

rung glatt vor sich, da höchstens Spuren von Benzilsäure, die auf Verunreinigung zurückgeführt werden könnten, beobachtet wurden.

Somit ist das Benzilaldol nicht das Zwischenprodukt der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure; auch würde sein Übergang in Benzilsäure durch Spaltung der obigen Aldol-Formel nur in einer Art formuliert werden können, die zu Widersprüchen mit den Resultaten von Montagne¹⁾ führen würde, worauf jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.

211. A. Hantzsch: Über farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Salzbildende Nitroketone mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)$ stehen zu den Nitrophenolen in naher Beziehung; denn durch Enolisierung der Nitroketone würde man die Gruppe $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{NO}_2)$ erhalten, die auch in den Orthonitrophenolen vorhanden ist. Somit müßten die Salze aus Nitroketonen den Salzen aus Nitrophenolen vielfach analog sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Manche dieser farblosen Wasserstoffverbindungen bilden nämlich genau wie die Nitrophenole, gelbe und rote Salze. Hierzu kommt aber noch die Existenz völlig farbloser Salze, die als Ersatz für die unbekanntesten farblosen Nitrophenol-salze besonders wichtig sind, und deren Farblosigkeit direkt beweist, daß Metalle oder Gruppen OMe , im Gegensatz zu der von Hrn. H. Kauffmann noch immer vertretenen Auffassung, gar keine Auxochrome sind.

Untersucht wurden zunächst die Salze ringförmiger Nitroketone, nämlich aus Phenylmethylnitro-pyrazol, Nitrobarbitursäure und Dimethylnitrobarbitursäure, sodann im Anschluß daran auch die weniger bemerkenswerten Salze aus Nitromalonester und Nitromalonamid, welche zu den farblosen Salzen der Nitrofettsäureester überleiten. Alle Salze mit »farblosen« Metallatomen oder Metallionen aus Nitroketonen scheiden sich nach ihrer Körperfarbe in folgende Gruppen:

1. Farblose oder *leuko*-Salze.
2. Farbige oder *chromo*-Salze.
 - a) Gelbe Salze.
 - b) Rote Salze.

Gegenteilige Angaben, wonach z. B. die Salze der Dimethylnitrobarbitursäure von sehr verschiedener Farbe sein sollen, wurden als irrig nachgewiesen.

¹⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 21, 19.

Zieht man zum Vergleich außer den festen, farblosen Nitrokörpern und ihren Salzen noch deren Lösungen, also die Ionen, und, soweit möglich, die Ester heran, so erhält man folgende, nach steigender Zahl der farbigen Derivate angeordnete Tabelle, der zuletzt noch die z. T. neu bestimmten Affinitätskonstanten angefügt sind.

	Nitromalonamid	Nitromalonester	Nitrobarbitursäure	Dimethylnitrobarbitursäure	Phenylmethylnitropyrazolon
H-Verbdg.	farblos	farblos	farblos	farblos	fast farblos
Li-Salz	»	»	»	gelb	gelb
Na- »	»	»	»	»	gelb u. rot
K- »	»	»	»	»	gelb (u. rot)
Rb- »	—	—	—	»	—
Cs- »	—	—	—	»	—
H ₄ N- »	farblos	farblos	farblos	farblos	gelb
Ag- »	»	»	»	»	farblos
Hg'- »	»	»	»	—	»
aci-Äther	—	—	—	farblos	—
Ion	farblos	gelb	gelb	gelb	gelb
Di-Me-Salz	—	—	»	—	—
K (100 k)	0.058	0.073	sehr groß	?	sehr klein

Wie man sieht, sind die Salze aus Nitroketonen im festen Zustand anfangs farblos, genau wie die Salze aus Nitroparaffinen und Nitrofettsäureestern; doch bilden Nitromalonester und Nitrobarbitursäure bereits gelbe Ionen und letztere außerdem gelbe Dimetallsalze. Dimethylnitrobarbitursäure gibt schon überwiegend gelbe Salze, so daß nur das Ammonium-, Silber- und Mercurisalz noch farblos sind. Beim Nitropyrazolon sind nur noch die beiden letzteren Salze farblos geblieben, dafür treten aber hier bereits neben den gelben Salzen gleich zusammengesetzte rote Salze auf, die damit direkt zu der beim *o*-Nitrophenol normal gewordenen roten Salzreihe hinüberleiten.

