recht verdünnte Lösungen untersucht werden; denn concentrirtere farbige Lösungen verdunkelten das Gesichtsfeld so sehr, dass genauere Messungen nicht mehr möglich waren. Und auch die Verdünnung konnte nur begrenzt gesteigert werden, da die Messungen, wie die Aufnahmen der Absorptionsspectren zeigten, bereits bei blauem Lichte ausgeführt werden mussten, noch verdünnter Lösungen aber alsdann im äussersten Violett hätten untersucht werden müssen. So sei in Folgendem nur eine kleine Tabelle für Pikrinsäure in wässriger Lösung ausgeführt.

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. [4] 12, 989 [1903].

Farbe des Lichtes	Wellenlänge	Concentration	Absorptions-Coefficient
blau	447.2	0.01	3.10
»	—	0.001	0.32
»	—	0.0001	0.00
grün	501.6	0.01	0.983
»	—	0.001	0.888
»	—	0.0001	0.000

Die bekanntlich ziemlich unsicheren Versuche mit weissem Licht in einem Apparate mit Lummer-Brodhun'schem Würfel ergaben als einzig ziemlich sicheres, aber auch wichtiges Ergebniss, dass gleich concentrirte, absolut-alkoholische Lösungen von *o*-Nitrophenolkalium und *aci-o*-Nitroanisol (nach Abzug des begleitenden echten Nitroanisols) fast dieselbe Farbe und Farbintensität zeigten.

Ueberall zeigt sich also übereinstimmend: Freie Nitrophenole sind zwar stets ganz überwiegend echte Nitrokörper, enthalten aber doch in der Regel (auch in sogen. indifferenten Lösungen) sehr kleine Mengen der *aci*-Nitrokörper, deren Menge in der Reihenfolge: *o*-Nitrophenole, Trinitrophenol, 2.4-Dinitrophenol, *m*- und *p*-Nitrophenole abnimmt und bei Letzteren (fast) gleich Null geworden ist.

Nicht in gleicher Reihenfolge wächst aber die Tendenz zur Bildung der farbigen *aci*-Nitrophenol-Ionen; denn das stärkst farbige *o*-Nitrophenol hat die geringste, das kaum noch farbige Trinitrophenol die grösste Neigung zur »Ionisationsisomerie«.

Colorimetrische Bestimmungen des farbigen chinoïden Antheils in wässrigen Nitrophenollösungen und zwar durch deren Vergleich mit gleichconcentrirten Lösungen ihrer Salze sind schon vor geraumer Zeit durch meinen damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Voegelen ausgeführt worden. Macht man die freilich nicht bewiesene, aber doch sehr wahrscheinliche Annahme, dass alkalische Lösungen praktisch nur farbige *aci*-Nitrophenol-Ionen, also 100 pCt. *aci*-Form, enthalten<sup>1)</sup>, so kann man durch Vergleich dieser Alkali-Lösungen mit rein wässrigen oder auch angesäuerten Lösungen den Umfang des Gleichgewichts zwischen echtem und *aci*-Nitrophenol

<sup>1)</sup> Diese Annahme ist sehr wahrscheinlich aus folgendem Grunde: Organische Nitroderivate, bei denen intramolekulare Umlagerung (in *aci*-Nitroderivaten) ausgeschlossen ist, verhalten sich im wesentlichen wie organische Halogenderivate, wie denn z. B.  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ebenso wenig sauer ist wie  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . So dürfen die echten Nitrophenole auch hinsichtlich ihrer Stärke mit den Chlorphenolen verglichen werden, also echtes Trinitrophenol mit Trichlorphenol. Letzteres besitzt nun, wie sich aus der Hydrolyse des Natriumsalzes (0.37 pCt. bei  $v_{32}$  und 25°, diese Berichte 32, 3083 [1889]) nach Walker (Zeitschr. für phys. Chem. 32, 137 [1900]) berechnet, die Affinitätsconstante  $k = 2.8 \times 10^8$ . Trinitrophenol sollte eine Säure von derselben Grössenordnung der Stärke,

und dessen Beeinflussung durch Aenderung des Dissociationsgrades in den angesäuerten Lösungen wenigstens annähernd schätzen. Auch hier waren wohl in erster Linie wegen mangelnder Empfindlichkeit des Auges für gelb die Resultate mit dem Colorimeter von Donnann-Ostwald und von Dubosq sehr schwankend; etwas besser diejenigen mit dem Krüss'schen Doppelspaltapparat<sup>1)</sup>, vermittelt welchem zunächst der Extinctionscoefficient und daraus durch Division mit der Concentration das Absorptionsverhältniss ermittelt wurde.

