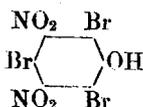


#### 49. A. Hantzsch: Über Isomerie von Nitrophenolsalzen und die Existenz von Metachinoiden.

(Eingegangen am 2. Januar 1907.)

Wie bereits bei Entdeckung der *chromo*-Nitrophenoläther bemerkt worden ist, hat die Tatsache, daß diese Alkylderivate rot, die zugehörigen Alkalisalze aber, wie z. B. die des Trinitrophenols, meist gelb sind, zur Vermutung der Existenz von zwei isomeren Nitrophenolsalzen geführt: nämlich einer gelben und einer roten Reihe, so daß die roten *chromo*-Ester den roten Alkalisalzen entsprechen würden. Diese Vermutung wurde gestützt durch gewisse, teilweise schon längst bekannte Beobachtungen, so z. B. durch die Existenz eines orange-gelben und eines roten *o*-Nitrophenolnatriums. Freilich könnte, da diese Salze sich durch den Gehalt von  $\frac{1}{2}$  oder 1 Mol. Wasser unterscheiden, diese Differenz im Krystallwassergehalt für den Unterschied der Farbe verantwortlich gemacht werden, wie dies auch wohl allseitig stillschweigend geschehen ist. Aber mit Unrecht; denn es ist mir auf Grund von Beobachtungen des Hrn. Dr. Gorke zunächst im Verein mit Hrn. E. Borchers gelungen, gelbe und rote Alkalisalze von Nitrophenolen auch wasserfrei zu erhalten. Von denselben sind allerdings die Repräsentanten der einen Reihe, so z. B. die roten Salze aus *p*-Nitrophenol und Pikrinsäure, in der Regel so unbeständig, daß sie nicht rein erhalten werden können; sie halten sich meist nur bei einem geringen Überschuß von freiem Alkali und isomerisieren sich ohnedem entweder zu den stabilen Salzen oder zersetzen sich partiell in undefinierbare Produkte. Vor allem aber blieb die Verschiedenheit auf den festen Zustand beschränkt; rote und gelbe Salze gaben, wie die längst bekannten gelben und roten Thallopikrate, identische Lösungen und konnten daher immerhin noch als bloße »Modifikationen« angesehen werden. Endlich ist es jedoch auch geglückt, von einem Nitrophenol zwei deutlich verschiedene, völlig reine, farbige Salze darzustellen, von denen jede Form relativ so stabil ist, daß beide auch in wäßriger Lösung als solche erhalten werden können, und in dieser Lösung, wie zu erwarten gleiche Molekulargröße bzw. gleiche Ionenkonzentration und gleiche Leitfähigkeit zeigen. Dieser wichtige Nachweis ist Hrn. N. Rosanoff bei den Salzen aus Tribrom-*m*-dinitrophenol



gelungen. Von diesem völlig farblosen Nitrokörper leiten sich ein gelbes und ein rotes Kaliumsalz von gleicher Zusammensetzung und

von dem oben erwähnten Verhalten ab. Damit ist der Nachweis geliefert: die an sich farblosen Nitrophenole liefern zwei verschiedenfarbige isomere Alkalisalze; und daraus folgt wieder: die verschiedenfarbigen — gelben und roten — *chromo*-Nitrophenolsalze gehören auch dann zwei konstitutiv verschiedenen Reihen an, wenn sie sich durch Verschiedenheit (Anwesenheit oder Abwesenheit) des Wasser- oder Alkoholgehaltes oder durch Verschiedenheit des Alkalimetalls unterscheiden.

Daß der Krystallwassergehalt (oder Krystallalkoholgehalt) für die Körperfarbe unwesentlich ist, wird bereits durch die eben erwähnten zwei isomeren Kaliumsalze aus Tribromdinitrophenol insofern bewiesen, als beide mit und ohne Krystallalkohol erhalten werden können und in beiden Zuständen ihre gelbe, bezw. rote Farbe gleichzeitig bewahren. Aber auch die an sich mögliche Annahme, daß die Farbe eines Salzes durch den bloßen Krystallwassergehalt aufgehellt und gewissermaßen »verwässert« werden könnte, daß also z. B. das im wasserfreien Zustande rote Kaliumsalz des *o*-Nitrophenols aus diesem Grunde durch 1 Mol. Krystallwasser orangegelb würde, ist dadurch ausgeschlossen, daß außer dem längst bekannten roten *o*-Nitrophenolammonium ein rein gelbes Salz in wasserfreiem Zustande hergestellt werden kann, und zweitens dadurch, daß bei einer anderen Salzreihe genau das Umgekehrte auftritt. Die Natrium- und Kaliumsalze aus 2-6-Dinitro-*p*-kresol (Viktoriagegelb) sind nämlich wasserhaltig dunkelrot und verwittern zu wasserfreien dunkelgelben Salzen, sind also gerade im Hydratzustande intensiver farbig, während sich beim Ammoniumsalz die Erscheinung wieder umkehrt: es ist wasserhaltig gelb und wasserfrei rot. Alle diese Tatsachen zeigen also: die Farbe ist von der An- oder Abwesenheit von Krystallwasser ganz unabhängig; von ein und demselben Nitrophenol können sich wasserhaltige gelbe und wasserhaltige rote, aber auch wasserhaltige rote und wasserfreie gelbe Salze ableiten. Danach sind aber auch solche verschiedenfarbige Nitrophenolsalze, die nicht in zwei wirklichen Isomeren erhalten werden können, sondern nur in zwei durch den Krystallwassergehalt verschiedenen Formen, konstitutiv verschieden, und das Krystallwasser hat nur sekundär insofern einen Einfluß, als es die unter den herrschenden Bedingungen labile, bezw. garnicht existenzfähige Reihe (bald die gelbe, bald die rote) konserviert. Daß ferner zwei verschiedenfarbige Alkalisalze ein und desselben Nitrophenols auch dann konstitutiv verschieden sein müssen, wenn sie verschiedene Alkalimetalle enthalten (wenn also z. B. das Natriumsalz gelb und das Kaliumsalz rot ist), wird dadurch bestätigt, daß das Natriumsalz aus Tribromdinitrophenol im Unterschiede zum Kaliumsalz nicht in zwei

verschiedenfarbigen Isomeren, sondern nur in einer einzigen und zwar gelben Form existiert, die dem gelben labilen Kaliumsalze völlig entspricht. Die Natur der »farblosen« Metallatome (der Alkalimetalle und des Ammoniums) ist also wie der Wassergehalt an sich ohne Einfluß auf die Körperfarbe, wohl aber indirekt insofern, als die Natur des Metallatoms bald die gelbe, bald die rote Salzreihe zu der beständigeren macht.

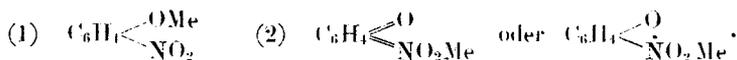
Orangefarbene »Mischsalze«. Bei der Salzbildung eines Nitrophenols entsteht je nach den Bedingungen meist entweder nur das gelbe oder das rote Salz. Die beiden Formen bilden also in der Regel scharf gesonderte Individuen, wie dies auch morphologisch durch die krystallographische Untersuchung des gelben und des roten Thallopikrats<sup>1)</sup> bewiesen worden ist. Doch hat diese Regel auch einige, freilich leicht zu erklärende Ausnahmen, die der oben hervorgehobenen, wesentlichen Gleichartigkeit der Körperfarbe aller gelben und aller roten Salze scheinbar widersprechen. Aus gewissen Nitrophenolen, namentlich der Metareihe, wurden weder gelbe noch rote, sondern »mittelfarbige« also orange Alkalisalze erhalten. Auch über deren Natur gibt das Verhalten der Tribromdinitrophenolsalze so durchsichtig Auskunft, daß das Wesen aller dieser orangefarbenen Salze damit im Prinzip aufgeklärt ist. Das primär aus Tribromdinitrophenol gefällte Salz, das ebenfalls mit und ohne Krystallalkohol orangefarben ist, ist notorisch ein »Mischsalz«, denn es läßt sich durch einfache (freilich sehr subtile) fraktionierte Krystallisation in das gelbe und das rote Salz spalten, die überhaupt nur auf diese Weise gewonnen werden können. Dieses orangefarbene Mischsalz läßt sich auch umgekehrt nicht nur durch Mischung der Komponenten, sondern auch sowohl aus dem gelben wie aus dem roten festen Salz durch Erhitzen regenerieren. Nach diesem letzteren Vorgang erscheint das Mischsalz übrigens wohl nicht als ein bloßes Gemenge, sondern als eine lockere chemische Verbindung oder feste Lösung von gelbem und rotem Salz, zumal seine Zusammensetzung bei konstanten äußeren Bedingungen konstant zu sein scheint. Somit dürften wohl alle orangefarbenen Salze aus Nitrophenolen solche Mischsalze sein, deren Trennung in die Komponenten freilich meist kaum gelingen dürfte.