Diskussion. Als Ursachen für das Auftreten von Körperfarbe bei den Salzen dieser farblosen Nitrokörper könnten in Betracht kommen:

1. Die Stärke des isomerisierten *aci*-Nitrokörpers. Dieselbe ist indes nicht wesentlich; denn Nitromalonamid und Nitromalonester sind fast gleich stark, und trotzdem bildet nur der letztere gelbe Ionen. Ferner verhalten sich die sehr starken Nitrobarbitursäuren und das sehr schwache Nitropyrazolon bei der Bildung der verschiedenfarbigen Salze nicht wesentlich verschieden.

2. **Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallwasser** hat hier ebenso wenig Einfluß auf das Auftreten und die Natur der Farbe wie bei den gelben und roten Nitrophenolsalzen. Denn hier sind überhaupt die meisten Salze, insbesondere auch das gelbe und rote Natriumsalz des Nitropyrazolons, wasserfrei oder können wenigstens wasserfrei erhalten werden.

3. Die Natur des »farblosen« Metallatoms hat allerdings einen gewissen Einfluß; denn im allgemeinen zeigen die positivsten Alkalimetalle eine stärkere Neigung zur Erzeugung farbiger Salze als das Ammonium und das schwächere Silber und Quecksilber. So sind z. B. nur noch die Nitropyrazolonsalze der beiden letzterwähnten Metalle farblos; so ist das Ammoniumsalz der Dimethylnitrobarbitursäure farblos, das analoge Salz des alkaliähnlichen Trimethylphenylammoniums aber, gleich den Alkalisalzen, gelb. Hiernach werden also die farbigen Säureradikale mit der stärkst negativen, aber hier besonders unbeständigen Atomgruppierung nur unter dem Einflusse der stärkst positiven Metalle erzeugt. Allein auch hier ist diese Ursache nicht die einzige; denn die rote Salzreihe des Nitropyrazolons ist bisher gerade beim Natriumsalze viel deutlicher als bei den Salzen der noch positiveren Alkalimetalle zu beobachten.

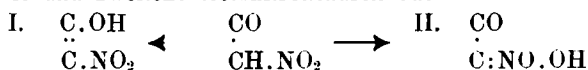
Sehr eigentümlich ist es, daß die farbige Reihe, allerdings anscheinend nur die gelbe, häufig in Form der Ionen begünstigter ist, als in Form der festen undissoziierten Salze. So sind alle Salze aus Nitromalonester und aus Nitrobarbitursäure ebenso wie die freien Nitrokörper farblos — aber alle ihre wäßrigen Lösungen intensiv gelb. Die Bildung gelber Ionen aus farblosen Salzen widerspricht der von mir vertretenen Auffassung, daß durch bloße Ionisierung keine Körperfarbe auftritt, nur scheinbar. Denn die gelben Ionen werden den gelben festen Salzen analog konstituiert sein. Und wie je nach dem Einfluß des Metalls bald gelbe, bald farblose Salze entstehen, die aber konstitutiv verschieden sind, so werden auch bei der Ionisierung durch den Einfluß des Lösungsmittels gelbe Ionen, aber natürlich nur unter gleichzeitiger Atomverschiebung, auftreten können. Außerdem werden in diesen gelben Lösungen außer den farbigen Ionen wohl auch noch farblose (vielleicht sogar rote) vorhanden sein.