Das Verhältniss zwischen dem farbigen Antheil und dem dissociirten Antheil (siehe allgemeiner Theil) konnte am besten beim 2.4-Dinitro-phenol untersucht werden, da dieses eine mittelstarke Säure ist, deren Dissociationsgrad genügend gross ist und auch bei wechselnder Verdünnung stark genug wechselt.

Die folgende Tabelle giebt für die sehr verdünnten Lösungen von freiem Dinitrophenol den farbigen Antheil in Procenten, auf die gleichverdünnte Lösung des Natriumsalzes = 100 bezogen, und ebenso den aus den bekannten Leitfähigkeiten berechneten dissociirten Antheil, ebenfalls in Procenten, auf den Zustand völliger Dissociation = 100 bezogen.

$v$	dissociirt	farbig
512	18.3 pCt.	19.9 pCt.
1024	25.2 »	25.8 »
2048	32.6 »	31.9 »

Wie man sieht, ist der dissociirte Antheil dem farbigen nahezu gleich; d. i. in Dinitrophenol-Lösungen ist — freilich innerhalb der nicht unbeträchtlichen Fehlergrenzen der Methode — der zu farbigem *aci*-Dinitrophenol isomerisirte Antheil anscheinend auch völlig ionisirt; erhebliche Mengen von undissociirtem *aci*-Nitrokörper sind kaum vorhanden, der farblose Antheil ist im wesentlichen undissociirtes, echtes Dinitrophenol.

Trinitro-phenol kann wegen seiner weitgehenden Dissociation noch weniger genaue Resultate geben. Immerhin ergab sich für Pikrinsäurelösungen von  $v = 1024$  der colorimetrisch bestimmte farbige Antheil zu 93.3 pCt. (bezogen auf Kaliumpikrat-Lösung = 100 pCt.) und der durch Leitfähigkeit bestimmte dissociirte Antheil zu 97—99 pCt.<sup>2)</sup>

also recht schwach sein. *aci*-Trinitrophenol besitzt aber nach Rothmund und Drucker (Zeitschr. für phys. Chem. 46, 827), die Affinitätsconstante  $k = 0.0164$ , ist also rund 600000-mal stärker als Trichlorphenol. Angesichts dieses gewaltigen Unterschieds wird, selbst wenn echtes Trinitrophenol stärker sein sollte als Trichlorphenol, doch die *aci*-Verbindung immer noch eine so viel stärkere Säure bleiben, dass die Pikrate praktisch fast total als *aci*-Salze aufgefasst werden dürften.

<sup>1)</sup> Vergl. Krüss, Handbuch für Spectralanalyse.

<sup>2)</sup> Rothmund u. Drucker, Zeitschr. für phys. Chem. 46, 827.

Die Differenz kommt jedenfalls auf das Konto der colorimetrischen Methode; doch besteht auch hiernach eine wässrige Pikrinsäure-Lösung im wesentlichen nur aus viel farbigem, fast völlig dissociirtem *aci*-Körper und nur wenig undissociirtem, farblosem Trinitrophenol, sodass also die Mengen von undissociirtem *aci*-Nitrokörper und dissociirtem Nitrophenol mindestens sehr zurücktreten.

*p*-Nitrophenol zeigte zum Theil wohl wegen der hier besonders grossen Fehlerquellen, also wegen der sehr geringen Farbintensität und der sehr geringen Dissociation der wässrigen Lösungen, noch weniger gute Uebereinstimmung zwischen dem dissociirten und dem farbigen Antheil, obgleich die Präparate so rein als möglich in reinstem Wasser und unter allen Cautelen untersucht wurden. Die folgenden Zahlen sind Mittelwerthe aus mehrfach wiederholten Versuchsreihen:

$v$	dissociirt	farbig
64	0.25 pCt.	0.44 pCt.
128	0.36 »	0.46 »
256	0.51 »	0.77 »
1024	1.0 »	2.11 »

Hiernach scheinen also wässrige *p*-Nitrophenollösungen bereits gewisse Mengen von undissociirtem *aci*-Nitrokörper zu enthalten.