#### Konstitution der isomeren Salze aus Nitrophenolen.

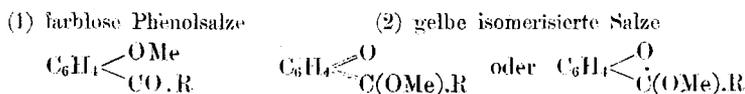
Schon die bloße Tatsache der Existenz von zwei isomeren Salzreihen ist von theoretischer Bedeutung, da danach der von mir aus der Entdeckung der roten *chromo*-Nitrophenoläther gezogene Schluß von dem Vorhandensein isomerisierter farbiger Formen sich nunmehr

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

auf einem neuen Wege ebenso notwendig ergibt. Denn wenn man auch die einen Salze nach der alten Auffassung als echte Nitrophenolsalze (1) auffassen wollte, so müßten doch mindestens die anderen Salze umgelagert sein und hätten die bekannten chinoiden Formeln (2) zu erhalten:



Allein diese anscheinend einfachste Deutung der beiden Reihen als derartige Strukturisomere ist nicht haltbar; denn echte nitrierte Phenolsalze der Formel (1) müßten farblos sein, wie denn auch nach meiner letzten Publikation<sup>1)</sup> über die Salze aus Oxybenzaldehyden und Oxybenzophenonen tatsächlich farblose Salze der echten Aldehyd- und Ketonphenole (1) neben den chinoiden farbigen Salzen (2) existieren:



Da aber beide Salzreihen aus Nitrophenolen farbige (gelb und rot) sind, müssen beide isomerisierte Nitrophenolsalze sein<sup>2)</sup>.

Die gelben und roten isomeren *aci*-Nitrophenolsalze könnten nun allerdings auch als Umlagerungsprodukte der farblosen echten Nitrophenole strukturisomer sein; sie könnten die der bekannten Diketon- und Superoxydformel des Chinons analogen Symbole erhalten:



Doch ist auch diese Formulierung deshalb ganz unwahrscheinlich, weil danach auch stickstofffreie Benzolderivate in gelben und roten Formen existieren sollten; vor allem aber deshalb, weil ganz analoge gelbe und rote Salze auch bei »Nichtbenzolderivaten« aufgefunden worden sind, für die sich also Strukturformeln, die wie die obigen eine aktive Beteiligung des Benzolringes an der Isomerie aufweisen, überhaupt nicht aufstellen lassen. Möglich wären natürlich noch zahlreiche andere Strukturformeln, aber alle nur unter Mitwirkung des Benzolringes; und so sind alle solche Formeln mit veränderten Benzolbindungen aus demselben Grunde auszuschließen: sie sind auf die

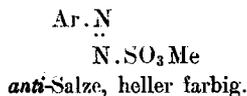
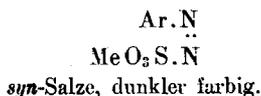
<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3080 [1906].

<sup>2)</sup> Hoffentlich werden damit nun auch die noch immer bisweilen gebräuchten alten Nitrophenolsalz-Formeln (vergl. z. B. L. Spiegel, diese Berichte **39**, 2638) endlich definitiv verschwinden.

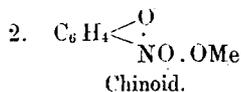
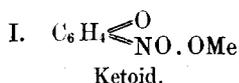
gelben und roten Salze, die sich aus aliphatischen Verbindungen, nämlich aus Dinitroparaffinen ganz analog bilden und sich auch ganz analog wie die *chromo*-Nitrophenolsalze verhalten, nicht zu übertragen — wie demnächst gezeigt werden soll.

Ähnliche Bedenken ließen sich auch gegen alle Partialvalenzformeln, bei welchen nach H. Kauffmann der Benzolring eine mehr oder minder wesentliche Rolle spielen soll, anführen; vor allem aber der Umstand, daß die hiernach einzuführende, ganz neue Art der Isomerie, die »Partialvalenz-Isomerie«, die Isomerie der gelben und roten *meta*-Nitrophenolsalze überhaupt nicht klar und präzise darzustellen, geschweige denn zu erklären vermag. Solange also Hr. H. Kauffmann diesen neuen Isomeriefall bei den Salzen der Nitrophenole mit seiner Auffassung nicht durch spezielle und bestimmte Formeln in Übereinstimmung zu bringen versucht, glaube ich von einer Diskussion von »Partialvalenz-Isomeren« absehen zu dürfen.

Da somit Struktur-Isomerie und Partialvalenz-Isomerie mindestens ganz unwahrscheinlich sind, bleibt nur noch die Annahme der Strukturidentität und die Möglichkeit von Stereoisomerie zu diskutieren. Diese Annahme ist aber auch die wahrscheinlichste. Schon danach steht der neue Isomeriefall nicht vereinzelt da; denn es gibt, freilich auf einem anscheinend entfernten Gebiete, ebenfalls eine rote bzw. dunkler farbige und eine gelbe bzw. heller farbige Salzreihe, die als Stereoisomere erwiesen worden sind: das sind die Diazosulfonate, entsprechend den bekannten Formeln:

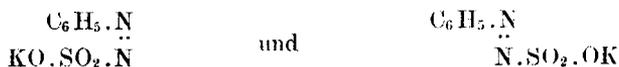


Es ist nun danach — freilich vorläufig nur auf Grund dieses Analogieschlusses und noch nicht eines direkten Beweises — wenigstens höchst wahrscheinlich, daß die gelben und roten *chromo*-Nitrophenolsalze ebenfalls stereoisomer sind, und daß — mutatis mutandis — die roten Salze als *syn-chromo*-Nitrophenolsalze und die gelben Salze als *anti-chromo*-Nitrophenolsalze zu formulieren sind. Die Darstellung dieser Verhältnisse durch Stereoformeln ist hier allerdings weniger einfach und auch weniger eindeutig als in der Diazoreihe, zumal die Strukturformel der *chromo*-Nitrophenolsalze bereits die schon oben erwähnten zwei Möglichkeiten der Formulierung zuläßt, die man als »ketoid« und »chinoid« Typen unterscheiden könnte.



Ich habe nun, im Anschluß an die übliche Diketonformel des Chinons, bisher die farbigen Salze und Ester nach der ersten Strukturformuliert, möchte aber von nun an die zweite Formel anwenden, die ich aus später anzugebenden Gründen zwar auch nicht für absolut richtig, sicher aber relativ für richtiger halte als die erste. Auch lassen sich mit Hilfe der zweiten Formel alle Betrachtungen einfacher darstellen, als mit der ersten<sup>1)</sup>.