Nicht verständlich sind alle diese Tatsachen nach der Auxochromtheorie. Denn dann wären hier gewisse Metalle bald auxochrom, bald nicht auxochrom; sie würden beim Übergang der farblosen Salze und gelben Lösungen erst durch Ionisierung, also gerade durch ihre Entfernung vom Säurerest, zu Auxochromen werden, wofür gar kein Grund anzugeben wäre. Ferner, da die Salze der Nitrobarbitursäure farblos, die ihres Dimethylderivates aber gelb sind, so wäre hier sogar die Methylgruppe ein Auxochrom — kurz, nicht die Auxochromtheorie,

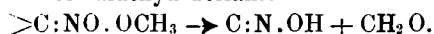
sondern nur die Umlagerungstheorie vermag diese Erscheinungen präzise zu erklären.

Konstitution der farblosen, gelben und roten Salze.

Alle hier behandelten Säuren (oder eigentlich Pseudosäuren) enthalten die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}_2$, die zunächst durch Wanderung des Wasserstoffs zwei saure *aci*-Formen erzeugen könnte; nämlich erstens Nitroenole und zweitens Ketonitronensäuren oder *aci*-Nitroketone:



Beide isomerisierte Formen sind aber farblos. Dies ergibt sich für die Nitroenole ohne weiteres aus der Farblosigkeit der echten Nitrophenole und ihrer Alkyl- und Acylderivate¹⁾, die ja dieselbe Gruppe $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)$ oder $\text{C}(\text{OR}) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)$ enthalten, und für die Ketonitronensäuren bzw. ihre Salze dadurch, daß aus dem farblosen Silbersalz eines dieser Nitroketone, welches gelbe Alkalisalze liefert, nämlich der Dimethylnitrobarbitursäure, ein völlig farbloses Alkylderivat erhalten werden konnte, das die typische Spaltung der Nitronsäureester zeigt²⁾, also in Oxim und Formaldehyd zerfällt:

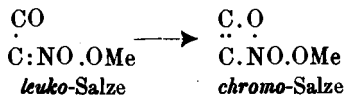


Danach ist, dieser Ester sicher nicht der »Kohlenstoffäther« des ursprünglichen Nitroketon mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$, und auch kaum der Nitroenoläther mit der Gruppe $\text{C}(\text{OCH}_3) : \text{C} \cdot \text{NO}_2$, sondern der wahre Ketonitronsäureester mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{NO} \cdot \text{OCH}_3$. Da endlich die farblosen Salze aus Nitromalonester und Nitromalonamid wohl zweifellos *aci*-Nitro-Salze $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(: \text{NO}_2 \text{Me}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ sind, so wird dasselbe auch für die Leukosalze aus Nitroketonen gelten. Letztere werden sich also aus Nitroketonen genau wie *aci*-Nitromethansalze aus Nitromethan durch Umwandlung von $\text{CH} \cdot \text{NO}_2$ in $\text{C} : \text{NO} \cdot \text{OMe}$ bilden. Sie sind also »ketoide« nitronsaure Salze. Die farbigen »chinoiden« *chromo*-Salze aus Nitroketonen können nun aus den *leuko*-Salzen — gleichviel ob diese *aci*-Nitroketonsalze oder Nitroenolsalze sind — nur durch nochmalige Umlagerung entstehen, und zwar strukturell am einfachsten dadurch, daß wie bei der Bildung der farbigen Salze aus Nitrophenolen und Aldehydphenolen (Salicylaldehyd) zwei vorher unverbundene Atome zu einem neuen Atomkomplex, dem wahren Chromophor, zusammentreten, daß also hier der Carbonylsauerstoff mit der *aci*-Nitrogruppe denselben Komplex erzeugt, der in den far-

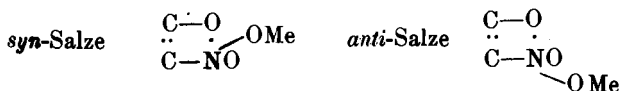
¹⁾ Daß alle echten Nitrophenolderivate farblos sind, wird in der Arbeit über den Nitrohydrochinonäther (S. 1556 ff.) einwandfrei nachgewiesen werden.

²⁾ Vergl. E. Bamberger, diese Berichte **35**, 54 [1902] und E. Nef, Ann. d. Chem. **280**, 287.