Für *o*-Nitrophenol gilt dies unzweifelhaft. Nach den hier nicht ausführlich wiedergegebenen Versuchen sind in etwa  $\frac{1}{1000}$ -*n*-Lösung zufolge der Leitfähigkeit ( $\mu_{1024} = 2.7$ ) weniger als 1 pCt. dissociirt, aber reichlich 3 pCt. (auf Na-Salz = 100 pCt. bezogen) farbiger *aci*-Nitrokörper enthalten, also rund 2 pCt. des Letzteren im undissociirten Zustande gelöst.

Dass in allen Nitrophenollösungen bei Anwesenheit von Salzsäure mit zunehmendem Rückgang des dissociirten Antheils auch der farbige Antheil zurückgeht, lässt sich schon mit blossem Auge beobachten, genauer aber mit dem Krüss'schen Doppelspaltapparat verfolgen.

Eine Lösung von 0.1 g Pikrinsäure in 500 ccm (Lösung A) d. i. von  $v = 1145$ , ergab den Extinctionscoefficienten 0.903.

Von dieser Lösung wurden je 10 ccm zuerst mit ebenso viel reinem Wasser (1) und dann mit demselben Volumen Salzsäure von zunehmender Concentration (2 bis 6) versetzt und deren Extinctionscoefficient bestimmt. Setzt man den farbigen Antheil von (1) = 100, so ergab sich:

1.	Pikrinsäure bei $v_{1145}$ ohne HCl, farbiger Antheil . . .	100 pCt.
2.	» + 10 ccm $\frac{n}{100}$ -HCl, » » . . .	97.8 »
3.	» + 10 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl, » » . . .	93.6 »
4.	» + 10 ccm $\frac{n}{1}$ -HCl, » » . . .	68.2 »
5.	» + 30-proc. HCl, » » . . .	20.2 »
6.	0.1 g Pikrinsäure in 1000 ccm 30-proc. HCl farbiger Antheil	6.7 »

Je mehr sich also das farbige, dissociirte *aci*-Trinitrophenol in die undissociirte Substanz umwandelt, um so mehr wird gleichzeitig echtes farbloses Trinitrophenol zurückgebildet.

Dinitrophenol-Lösungen werden schon durch wenig Salzsäure farblos; 10 ccm einer Lösung von 0.1 g in 200 ccm Wasser gebrauchten nur 1.83 ccm  $\frac{n}{10}$ -HCl bis zur Erreichung des Nullpunktes im Colorimeter; *p*-Nitrophenol-Lösungen werden natürlich entsprechend ihrer Verwendung als Indicator schon durch Spuren Salzsäure entärbt. *o*-Nitrophenol wird dagegen in wässriger Lösung selbst durch viel Salzsäure nur etwas heller, aber nie farblos. Diese Lösungen, die praktisch gar kein dissociirtes Nitrophenol mehr enthalten können, enthalten also zweifellos noch merkliche Mengen undissociirtes *aci-o*-Nitrophenol.

## 162. A. Hantzsch und S. M. Auld: Ueber Mercuri-Nitrophenole.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Nachdem durch die Entdeckung der farbigen *aci*-Nitrophenoläther nachgewiesen worden ist, dass nur die farblosen Nitrophenole diesem Namen entsprechend echte Nitrokörper sind, und dass die schwachfarbigen Nitrophenole feste Lösungen von geringen Mengen farbiger *aci*-Nitrophenole in grossen Mengen farbloser Nitrophenole darstellen, bot auch die Untersuchung anderer Nitrophenolderivate ein erhöhtes Interesse dar, insbesondere der Mercuriderivate.

Die bisher noch nicht dargestellten Mercurinitrophenole konnten zunächst vielleicht in zwei verschiedenen Typen existiren: erstens als echte Mercurisalze der Nitrophenole, und sodann, nach der Einwanderung des Quecksilbers in den Benzolkeim, als wahre Mercurinitrophenole. Dies wurde in der That bestätigt. Vor allem aber führte diese Untersuchung zu einem neuen, freilich indirecten Beweis von der Auffassung der farbigen Nitrophenolderivate als chinoiden *aci*-Nitrokörper. Denn aus sämtlichen Nitrophenolen lassen sich eigenthümliche Mercurianhydride von intensiver Farbe darstellen, die, wie gezeigt werden wird, nur der chinoiden Formel  $O:C_6H_5 \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{Hg} \end{matrix} > O$  entsprechen, also gar keine echten Nitrophenolabkömmlinge sein können. Die diesen Anhydriden zugehörigen Mercurinitrophenole und ihre Salze zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften und namentlich dieselben Farbenscheinungen wie die quecksilberfreien Nitro-