Um nun zu Stereoformeln zu gelangen, die denen der Diazosulfonate



entsprechend gebaut sind, muß man in die obige Strukturformel (2)

der *chromo*-Nitrophenolsalze  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{NO}_2 \cdot \text{OK} \end{array}$  eine analoge Asymmetrie

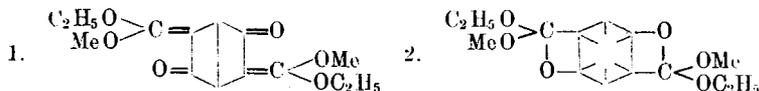
hineinlegen, wie dies bei der Strukturformel der Diazosulfonate  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O}_3 \text{K}$  durch die beiden Stereoformeln geschehen ist. So wird hier die Gruppe  $\begin{array}{l} -\text{O} \\ -\text{NO}_2 \text{K} \end{array}$  die Ursache, und damit auch hier das Stickstoff-

atom wenigstens indirekt der Träger dieser Asymmetrie sein. Die gelben und roten Nitrophenolsalze werden danach also als eine neue Klasse von stereoisomeren Stickstoffverbindungen die folgenden Formeln erhalten, die man in Anlehnung an die Stereoformeln der Diazosulfonate so schreiben kann:

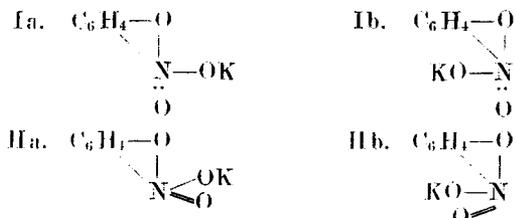


Dieselben können auf zweierlei Art weiter aufgelöst werden, je nachdem man die Asymmetrie nur auf die Gruppe OK (Formelpaar Ia

<sup>1)</sup> Damit werden natürlich auch die Formeln für die *chromo*-Salze aus Oxybenzaldehyden, Oxybenzophenonen und Oxycarbonsäureestern analog verändert; so erhalten z. B. die gelben Salze aus Salicylaldehyd die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{OMe} \end{array}$  und die gelben Salze aus Dioxytterephthalsäureester statt der komplizierteren Formeln mit einer Parabindung im C<sub>6</sub>-Ring (1) die einfacheren Formeln normaler Benzolderivate (1):

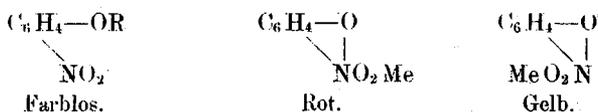


und Ib) oder auf die Gesamtgruppe NOOK (Formelpaar IIa und IIb) überträgt:

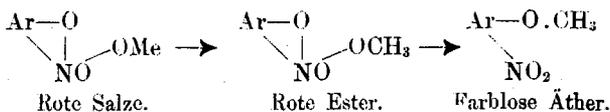


Welche von diesen letzteren Formeln richtiger ist, kann nicht entschieden werden, ist aber auch unwesentlich. Deshalb werden in der Regel nur die halb aufgelösten Stereoformeln gebraucht werden.

Die Konfigurationsbestimmung ist zur Zeit nur mit einiger Wahrscheinlichkeit möglich; die rote Reihe dürfte der ersten Stereoformel, die gelbe Reihe der zweiten entsprechen. Die rote Reihe steht nämlich in näherer Beziehung zu den farblosen Nitrophenolderivaten als die gelbe. Danach dürfte das Metall in den roten Salzen in Nachbarschaft zum ursprünglichen (chinoid gewordenen) Phenolsauerstoffatom, also in den gelben Salzen in Gegenstellung vorhanden sein — was folgendermaßen zum Ausdruck kommt:



Die betreffenden Tatsachen sind folgende: Die roten *chromo*-Nitrophenoläther, die den roten Salzen analog konstituiert sind, verwandeln sich sehr leicht spontan in die farblosen echten Äther, was dafür spricht, daß das Methyl in den roten Estern, also auch das Metall in den roten Salzen, dem ursprünglichen, bei der Salzbildung chinoid gewordenem Phenolsauerstoffatom benachbart ist:



Nomenklatur. Zuzufolge der eben angeführten Beziehungen könnte man die roten Salze gleich den roten Diazosulfanaten als *syn*-Salze und die gelben als *anti*-Salze bezeichnen. Doch ist diese Nomenklatur hier viel weniger am Platze, weil für die *chromo*-Nitrophenolsalze die Bezeichnungen



sich nur auf die relative Stellung des Metalls zum ursprünglichen Phenolsauerstoffatom beziehen, aber nicht die Stellung zu dem viel mehr in die Augen und wohl auch ins Gewicht fallenden Benzolrest berücksichtigen. So sind eben die obigen *syn*-Salze in Beziehung auf den Benzolrest *anti*-Salze und vice versa, so daß diese Unterscheidung hier ähnlich geringen Wert hat, wie z. B. bei den stereoisomeren *N*-Alkyläthern der Aldoxime:



Bildung, Übergänge und Stabilität der gelben und roten Salze. Entsprechend den obigen Formeln ist keine der beiden Salzreihen gegenüber der anderen symmetrischer und daher auch keine (im Gegensatz zu den Diazosulfonaten) gegenüber der anderen entschieden begünstigt. So ist hier keine von beiden die primäre, labile; so kann durch geringe Änderung der Konstitution, je nach der Natur des Nitrophenolrestes und des Metalls, wohl in Folge der Größe seines Atomgewichts oder seines Atomvolums, sowie durch An- oder Abwesenheit von Wasser usw. die eine Reihe in die andere übergehen.

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution werden, wenn man die orangefarbenen Mischsalze als Gemische oder lockere Verbindungen von gelben und roten Salzen zunächst unberücksichtigt läßt, viel durchsichtiger, als sie es nach den älteren Beobachtungen zu sein schienen. Ganz unabhängig von der Natur des Benzolrestes und des Alkalimetalls sind alle roten Salze unter einander, und ebenso alle gelben Salze unter einander, fast von gleicher Farbe und Farbintensität. Dies zeigt, daß nicht nur das Auftreten, sondern auch die Qualität der Farbe von der Natur, Zahl und Stellung der Substituenten, einschließlich der sogen. chromophoren Nitrogruppen, nicht wesentlich beeinflußt wird<sup>1)</sup>, sondern daß, gemäß meiner Umwandlungstheorie, eine einzige Nitrogruppe mit einer einzigen Hydroxylgruppe den wahren Chromophor (durch Umlagerung) erzeugt, der zufolge der gesonderten Existenz einer gelben und roten Reihe, in zwei verschiedenen (vermutlich stereoisomeren) Formen auftritt. So ist z. B. auch der Wittsche Satz von der stärksten Wirkung des Auxochroms auf den Chromophor in Orthostellung jetzt dahin zu modifizieren,

<sup>1)</sup> Daß die Substituenten auch hier einen untergeordneten Einfluß auf die Körperfarbe haben, soll damit um so weniger bestritten werden, als ich denselben selbst kürzlich zusammen mit W. Glower (diese Berichte **39**, 4153 [1906]) bei Azokörpern genau nachgewiesen habe. Aber dieser Einfluß ist sekundär und der primären Ursache der konstitutiven Änderung nur überlagert.

daß (wenigstens für die Nitrophenolreihe) diese Nachbarstellung die stärker farbige rote Reihe begünstigt, aber an sich, zufolge der Existenz gelber *o*-Nitrophenolsalze, die Körperfarbe nicht merklich mehr vertieft als die Parastellung.

Orangefarbene Mischsalze scheinen in zwei Arten zu existieren. Die der Ortho- und Parareihe besitzen, ganz unabhängig von der Natur des Metalls, anscheinend eine konstante Mittelfarbe zwischen gelb und rot, und dürften danach konstante Mengen der gelben und roten Salze in fester Verbindung enthalten. Die der Metareihe ändern ihre Farbe je nach der Natur des Nitrophenols und des Metalls, so daß z. B. das Natriumsalz etwas heller, das Kaliumsalz etwas dunkler orange ist; sie ändern auch die Farbe besonders stark bei Veränderung der Temperaturen. Diese Salze dürften also wahre »Mischsalze« nach unbestimmten Verhältnissen sein.