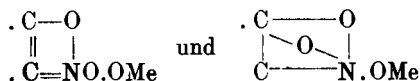
bigen Nitrophenolsalzen und Nitrophenoläthern anzunehmen und am einfachsten folgendermaßen zu formulieren ist:



Die Konstitution der roten und gelben Chromosalze ist natürlich damit noch nicht bestimmt. Analog meinen für die isomeren *chromo*-Nitrophenolsalze vorgeschlagenen Formeln könnten auch die beiden Modifikationen der *chromo*-Nitroketonsalze stereoisomere *syn*- und *anti*-Salze sein von den Formeln



Diese Auffassung ist jedoch mit zwei inzwischen aufgefundenen, vorläufig noch zurückgehaltenen Tatsachen nur mit Hilfe neuer spezieller Vorstellungen in Übereinstimmung zu bringen. Hierzu kommt noch, daß Strukturverschiedenheit, etwa im Sinne der beiden Formeln



nicht ausgeschlossen ist, und endlich, daß die gelben Formen, z. B. aus farblosem Nitromalonsäureester, insofern an die in den nachfolgenden Arbeiten behandelten gelben Formen aus farblosen Nitrophenoläthern erinnern, als die Bildung der *chromo*-Formen hier wie dort durch chemisch reaktionsfähige, bzw. dissoziierend wirkende Medien begünstigt wird.

Deshalb soll bis auf weiteres davon abgesehen werden, den gelben und roten *chromo*-Salzen, einschließlich der isomeren *chromo*-Nitrophenonsalze, also überhaupt allen *chromo*-Verbindungen bestimmte Formeln zu erteilen. Wenn künftig bisweilen solche gebraucht werden, so sollen sie nur als Annäherungsformeln spezielle Tatsachen anschaulich wiedergeben.

Experimentelles.

Nach Versuchen von Dr. A. Salway.

Nitro-malonamid, das nur farblose Salze und farblose Lösungen liefert, ergab bei der Leitfähigkeitsbestimmung bei 25°

v	μ	k
128	90.92	5.9 × 10 ⁻⁴
256	121.0	5.8 × 10 ⁻⁴
512	157.3	5.7 × 10 ⁻⁴

Nitromalonamid ist also eine verhältnismäßig starke Säure, nämlich ungefähr 30mal so stark wie Essigsäure.

Salze aus Nitro-malonsäureester.

Nitromalonester ist schon vielfach untersucht, jedoch die wahre Farbe der Salze noch nicht festgestellt worden. Das Ammoniumsalz wird als gelblich-weiß, das Natriumsalz als hellgelb, das Kaliumsalz sogar als tiefgelb beschrieben. Tatsächlich entstanden auch aus dem nach Franchimont und Klobbie dargestellten Ester zuerst Salze von den angegebenen Farben, die aber schließlich ganz farblos zu gewinnen waren. Die wäßrigen Lösungen bleiben dagegen gelb und werden bei steigender Temperatur noch dunkler.

Das Ammoniumsalz wird beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Nitromalonesters zuerst gelb gefällt, aber durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol jedesmal matter und endlich in völlig farblosen, glänzenden Blättchen gewonnen, die bei 150° schmelzen.

Das Kaliumsalz, aus konzentriert-alkoholischer Lösung des Nitromalonesters durch die berechnete Menge Kaliumäthylat als tiefgelbe Masse gefällt und auch aus Alkohol in schönen, tiefgelben Prismen vom Schmp. 154° krystallisierend, war durch oft wiederholtes Umkrystallisieren auch unter Zusatz von Tierkohle nicht heller, geschweige denn farblos zu erhalten, sondern nur, wie endlich gefunden wurde, unter Vermittlung des farblosen Ammonsalzes. Wird nämlich letzteres in heißem Methylalkohol gelöst und ein Überschuß von Kaliumacetat in demselben Lösungsmittel hinzugefügt, so bilden sich schöne, ganz farblose Krystalle des reinen Salzes, die dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt besitzen, wie das gelbe Salz.

$C_7H_{10}O_6NK$. Ber. K 16.05. Gef. K 15.94.