Über den Zustand von *chromo*-Nitrophenolsalzen in Lösung geben die Verhältnisse der zwei isomeren Kaliumsalze des Tribromdinitrophenols Aufschluß. Dieselben streben in wäßriger Lösung, und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit, dem Gleichgewichte der orangefarbenen Mischsalzlösung zu, was man durch die Änderung der Farbe qualitativ und durch die Verschiebungen der Absorptionsstreifen quantitativ verfolgen kann. Diese zeitlich verfolgbaren Übergänge treten aber natürlich nur dann auf, wenn die beiden Isomeren von wenig verschiedener Stabilität und dem entsprechend direkt trennbar sind. Da nun aber die gelben und roten Salze schon im festen Zustande sehr leicht ineinander übergehen, so stellt sich der Gleichgewichtszustand in Lösung fast stets mit unmeßbarer Geschwindigkeit her, so daß nicht nur die gelben, sondern auch die roten Pikrate sofort gelbe Lösungen, und nicht nur die roten, sondern auch die gelben *o*-Nitrophenolate sofort rote Lösungen geben. Dennoch werden in den gelben Lösungen nicht nur gelbe, und in den roten nicht nur rote Salze und Ionen enthalten sein. Denn die eigentümliche, bisher nicht genügend erklärliche Zunahme der Farbintensität der meisten Lösungen beim Erhitzen bedeutet nunmehr, daß bei steigender Temperatur sich die Menge der roten Salze auf Kosten der gelben vermehrt, daß aber dann natürlich bei jeder Temperatur beide Formen, wenn auch mit sehr stark wechselnder Lage des Gleichgewichts, vorhanden sein müssen. So ist auch nur hierdurch die Tatsache erklärlich, daß rotes wasserfreies *o*-Nitrophenolnatrium aus wäßriger Lösung als orangefarbenes Hydrat krystallisiert, sich aber in Wasser wieder rot und nicht orange löst: In der wäßrigen Lösung ist das Gleichgewicht sehr stark zugunsten der roten Form verschoben: Das orangefarbene Mischsalz ist aber durch relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet und

vermag deshalb beim Auskrystallisieren schließlich die Gesamtmenge des in Lösung überwiegenden roten Salzes in das orange Mischsalz umzuwandeln.

Metachinoide. In den vorstehenden Entwicklungen ist bereits eine Folgerung enthalten, die wegen ihrer allgemeineren Wichtigkeit besonders ausgesprochen zu werden verdient. Die Tatsache, daß gerade die Salze aus einem *m*-Nitrophenol in zwei gesonderten Isomeren erhalten werden konnten, zeigt, daß bei der Bildung farbiger Salze aus farblosen Muttersubstanzen eine intramolekulare Atomverschiebung auch in der Metareihe angenommen werden muß. Sie enthält somit einen direkten Beweis für die Existenz von »metachinoiden« Formen, gegen deren Annahme man sich bis in die jüngste Zeit vielfach ablehnend verhalten hat. Denn selbst wenn man von den zwei isomeren *m*-Dinitrophenolsalzen das eine (freilich im Widerspruch zu seiner farbigen Beschaffenheit) als ein echtes Nitrophenolsalz auffassen wollte, so wird doch durch die Existenz des zweiten Isomeren die Annahme eines isomerisierten Nitrophenolsalzes unvermeidlich, und so bestehen sicher dieselben Atomverschiebungen, die in der Ortho- und Parareihe (z. B. bei den Anilinfarbstoffen) von mir nachgewiesen worden sind und als »chinoiden« Umlagerungen bezeichnet werden, auch in der Metareihe. Wenn gegenüber solchen »metachinoiden Salzen« einfache Metachinone oder deren Derivate (Chinonimide, Chinonoxime) nicht bekannt und vielleicht auch wirklich nicht existenzfähig sind, so mag auf einen Unterschied zwischen Metachinonen und metachinoiden Salzen aufmerksam gemacht werden, der die Existenz der letzteren trotz der Nicht-Existenz der ersteren zu erklären vermag. Freie Metachinone wären indifferent, elektrisch neutrale Stoffe; metachinoide Salze entstehen aus den farblosen Wasserstoffverbindungen durch die Wirkung eines positiven Metalls, das z. B. die nitrierten Phenole zu »chinoiden« Salpetersäurederivaten isomerisiert, oder sie bestehen in Lösung als Ionen, also als elektrisch geladene Komplexe. So dürfte der metachinoide Zustand nur bei Elektrolyten unter dem Zwange eines positiven Metalls (bezw. eines negativen Radikals) oder unter Aufnahme elektrische Ladungen stabilisiert werden können.

Hiernach erledigt sich die Ansicht H. Kauffmanns<sup>1)</sup>, metachinoide Nitrophenolsalze seien ganz unwahrscheinlich, von selbst; so können jetzt wohl auch keine Bedenken mehr gegen die »metachinoide« Formulierung von Hydrochinonphthalein und anderen Triphenylmethanfarbstoffen bestehen. Eine Schwierigkeit bei der Formulierung von metachinoiden Benzolderivaten fällt übrigens durch die

<sup>1)</sup> Chemikerzeitung 1906, Nr. 76.

den bisher benutzten Formeln  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow O \\ \leftarrow NO_2 Me \end{smallmatrix}$  vorgezogenen Formeln

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \leftarrow O \\ \leftarrow NOOMe \end{smallmatrix}$  hinweg: während erstere bei ihrer Auflösung für Meta-

derivate zur Annahme »verzerrter« Benzolringe mit abnormen Bindungen führen, enthalten letztere bei Metakörpern ebenso wie bei Ortho- und Paraderivaten den intakten normalen Benzolring, der hiernach für die Erzeugung des Chromophors ganz unwesentlich ist, wie denn gelbe und rote Salze auch aus farblosen »Nicht-Benzolderivaten« gebildet werden.

Berechtigung und Bedeutung der den Nitrophenolsalzen erteilten Formeln. Daß die Bildung zweier verschiedenfarbiger Salze aus farblosen Nitrophenolen nur durch eine chemische Einwirkung zwischen dem sogen. Chromiophor und dem sogen. Auxochrom erklärt werden kann, ist nach meiner Überzeugung so evident, daß ich mir jede Begründung und jeden Nachweis, daß die »Auxochromtheorie« von H. Kauffmann hier versagt, ersparen zu können glaube. Daß die von mir den isomeren *chromo*-Nitrophenolsalzen zuerteilten Formeln absolut »richtig« seien, soll damit natürlich um so weniger behauptet werden, als sich die Unzulänglichkeit der Strukturchemie, die die »richtige« Chinonformel darzustellen, immer deutlicher herausstellt. So betrachte ich alle derartigen Strukturformeln nur als »Annäherungs«-Formeln. Wesentlich ist jedoch trotzdem, daß die neu aufgefundene Isomerie durch die oben benutzten Struktur- und Stereoformeln einfacher ausgedrückt werden kann, als auf irgend eine andere Art, und daß namentlich weder Formeln mit ionisierbaren Valenzen, noch die von H. Kauffmann generell immer wieder befürworteten, aber nicht auf die realen speziellen Fälle angewandten Partialvalenz-Formeln nach meiner Überzeugung imstande sind, die von mir entdeckten Isomeriefälle besser darzustellen. Jedenfalls ist unabhängig von jeder Theorie folgendes nachgewiesen:

Die Nitrophenolderivate bestehen, ganz analog wie die Diazokörper, in zwei Hauptgruppen, einer farblosen und einer farbigen, und in drei Untergruppen, da die farbigen Formen in zwei isomeren Reihen bestehen:

I. Farblose echte Nitrophenolderivate, analog den farblosen Diazoniumsalzen; stabil in Form der echten Alkyl- und Acylderivate<sup>1)</sup>; labil, oder richtiger isomerisierbar, in Form der freien, farblosen Nitrophenole durch Übergang in

<sup>1)</sup> Nach der soeben erschienenen Arbeit H. Kauffmanns (diese Berichte **39**, 4237 [1906]) soll meine Auffassung von der Farblosigkeit aller echten Nitrophenoläther »durchbrochen« werden vom Nitrohydrochinonäther, weil er im festen Zustand und in Lösung dissoziierend wirkender Medien gelb ist.

II. Farbige isomerisierte (chinoide) *chromo*-Nitrophenol-derivate, analog den farbigen Diazosulfonaten; stabil in Form der *chromo*-Salze; labil in Form der *chromo*-Nitrophenoläther.

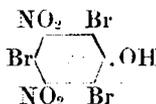
A. Gelbe Salze, analog den gelben Diazosulfonaten.

B. Rote » » » roten » »

Verbindungsglieder zwischen beiden: orangefarbene Mischsalze.