Wird bei obigem Versuche statt eines Überschusses nur die äquivalente Menge von Kaliumacetat benutzt, so enthalten die Krystalle, obgleich sie die charakteristische Form des Kaliumsalzes besitzen, merkliche Mengen des Ammonsalzes. Die Anwesenheit desselben ist auf die Bildung von Mischkrystallen zurückzuführen.

Das Silbersalz krystallisiert nur aus sehr konzentrierter Lösung in dünnen, sternartig gruppierten; farblosen Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und bildet beim Ansäuern den Nitromalonester zurück, schwärzt sich aber ziemlich rasch und wurde deshalb nicht analysiert.

Das Bleisalz ist auch farblos; es konnte nur gewonnen werden, indem man ein Gemisch von Bleioxyd und Nitromalonester längere Zeit schüttelte und die so erhaltene gelbe Lösung langsam bei gewöhn-

licher Temperatur eindunsten ließ. Es krystallisierte **aldann** ähnlich dem Silbersalz.

$C_{14}H_{20}O_{12}N_2Pb$. Ber. Pb 33.82. Gef. Pb 34.16.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wurde der reinste, durch Destillation zu erhaltende Ester wiederholt mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und die Leitfähigkeit der so erhaltenen Lösungen so lange gemessen, bis ein konstanter Wert gewonnen wurde. Dieses Verfahren war notwendig, um die kleinen Mengen von Salpetersäure beziehungsweise Salpetrigsäure zu entfernen, die im destillierten Ester vorhanden sind. Der Gehalt der wäßrigen Lösungen wurde durch Titration ermittelt:

Temp. 25°	ν	μ	k
	81.55	81.18	7.3×10^{-4}
	163.1	108.4	7.2×10^{-4}

Eine zweite, aus der Leitfähigkeit eines Gemisches von $\frac{1}{64}$ -Salzsäure und $\frac{1}{64}$ -Nitromalonesterkalium gewonnene Bestimmung ergab nach Abzug des Chlorkalium-Wertes:

ν	"	k
128	98.6	7.3×10^{-4}

Nitromalonester ist also 40mal so stark wie Essigsäure, auffallenderweise aber nur wenig stärker als Nitromalonamid. Da die farblosen Salze sich vom *aci*-Nitromalonsäureester ableiten und somit

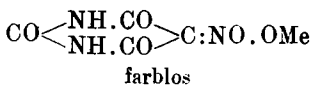
die Formel $C \begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ = NO.OMe \\ \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$ erhalten, werden die gelben Ionen chemisch

noch weiter verändert sein und vielleicht der Formel $C \begin{matrix} \diagup C-O-C_2H_5 \\ = > O \\ \diagdown NO.OMe \end{matrix}$ entsprechen.

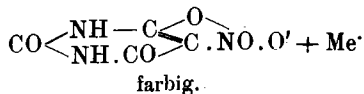
Salze aus Nitro-barbitursäure.

Nitrobarbitursäure, nach Holleman aus Violursäure durch vorsichtige Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gewonnen, ist genau wie Nitromalonester, völlig farblos und bildet auch gleich diesem stets farblose Monometallsalze. Wenn einige derselben, z. B. das Bleisalz als gelb angeführt sind, so rührt dies meist von einer Verunreinigung durch Dimetallsalze her. Letztere sind nämlich ebenso regelmäßig gelb und von gleicher Farbe, wie die Ionen der farblosen Monometallsalze oder der freien Säure. Die Monometallsalze werden natürlich trotz ihrer Farblosigkeit echte *aci*-Nitrosalze sein, also erst durch dissociierende Lösungsmittel zur gelben *chromo*-Form isomerisiert und ionisiert werden.

aci-Nitrobarbitursäure Salze



chromo-Nitrobarbitursäureionen



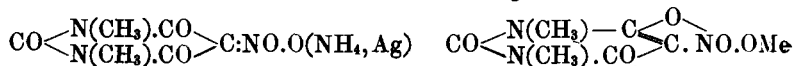
Ob die freie Nitrobarbitursäure im festen Zustand ein echter Nitrokörper oder ein *aci*-Nitrokörper ist, bleibt danach unbestimmt; sicher ist nur, daß man aus ihrer Farblosigkeit nicht schließen darf, daß sie ein echter Nitrokörper sei. Die gelben Di- und Trimetallsalze sind zweifellos von der *chromo*-Form abzuleiten.