### Experimentelles.

Die isomeren Salze aus 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol,



(nach Versuchen von Hrn. N. Rosanoff),

seien an die Spitze gestellt, weil bei ihnen die entwickelten Erscheinungen am deutlichsten hervortreten.

Das Tribrom-*m*-dinitrophenol entsteht bequemer als nach der bereits angegebenen Methode<sup>1)</sup> durch direkte Bromierung von 3.5-Dinitrophenol. Nach Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> wird zuerst aus 1.3.5-Trinitrobenzol 3.5-Dinitrophenol-methyläther und aus letzterem das freie 3.5-Dinitrophenol gewonnen. Indes erhält man letzteres nach der von ihm angegebenen Vorschrift durch Erhitzen des Methyläthers mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 180° nur in ganz ungenügender Menge. Völlig glatt und quantitativ verseift sich der Äther aber durch Erhitzen mit 4—5 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure in offenem Gefäß bei etwa 130°, bis sich eine Probe in Natron klar löst; dann verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, extrahiert mit Äther und erhält aus dem Rückstand durch Umkrystallisieren aus heißer verdünnter Salzsäure völlig farblose Krystalle vom Schmp. 122°. Zur Bromierung wurde es mit 3 Mol.-Gew. Brom im Einschmelzrohr 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Man erhielt alsdann wieder durch Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure reines Tribrom-3.5-dinitrophenol in farblosen Krystallen vom konstanten Schmp. 188°; der von Jackson und Warren zu 194° angegebene Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden.

$\text{C}_6\text{Br}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})$ . Ber. Br 56.98. Gef. Br 56.90.

Da aber derselbe Äther in indifferenten Medien farblos gelöst ist und in diesen keineswegs in einem »Zwangszustande« (nach Hrn. Kauffmanns Ansicht), sondern nach der inzwischen von Hrn. Dr. Gorke ausgeführten physikochemischen Untersuchung als monomolekulares normales Nitrobenzolderivat enthalten ist, so bleibt der von Hrn. Kauffmann angefochtene Satz von der Farblosigkeit aller echten Nitrophenoläther tatsächlich (ebenso wie die anderen von ihm beanstandeten Sätze) unverändert bestehen, wie demnächst ausführlicher gezeigt werden wird.

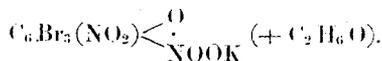
<sup>1)</sup> L. Jackson u. Warren, Amer. chem. Journ. 16, 29.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 9, 209

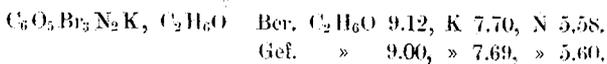
Das Acetylderivat, aus dem sogleich zu besprechenden orange-farbenen Kaliumsalz durch Kochen mit Acetylchlorid in ätherischer Verdünnung erhalten, wird am besten aus Ligroin in völlig farblosen Nadeln vom Schmp. 164° erhalten.

Von den Salzen haben das größte Interesse die Kaliumsalze, da diese, aber vorläufig nur diese, in zwei verschiedenfarbigen Isomeren auch in Lösung erhalten werden können.

Kaliumsalze. Das orangefarbene Mischsalz



welches sich stets, auch bei sehr tiefen Temperaturen, primär bildet, wird am besten aus der ätherischen Lösung des Phenols durch eine Lösung von Kalium in Alkohol gefällt. Das Salz enthält alsdann Krystallalkohol, den es jedoch schon über Schwefelsäure verliert, ohne seine Farbe zu verändern. Auch im Äther-Kohlensäure-Gemisch fällt es mit derselben Orangefarbe aus.



Die Zerlegung des Mischsalzes in seine gelbe und seine rote Komponente erfordert völlig wasserfreie Lösungsmittel. Man löst das direkt gefällte Salz, das noch den Krystallalkohol enthält, in absolutem, zweckmäßig zuletzt durch Destillation über metallischem Calcium völlig getrocknetem Alkohol und setzt zuerst absoluten Äther und dann trockenes Benzol so vorsichtig hinzu, daß anfangs kein Niederschlag entsteht. Wird nun die klare Lösung im Vakuum über Schwefelsäure verdampft, so scheiden sich am Rande des Gefäßes gelbe, aber noch etwas roststichige Mikrokrystalle aus; sie werden sofort mit einem Spatel entfernt und aus demselben Lösungsgemisch in gleicher Weise noch so lange (2—3-mal) umkrystallisiert, bis man schließlich ein rein citronengelbes Salz erhält, allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 2 pCt. des ursprünglichen Mischsalzes. Aus den Mutterlängen kommt bei weiterem Eindunsten zuerst wieder das orangefarbene Mischsalz in großer Menge, nach dessen Entfernung aber aus der nunmehr rot gewordenen Lösung schließlich ein zinnoberrotes Salz heraus, das gleich dem gelben Salze nochmals umkrystallisieren ist, hierbei aber in größerer Menge als dieses, nämlich in einer Ausbeute von etwa 4—5 pCt., erhalten wird. Die Hauptmasse, also fast 94 pCt., ist als orangefarbenes Mischsalz deshalb nicht trennbar, weil es sich aus beiden Komponenten ziemlich rasch regeneriert. Beide Salze bilden mikrokrystallinische Pulver, die sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind. Die Lösungen des gelben Salzes sind gelb, die des roten dunkelorange. Beide Salze krystallisieren

aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol; beide verwittern aber rasch schon über Schwefelsäure ohne Änderung der roten Farbe.

Analyse des gelben und des roten Salzes.

Für  $C_6Br_3N_2O_5K$ ,  $C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  9.12, K 7.75, N 5.56.

Gelbes Salz. Gef. » 9.10, » 7.67, » 5.60.

Rotes » » » 9.06, » 7.65, » 5.61.

Die Isolierung der beiden Isomeren gelingt aber nur, wenn man, wie schon erwähnt, völlig absoluten Alkohol verwendet und möglichst rasch krystallisieren läßt; sie gelang aber außerdem stets leichter mit frisch dargestelltem Tribromdinitrophenol als mit älteren Präparaten, wahrscheinlich weil sich das freie Dinitrophenol etwas zersetzt und gelbstichig wird.

Die Umwandlungen der zwei isomeren Salze in das orangefarbene Mischsalz zeigen, daß das gelbe Salz das labilste, das rote Salz weniger labil und das orangefarbene Salz als eine Mischung oder wohl richtiger eine feste Lösung bezw. Verbindung von gelbem Salz und rotem Salz allein stabil ist. Das gelbe Salz ist selbst im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa 10—12 Stunden, beim Stehen an der Luft — wohl durch die katalytisch wirkende Feuchtigkeit — aber schon nach 2—3 Stunden in das orange Salz übergegangen. Viel haltbarer ist das rote Salz. Es bleibt auch an der Luft sehr lange Zeit unverändert und geht nur dann verhältnismäßig glatt in das orangefarbene Salz über, wenn man es auf  $100^\circ$  erwärmt. Letzteres entsteht natürlich auch aus dem gelben Salz durch Erwärmen, und zwar unter allen Umständen ohne Gewichtsveränderung, also ganz glatt durch Isomerisation. Das orangefarbene Salz läßt sich weiter bis über  $160^\circ$  ohne Gewichtsverlust und ohne Veränderung der Farbe erhitzen und zersetzt sich erst bei noch höherer Temperatur langsam.

Die wäßrigen Lösungen des gelben und roten Salzes zeigen, wenn frisch bereitet, ähnliche Farbenunterschiede, die schon mit bloßem Auge sehr deutlich erkennbar sind; die Lösung des gelben Salzes ähnelt einer Monochromatlösung, die des roten Salzes einer Dichromatlösung, die des orangefarbenen Mischsalzes einer Mischung von beiden. Die Lösungen des gelben und roten Salzes gehen zwar auch in die des Mischsalzes über, aber doch so langsam, daß diese Isomerisation vernachlässigt werden darf, wenn die mit Leitfähigkeitswasser bereiteten Lösungen sofort nach der Darstellung untersucht werden. Die folgenden, unter diesen Kautelen angestellten Versuche können also als genügend genau angesehen werden.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in wäßriger Lösung, sowie die Leitfähigkeitsmessungen ergaben für alle drei Salze die gleichen Werte:

alle drei Salze sind monomolekular und von gleichem Dissoziationsgrade. Das berechnete Mol.-Gew. beträgt 459.1.