Salze aus Dimethyl-nitro-barbitursäure.

Dimethylnitrobarbitursäure, nach Andreasch¹⁾ mit einigen kleinen Abänderungen (Oxydation der Amalinsäure nicht mit konzentrierter, sondern verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen bis zur Lösung) gewonnen und durch öfteres Ausfällen der wäßrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure völlig rein vom Zersetzungspunkte 147—148° erhalten, liefert, wenn sie frei von Dimethylviolursäure ist, entgegen den Literaturangaben nur zwei verschiedenfarbige Salzreihen:

farblose *aci*-Nitrosalze

gelbe *chromo*-Nitrosalze



Das Ammoniumsalz ist von allen Salzen am leichtesten rein zu erhalten. Es krystallisiert aus konzentrierter, wäßriger Lösung in langen, seidglänzenden Nadeln, die zuerst bläulich aussehen, aber durch wiederholtes Umkrystallisieren blasser und beim Umkrystallisieren aus schwach saurer Lösung ganz farblos werden. Offenbar ist die blauviolette Farbe auf eine spurenweise Verunreinigung durch dimethylviolursäures Salz zurückzuführen.

Das Silbersalz, als grauviolett beschrieben, wird aus dem farblosen Ammoniumsalz farblos erhalten und läßt sich auch aus lauem Wasser in farblosen Tafeln umkrystallisieren. In heißer, wäßriger Lösung zersetzt es sich unter Ausscheidung von metallischem Silber und nimmt alsdann wieder eine mehr oder minder violette Färbung an.

Das Kaliumsalz wird zuerst grünlichgelb erhalten, krystallisiert aber aus schwach saurer Lösung reingelb. Bedenkt man, daß eine Spur Dimethylviolursäure beim farblosen Ammoniumsalz eine violette Färbung hervorbringt, so ist es leicht zu verstehen, daß das gelbe Kaliumsalz dadurch grünlich wird. Die intensiv gelbe Farbe ist aber dem Kaliumsalz eigen, da es auch aus dem farblosen Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung rein gelb erhalten wird.

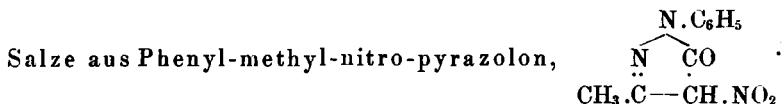
Rubidiumsalz und Caesiumsalz sind ebenfalls gelb; sie krystallisieren in dünnen Nadeln.

Analyse des Rubidiumsalzes. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3\text{Rb}$. Ber. Rb 29.82. Gef. Rb 29.54.

Analyse des Caesiumsalzes. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3\text{Cs}$. Ber. Cs 39.76. Gef. Cs 39.56.

¹⁾ Wiener Monatsh. 16, 17.

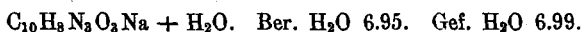
Das Trimethylphenylammoniumsalz, aus der Säure und der Lösung der quaternären Base erhalten, krystallisiert am besten aus Alkohol in gelben Prismen, schließt sich also den Alkalisalzen und nicht dem Ammoniumsalz an.



Dieses Nitroketon wird zweckmäßig nach folgender Abänderung des Knorr'schen Verfahrens ¹⁾ gewonnen.

Isonitrosophenylmethylpyrazolon wird sehr fein gepulvert, in Portionen von etwa 10 g langsam mit etwa 5 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und mit einem Glasstabe zusammengeknetet, wobei sich die rote Farbe des Isonitrosokörpers in eine grünliche verwandelt. Die Produkte von mehreren Oxydationen werden vereinigt, das Nitropyrazolon durch überschüssiges Natron gelöst und die darin unlöslichen dunklen Nebenprodukte durch Filtrieren entfernt. Beim Ansäuern fällt der Nitrokörper schon fast farblos aus und wird nach Verwandlung in das gut krystallisierende Ammoniumsalz beim Ansäuern völlig rein erhalten.