## Mol.-Gewichtsbestimmungen:

		H <sub>2</sub> O	Salz	v	$\Delta$	M.-G.	i
a) des gelben Salzes	1.	18.5	0.3510	24	0.143	245.4	1.87
	2.	20.5	0.4112	23	0.145	255.7	1.80
b) des roten Salzes	1.	20.2	0.4123	22	0.151	250.1	1.84
	2.	22.1	0.4321	23	0.140	258.1	1.78
c) d. orangefarb. Salzes	1.	19.5	0.3713	24	0.142	248.3	1.85
	2.	18.0	0.3750	22	0.153	251.9	1.82

## Molekulare Leitfähigkeiten bei 25°:

	v	32	64	128	256	512	1024
des gelben Salzes	$\mu$	112.7	115.0	117.1	119.3	121.9	125.0
» roten »	$\mu$	113.0	115.2	117.3	119.5	122.0	125.2
d. orangefarb. »	$\mu$	112.2	114.6	116.8	119.1	121.8	124.6

Der spektroskopische Vergleich war am besten in  $\frac{1}{10}$ -Lösungen vorzunehmen. Wie zu erwarten, besitzt die Lösung des gelben Salzes die schwächste, die des roten die stärkste, die des orangefarbenen Salzes eine mittlere Absorption; freilich zeigen die Spektren hier, wie bei allen ähnlichen Salzlösungen, keine scharfen Grenzen; man konnte daher, wenigstens im gewöhnlichen Spektralapparat, die Skala nur bis auf etwa 2 mm genau ablesen.

$\frac{1}{10}$ -Lösung des gelben Salzes absorbiert das Licht etwa bis zur Wellenlänge 508,  
 » » roten » » » » » » » 528,  
 » d. orangefarb. Salzes » » » » » » » 521.

Schon hieraus sieht man, daß, wie schon der Augenschein zeigt, die Lösung des orangefarbenen Mischsalzes nicht aus gleichmolekularen Mengen, sondern überwiegend aus rotem Salz besteht; nach den obigen spektroskopischen Resultaten ist es annähernd ein Lösungsgleichgewicht von  $\frac{2}{3}$  rotem Salz +  $\frac{1}{3}$  gelbem Salz.

Die zeitliche Unwandlung läßt sich bei der Lösung des labilen, gelben Salzes schon mit bloßem Auge beobachten; die rein gelbe Farbe wird rasch merklich dunkler und zeigt bereits nach einigen Stunden genügend genau das Absorptionsspektrum des Mischsalzes; die Lösung des roten Salzes wird dagegen sehr langsam merklich heller; erst nach mehreren Wochen war sie orange geworden und zeigte dann, wenigstens annähernd, das Absorptionsspektrum dieses Mischsalzes. Gefunden wurde bei vorläufigen Orientierungsversuchen für  $\frac{1}{10}$ -Lösungen folgende Verschiebung des Absorptionsbandes:

Gelbes Salz		Orangefarb. Salz	Rotes Salz	
frische Lösung	nach 10 Stdn.	stabile Lösung	nach 2 $\frac{1}{2}$ Monat	frische Lösung
$\infty - 508$	$\infty - 519$	$\infty - 521$	$\infty - 523$	$\infty - 528$

Die Lösungen waren also nach sehr verschiedenen Zeiten mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten dem Gleichgewichtszustand gleich nahe gekommen. Eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse mit besseren Apparaten bleibt vorbehalten.

Die Caesiumsalze sind die einzigen Alkalisalze, die außer den Kaliumsalzen wahrscheinlich in gesonderten Isomeren isoliert werden könnten. Sie unterscheiden sich von letzteren vorteilhaft durch ihre größere Krystallisationsfähigkeit, aber unvorteilhaft dadurch, daß die rote Form viel unbeständiger ist, und deshalb bei den bisherigen, nur mit kleineren Mengen angestellten Versuchen noch nicht rein erhalten werden konnte. Die Resultate seien deshalb nur kurz angeführt. Das orangefarbene Caesium-Mischsalz wird wie das Kaliumsalz gewonnen; es enthält gleichfalls Krystallalkohol, den es ohne Veränderung der Farbe leicht verliert.

$C_6Br_3N_2O_5Cs, C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  7.69. Gef.  $C_2H_6O$  7.60.

Wurde das orangefarbene Mischsalz zur Spaltung in die beiden Komponenten auf dieselbe Weise behandelt, wie das Kaliumsalz, so ließ sich das gelbe Caesiumsalz viel leichter als das gelbe Kaliumsalz isolieren: das rote Salz, das auch hier aus der Mutterlauge auskrystallisierte, war aber stets gelbstichig, also durch gelbes Salz verunreinigt, und konnte deshalb bisher nicht rein gewonnen werden, weil bei jeder neuen Krystallisation, auch nach Entfernung der ersten Abscheidungen, infolge der großen Isomerisationsgeschwindigkeit des leichter löslichen, roten Salzes immer wieder aufs neue etwas gelbes Salz entstand.

Die Caesiumsalze bilden deshalb insofern den Übergang zu den Salzen der übrigen Alkali- und Erdalkalimetalle, als die bei den Kaliumsalzen stabilere rote Reihe bei den Caesiumsalzen zur labileren geworden ist und bei den übrigen Salzen nur noch in den orangefarbenen Mischsalzen zu erkennen, aber nicht mehr zu isolieren ist. Dafür ist die gelbe Reihe zur stabilen geworden. Alle übrigen Metalle bilden also nur noch gelbe Salze oder höchstens noch orangefarbene Mischsalze. Völlig fehlt die rote Reihe bei den Salzen der beiden anderen Alkalimetalle und des Ammoniums; hier sind also unter allen Umständen überhaupt nur gelbe Salze zu erhalten, die auch beim Erhitzen nicht dunkler werden.

Das Natriumsalz wird aus alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei  $-75^\circ$ , durch Natriumäthylat mit 1 Mol. Alkohol rein gelb gefällt und ist auch in Wasser mit gelber Farbe löslich.

Für 1  $C_2H_6O$ : Ber. 9.42. Gef. 9.31.

» Na: » 4.71. » 4.60.

Das Lithiumsalz, durch Lithiumcarbonat in wäßriger Lösung erhalten, ist ebenso gelb wie das Natriumsalz, aber schwerer löslich.

Für 1 H<sub>2</sub>O: Ber. 4.05. Gef. 4.17.

Das Ammoniumsalz, aus ätherischer Lösung durch Ammoniakgas sofort rein gelb niederfallend, verliert so rasch Ammoniak, daß es nicht analysiert wurde.

Während diese Salze gleichfarbig citronengelb sind, sind die folgenden Salze orangefarbene Mischsalze. Sie erscheinen teils gelbstichig, teils rotstichig, dürften also aus verschiedenen Mengen der gelben und roten Salze bestehen. Am dunkelsten ist das

Rubidiumsalz, aus der Lösung des Phenols und überschüssiger Rubidiumhydratlösung wasserfrei in kleinen Nadeln krystallisierend.

Heller orange und fast von gleicher Nuance sind:

Bariumsalz, deutliche Nadeln.

Für 2 Mol. H<sub>2</sub>O: Ber. 3.56. Gef. 3.36.

Calciumsalz, gut ausgebildete Nadeln.

Für 2 Mol. H<sub>2</sub>O: Ber. 3.93. Gef. 3.79.

Das Thalliumsalz wird sowohl aus der orangefarbenen Lösung des Kaliumsalzes, als auch aus der gelben Lösung des Natriumsalzes durch Thallonitrat in Form gelber Blättchen gefällt.

Für 1 Mol. H<sub>2</sub>O: Ber. 2.81. Gef. 2.87.

Das Pyridinsalz, direkt aus alkoholischer Lösung erhalten, bildet schöne Tafeln, fast von demselben dunklen Farbenton wie das Rubidiumsalz.

Die Salze mit aliphatischen Aminen und mit Piperidin krystallisieren schlecht; das Silbersalz ist so unbeständig, daß es zur Darstellung der Ester leider nicht verwendet werden konnte. Merkwürdig ist, daß das Tetramethylammoniumsalz in fester Form nicht zu gewinnen war.

Die Verschiedenheit der Farbe bleibt bei diesen Salzen auch in wäßriger Lösung, zwar weniger auffallend, aber doch deutlich wahrnehmbar, je nach der Natur des Metalls, bestehen, ohne auch nach längerer Zeit ein und dieselbe Farbe der Lösung des Kalium-Mischsalzes anzunehmen. So sind also z. B. gleich konzentrierte Lösungen des gelben Lithium-, Natrium- und Ammoniumsalzes konstant rein gelb, die der orangefarbenen Rubidium- und Caesiumsalze orange-gelb. Bei kurzem Erwärmen im Wasserbade werden Lösungen etwas dunkler, nehmen aber beim Erkalten wieder dieselben Farbentöne an wie vorher. Bei längerem Kochen werden die Lösungen durch eine geringe Zersetzung dunkler, was man daran erkennt, daß sie alsdann auch beim Erkalten dunkler bleiben und eine schwache Reaktion auf salpetrige Säure geben, die bei den reinen Salzen nicht auftritt.

Hiernach kann man die Verschiedenheit der zwei Salzreihen durch einen sehr einfachen Versuch veranschaulichen. Man löst gleiche Mengen von Tribrom-3,5-dinitrophenol in 1 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$ -Natron und in 1 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$ -Kali und erhält im ersteren Falle eine rein gelbe, im letzteren Falle eine orangefarbene Lösung.

Diese Erscheinungen sind bis auf weiteres wohl dadurch zu erklären, daß die Farbverschiedenheit durch den undissoziierten Teil der im festen Zustand verschiedenfarbigen Salze hervorgerufen wird; sie sollen aber wegen ihrer Eigentümlichkeit colorimetrisch genau untersucht werden.

Salze aus Trichlor-3,5-dinitrophenol konnten leider deshalb nicht untersucht werden, weil es nicht gelang, das *m*-Dinitrophenol zu chlorieren. Es blieb bei der Behandlung mit Chlor unter ähnlichen Bedingungen, unter denen es durch Brom in das Tribromderivat übergeführt wurde, unverändert.

#### Salze aus *m*-Dinitrophenol.

Von diesen zeigt nur das Kaliumsalz Andeutungen von der Existenz zweier Formen. Aus ätherischer 3,5-Dinitrophenollösung wird durch Kaliumäthylat das orangefarbene Mischsalz  $C_6H_3N_2O_5K + C_2H_6O$  gefällt.

Ber.  $C_2H_6O$  17.16. Gef.  $C_2H_6O$  17.00.

Es ändert durch Verlust des Alkohols im Exsiccator nicht die Farbe, wird aber bei  $100^\circ$  merklich heller, jedoch nicht rein gelb. Diese hellere Farbe bleibt auch nach dem Erkalten im Exsiccator noch einige Zeit bestehen, wird aber doch allmählich wieder orange. Die beiden Isomeren sind also angedeutet, aber nach dem obigen Trennungsv erfahren nicht isolierbar.

Das Rubidiumsalsz ist auch orange, aber etwas dunkler, kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser und wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, aber nicht heller Ber

Wasser In Lösung Ber.  $H_2O$  6.29. Gef.  $H_2O$  6.37.

Hell orange ist noch das Bariumsalsz; die übrigen Salze sind dagegen rein gelb, nämlich:

Natriumsalsz; aus alkoholischer Lösung gefällt.

Ber. 1 Mol.  $C_2H_6O$  18.26. Gef. 18.15.

In Wasser äußerst leicht löslich.

Lithiumsalsz; aus Lithiumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten; ziemlich schwer löslich.

Ber. 1 Mol.  $H_2O$  8.65. Gef. 8.70.

Ammoniumsalsz; verhält sich wie das des Tribromderivats, ist also nicht analysierbar.

Das Silbersalz ist im ersten Augenblicke der Fällung rein gelb, schwärzt sich aber sehr rasch.

### Salze aus *m*-Mononitro-phenol.

Die Alkalisalze krystallisieren gemäß den Literaturangaben <sup>1)</sup> aus wäßriger Lösung fast stets als orangefarbene Mischsalze, enthalten dann aber ebenso regelmäßig Wasser, meist 2 Mol. Beim Erhitzen gehen sie in die wasserfreien dunkelroten Salze über. Diese entstehen auch direkt bei Ausschluß von Wasser, also durch Fällung ätherischer *m*-Nitrophenollösung mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur.

Gelbe Salze entstehen nach Hrn. E. Borchers als sehr labile Gebilde bei tiefer Temperatur und bei Abwesenheit überschüssigen Äthylats, welches hier die Unlagerung in die roten Salze begünstigt. Unter diesen Bedingungen scheiden sich aus ätherischer *m*-Nitrophenollösung in Äther-Kohlensäure-Gemisch primär lichtgelbe Natrium- und Kaliumsalze aus, die bei etwas höherer Temperatur dunkler werden, aber immer noch rein gelb bleiben, um sich erst gegen 0° in der Flüssigkeit in die roten Salze zu verwandeln. Isolierbar und analysierbar waren die gelben *m*-Nitrophenolsalze nicht. Überschüssiges ätherisches Kaliumäthylat erzeugt übrigens auch bei tiefer Temperatur direkt das rote Salz. Ammoniak fällt aus indifferenten Lösungen erst nach längerem Einleiten bei gewöhnlicher Temperatur das orangefarbene Ammoniumsalz. Anfangs ist weder eine Fällung, noch eine Färbung zu beobachten. Die ätherischen oder benzolischen Lösungen von 1 Mol. Nitrophenol + 1 Mol. Ammoniak sind praktisch farblos. Dies rührt jedoch nicht, wie vermutet werden könnte, davon her, daß sich primär das farblose, echte Nitrophenol-Ammonium bildet, sondern einfach davon, daß in diesen sehr verdünnten Lösungen das äußerst schwache, echte Nitrophenol überhaupt kaum ein Ammoniumsalz bildet. Dies ergab die kryoskopische Untersuchung des Systems ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} + \text{H}_3\text{N}$ ) in Benzollösung nach folgendem, von Hrn. Dr. H. Gorke ausgearbeiteten Verfahren.

Zuerst wurde das Mol.-Gew. einer bestimmten Menge (1.3508 g) reinen *m*-Nitrophenols in Benzol bestimmt (Mol.-Gew. 139; ber. 131); sodann hierzu die 1 Mol.  $\text{H}_3\text{N}$  entsprechende Menge einer volumetrisch bestimmten Benzollösung von Ammoniak (Mol.-Gew. gef. 19; ber. 17) hinzugefügt; alsdann ergab sich:

$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} + \text{H}_3\text{N}$ in Millimol.	$\Delta$	Mol.-Gew. gef.	ber. für $\text{H}_4\text{N}$ -Salz
29.3 g	je 1.8	0.284°	85	156

<sup>1)</sup> Post u. Mehrrens, diese Berichte 8, 1553 [1875].

Da das gefundene Mol.-Gew. also nur wenig größer als die Hälfte des berechneten ist, sind in der nur ganz schwach gelben Lösung die Komponenten ( $\text{H}_3\text{N} + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ ) größtenteils nebeneinander vorhanden.

### Salze aus *o*- und *p*-Nitro-phenolen.

#### Salze aus *o*-Nitro-phenol.

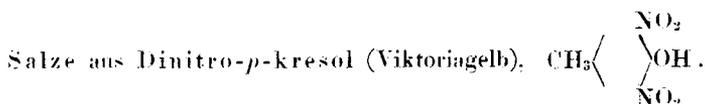
Wie erwähnt, existieren außer den hier normalen blutroten Salzen und den hydratischen orangefarbenen Salzen auch, was noch nicht nachgewiesen war, rein gelbe Salze wenigstens vorübergehend, so daß die orangefarbenen Salze auch hier zweifellos als Mischsalze aufzufassen sind. Die eigentümliche Erscheinung, daß das Kaliumsalz aus Wasser mit 1 oder  $\frac{1}{3}$  Mol. Wasser (gef.  $9.0 \text{ H}_2\text{O}$ ; ber.  $1 \text{ H}_2\text{O}$  9.23) orange krystallisiert, beim Erhitzen unter Wasserverlust wieder rot wird, aber auch eine rote wäßrige Lösung gibt, ist schon im allgemeinen Teil erklärt worden.