Das gelbe Natriumsalz wird am bequemsten erhalten, wenn man den Nitrokörper in einer Mischung von Äther und Benzol auflöst und mit der berechneten Menge konzentrierter Natronlauge durchschüttelt, wodurch das Salz sofort ausfällt. Es enthält aldann ein Molekül Wasser und krystallisiert am besten aus einem Gemisch von Benzol und 90-prozentigem Alkohol, aber auch dann wieder mit 1 Mol. Wasser. Bei 120° wird es wasserfrei; es bleibt alsdann rein gelb und erscheint nur (wohl wegen der Entfernung des Wassers) etwas dunkler.



Dasselbe gelbe Salz entsteht auch durch Fällung des Nitropyrazolons in Benzollösung durch wasserfreie Lösung von Natriumäthylat und muß dann natürlich wasserfrei sein.

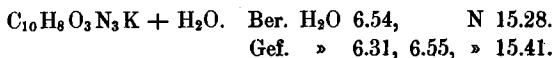
Das rote Natriumsalz entsteht aus dem wasserfreien gelben Salz durch stärkeres Erhitzen; denn das gelbe Salz wird bei etwa 200° rot und bei 250° tief rot, um erst bei etwa 257° unter Zersetzung zu schmelzen. Viel glatter und schon bei tieferer Temperatur, nämlich durch siedendes Toluol, wird das gelbe Salz in das rote verwandelt. Geht man vom wasserhaltigen Salz aus, so ist es hierbei wasserfrei geworden, denn 0.2481 g Salz + 1 Mol. H₂O hatten nach dem Kochen mit Toluol verloren 0.0167 g H₂O = 6.69 % (ber. 6.95 %). Geht

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 187.

man vom wasserfreien Salz aus, so wird es unter gleichen Bedingungen ohne Gewichtsverlust rot.

Das rote Salz ist also wasserfrei und enthält auch kein Krystall-Toluol; es ist an trockner Luft ganz beständig, wird aber an feuchter Luft oder in Berührung mit wasserhaltigen Medien wieder in das gelbe hydratische Salz verwandelt.

Das gelbe Kaliumsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers durch konzentrierte Kalilauge gefällt und krystallisiert leicht aus Wasser in tiefgelben, seideglänzenden Nadeln mit einem Mol. Wasser. Erst bei etwa 135° verliert es allmählich sein Krystallwasser, ohne sich zu zersetzen oder die Farbe zu ändern.



Das rote Kaliumsalz entsteht weniger leicht als das Natriumsalz; denn das gelbe Kaliumsalz bleibt unter siedendem Toluol unverändert und wird erst über 150° rot; dieses rote Salz schmilzt bei 255° unter Zersetzung.

Das Lithiumsalz, ebenfalls tief gelb, krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser; es konnte nicht unzersetzt entwässert und auch nicht in einer roten Modifikation erhalten werden.



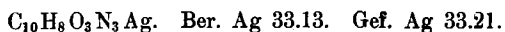
Das Ammoniumsalz wird aus der Lösung des Nitrokörpers in warmem, wäßrigem Ammoniak beim Abkühlen in dünnen, gelben Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten. Das wasserfreie Salz, das durch Einleiten von Ammoniak in die toluolische Lösung des Nitrokörpers entsteht, ist gleichfalls gelb.



Trimethylaminsalz, ebenfalls gelb, wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers durch Einleiten von Trimethylamin in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten.



Silbersalz. Wird unter Entfärbung der tiefgelben Lösung eines Alkalisalzes völlig farblos gefällt, ist in Wasser nicht löslich und im Gegensatz zu den anderen Salzen wasserfrei.



Das Mercurosalz, analog erhalten, ist auch farblos.

Die Alkylierungsprodukte der hier behandelten Nitrokörper sollen in einer besonderen Arbeit später besprochen werden.