Rein gelbe *o*-Nitrophenolsalze entstehen und bestehen nach Hrn. Borchers' Versuchen nur bei sehr tiefer Temperatur. Wenn man nämlich im Äther-Kohlensäure-Gemisch eine ätherische *o*-Nitrophenollösung mit einem Unterschuß von Natrium- und auch Kaliumäthylat versetzt, so fallen citronengelbe Salze nieder, die freilich auch bei tiefer Temperatur sehr rasch in die scharlachroten Salze übergehen. Diese letzteren bilden sich übrigens bei Anwendung eines Überschusses von Alkalialkoholat auch schon bei  $-75^\circ$  augenblicklich, wodurch zugleich angezeigt ist, daß die Salzbildung in ätherisch-alkoholischer Lösung trotz der tiefen Temperatur momentan eintritt. Das gelbe Ammoniumsalz wird durch längeres Einleiten von Ammoniakgas aus der ätherischen *o*-Nitrophenollösung bei tiefer Temperatur ausgefällt, während es bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben und nach dem Verfahren von V. Merz und C. Ris<sup>1)</sup> aus festem Nitrophenol in scharlach roten Blättern erscheint. Somit sind die gelbe und die rote Reihe auch hier neben orangefarbenen Mischsalzen vorhanden.

Die Salze aus *p*-Nitrophenol zeigen im allgemeinen die umgekehrten Erscheinungen wie die aus *o*-Nitrophenol. Hier tritt die rote Reihe nur ganz untergeordnet auf. Sie wird durch folgende Reaktionen angezeigt. Bei gewöhnlicher Temperatur wird aus ätherischer oder benzolischer *p*-Nitrophenollösung durch Natriumäthylat ein tief orangefarbenes Salz gefällt, während unter gleichen Bedingungen durch Kaliumäthylat im Unterschuß ein hellgelbes Salz, im Überschuß ein dunkelgelbes Salz entsteht, die sich beide beim Erhitzen auch unter der Flüssigkeit ebenso wie das gelbe hydratische Natriumsalz beim Übergang in das wasserfreie oder in das saure Salz

<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 1752 [1886].

rot färben. Bei tieferen Temperaturen erhält man bisweilen ganz helle, weißgelbe Salze, die im wesentlichen aus farblosen, aber höchst unbeständigen Salzen zu bestehen scheinen.



Dieselben sind zum Teil bereits von Städel<sup>1)</sup> in verschiedenen farbigen Formen erhalten worden, die durch Verwitterung auch die Farbe verändern. Da aber einige Angaben nicht ganz zutreffend und die für unsere Zwecke wichtigen Wasserbestimmungen nicht angeführt sind, wurden die Versuche von Hrn. Rosanoff wiederholt.

Das Kaliumsalz, von Städel nur wasserfrei beschrieben, krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser in intensiv roten Nadeln, die bei 100° wasserfrei und dabei orange gelb werden.

Ber. 1 H<sub>2</sub>O 7.08. Gef. 1 H<sub>2</sub>O 7.00.

Das Natriumsalz erwies sich in Übereinstimmung mit Städel wasserhaltig rot, wasserfrei orange.

Ber. 1 H<sub>2</sub>O 7.56. Gef. 1 H<sub>2</sub>O 7.50.

Das Ammoniumsalz ist umgekehrt wie die Natrium- und Kaliumsalze mit 1 Mol. Wasser orange gelb, ohne Wasser rot.

Ber. 1 H<sub>2</sub>O 7.72. Gef. 1 H<sub>2</sub>O 7.57.

Caesium-, Barium- und Calciumsalz krystallisieren aus Wasser ohne Krystallwasser orange gelb; das Silbersalz ist rot. Wie oben erwähnt, bieten diese Salze ein sehr schönes Beispiel, daß Farbe und Krystallwassergehalt in keinen Beziehungen zueinander stehen. Von den Äthern ist nicht nur der Methyläther vom Schmp. 122°, sondern auch der nach Städel gelbliche Äthyläther vom Schmp. 78° ganz farblos; letzterer war am leichtesten durch Umkrystallisieren aus Acetonitril zu entfärben. Auch die Lösungen dieser Äther in Aceton, Alkohol usw. färben sich nicht rot. Die Alkylderivate sind zugleich neue Beispiele dafür, daß alle echten Nitrophenolderivate farblos sind.

#### Salze aus Trinitro-phenol.

Daß außer den bekannten stabilen, gelben Pikraten gleich zusammengesetzte rote Salze existieren, ist durch die Auffindung einer roten Modifikation des Thalliumsalzes neben der gelben schon seit Jahrzehnten bekannt<sup>2)</sup>.

Dieses Salzpaar wurde auch noch von O. W. Rabe<sup>3)</sup> neuerdings den Fällen der »physikalischen Isomerie« zugerechnet, ist aber natür-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **217**, 168.

<sup>2)</sup> Des Cloiseaux und Lamy, Paris, Acad. des sciences 1868.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. **38**, 95.

lich nach obigem zweifellos chemisch isomer. Bei genauerer Untersuchung der Pikrate ist noch ein, aber bisher auch nur ein Salzpaar entdeckt worden, dessen rote Form verhältnismäßig so stabil ist, daß sie isoliert und quantitativ in die gelbe übergeführt werden konnte — nämlich die

Pentamethyldiamin-Pikrate. Rührt man fein pulverisiertes, Trinitrophenol mit der molekularen Menge des Diamins zusammen, so erhält man zuerst eine ganz trockene Masse des roten Salzes, das sich aber im Exsiccator mehr oder minder schnell, ohne Gewichtsveränderung, in das gelbe Salz verwandelt.

Bei allen übrigen Pikraten war die rote Reihe höchstens vorübergehend und nur mit einem gewissen Mehrgehalt an Alkali zu isolieren. So fällt beim längeren Einleiten von Ammoniak in eine Trinitrophenollösung in Toluol oder Äther bei  $-80^{\circ}$  rotes Ammoniumpikrat nieder, das bei gewöhnlicher Temperatur gelb, beim Abkühlen in der Lösung aber wieder rot wird.

Ferner erhält man primär rote Alkalisalze aus gepulvertem Trinitrophenol beim Übergießen mit konzentriertem, wäßrigem Kalium, Natrium- und auch Lithiumhydroxyd; desgleichen solche beim Zusammenreiben mit angefeuchtetem Bariumhydroxyd, die jedoch spontan durch Wasser in die gelben Salze übergehen. Etwas haltbarer sind die roten Alkalisalze, wenn sie aus nichtalkoholischer Lösung gefällt werden. So erhält man schon bei gewöhnlicher Temperatur aus ätherischer oder benzolischer Trinitrophenollösung mit Überschuß und Unterschluß von Kalium- und Natriummethylat zinnberrote Salze, die erst nach einiger Zeit gelb werden. Von diesen Salzen ist das rote Natriumsalz das relativ haltbarste; es wurde aber beim Auswaschen mit Alkohol auch unter  $0^{\circ}$  bereits gelb und blieb nur nach direktem Abpressen einige Minuten lang rot, und zwar, wie die Analyse ergab, infolge eines nicht unerheblichen Mehrgehaltes an Natrium.

Dieses rote Salz wurde im Exsiccator ohne Gewichtsveränderung gelb, besaß alsdann aber im Unterschiede vom gewöhnlichen gelben Natriumpikrat anfangs noch die eigentümliche Fähigkeit, durch Übergießen mit Benzol wieder rot zu werden. Diese sonderbare Reaktion verlor sich allmählich. Daß sie mit einem Gehalt an freiem Natron zusammenhängt und mit dessen allmählichem Übergang in Carbonat verschwindet, ist aber deshalb nicht wahrscheinlich, weil sie beim gewöhnlichen gelben Natriumpikrat auch bei Anwesenheit von etwas freiem Natron nicht auftritt.