

## 212. A. Hantzsch: Gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze aus Dinitrokörpern.

(Eingegangen am 25. März 1907.)

Dinitroparaffine von der Form  $R.CH(NO_2)_2$  verhalten sich bei der Salzbildung in zwei Punkten wesentlich anders wie Mononitroparaffine  $R.CH_2.NO_2$ . Die Mononitrokörper geben farblose *aci*-Nitrosalze,  $R.CH:NO.OMe$ , die niemals in verschiedenen »Modifikationen« erhalten worden sind; die Dinitrokörper isomerisieren sich, wie bereits bekannt, zu farbigen *aci*-Dinitrosalzen, die, wie ich mit Hrn. E. Borchers habe nachweisen können, in zwei verschiedenfarbigen Reihen, einer gelben und einer roten, auftreten. Diese »*chromo*-Dinitrosalze« erinnern in jeder Weise an die gelben und roten *chromo*-Nitrophenolsalze und damit natürlich auch an die in vorhergehender Arbeit behandelten gelben und roten *chromo*-Nitroketonsalze. Sie gehen je nach Wechsel der Temperatur und des Lösungsmittels, der Natur des Alkalimetalls und des Dinitrokörpers mit wechselnder, meist aber außerordentlicher Leichtigkeit in einander über, so daß nicht alle, sondern nur einige Salze in beiden Formen erhalten werden können. Ihre wäßrigen Lösungen sind identisch. Beim Lösungsvorgang stellt sich also mit nicht meßbarer Geschwindigkeit ein Gleichgewicht beider Formen her, in dem bei tiefer Temperatur die gelben und bei hoher Temperatur die roten Salze bzw. Ionen stark überwiegen. So läßt sich auch bisweilen durch Propylalkohol aus den kalten, gelben Lösungen gelbes, aus den siedenden roten Lösungen rotes Salz ausfällen.

Ogleich die Isomerie der gelben und roten *chromo*-Dinitrosalze wegen ihres eben angeführten Verhaltens nicht wie die der gelben und roten Salze aus Nitrophenolen direkt bewiesen werden konnte, gestatteten die eben angeführten Beobachtungen wenigstens einen indirekten Nachweis der Isomerie von gelben und roten *chromo*-Dinitrosalzen.

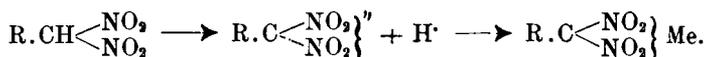
Physikochemisch wurde nachgewiesen, erstens, daß in diesen Lösungen monomolekulare Salze vorhanden sind, und zweitens, daß sich der Dissoziationsgrad bei allen Temperaturen unabhängig von der Veränderlichkeit der Farbe in normaler Weise verändert. Danach ist bei der Verschiebung des Gleichgewichts gelbe Salzlösung  $\rightleftharpoons$  rote Salzlösung Polymerisation ausgeschlossen; kombiniert man hiermit die Tatsache, daß gelbe und rote Salze auch im festen Zustande wasserfrei sind, so zeigt dies ferner, daß auch die Farbveränderung in Lösung nicht von Hydratation oder sonstiger eingreifender, chemischer Änderung herrührt. Das heißt mit anderen Worten: die gelben und roten *chromo*-Dinitrosalze können nur isomer sein.

Farbige »chromo-Dinitroäthanäther«, die Analoga der *chromo*-Nitrophenoläther, konnten bisher nicht gewonnen werden; dies darf nicht wunder nehmen, da bekanntlich schon die roten Nitrophenoläther sehr unbeständig sind und die gewöhnlichen *aci*-Nitroäthansalze sich nur schwer in die *aci*-Nitroäthanäther,  $R.CH:NO.OCH_3$ , überführen lassen.

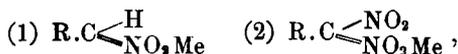
Konstitution der gelben und roten *chromo*-Dinitrosalze.

Da Dinitroäthan genau wie Mononitroäthan als Pseudosäure durch langsame Neutralisationsphänomene nachgewiesen worden ist, und da sich außerdem in der Dinitroreihe mit der langsamen Veränderung der Leitfähigkeit auch die Farbe der Lösung langsam verändert, sind die farbigen Dinitroäthansalze ebenso wie die farblosen Mononitroäthansalze isomerisiert, also *aci*-Nitrosalze.

Bei dieser Isomerisation des Nitrokörpers wird auch hier natürlich das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom in die Bindungssphäre der Nitrosauerstoffatome gebracht und bei der Salzbildung ebenda durch ein Metall ersetzt werden:

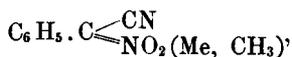


Diese letztere Formel könnte nun zwar am einfachsten in die den Mononitrososalzen (1) analoge Strukturformel (2) der *aci*-Dinitrosalze verwandelt werden:



allein gerade diese Formulierung kann für die *chromo*-Salze nicht zutreffen. Denn erstens vermag sie nicht zu erklären, warum nur die *aci*-Dinitrosalze  $R.C(NO_2):NO_2Me$  und nicht auch andere negativ substituierte *aci*-Mononitrosalze  $R.CX:NO_2Me$  in zwei »Modifikationen« auftreten, und zweitens wäre danach überhaupt unerklärlich, daß die *aci*-Dinitrosalze farbig sind — nämlich aus folgenden Gründen:

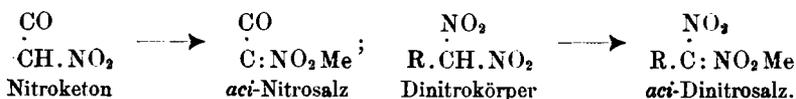
Wie z. T. bereits bekannt, z. T. durch neue Versuche überall bestätigt worden ist, sind alle Alkalisalze und Äther von *aci*-Mononitrokörpern, darunter auch gerade die den *aci*-Derivaten des Dinitroäthans und Phenyl-dinitromethans nächst verwandten Derivate des Bromnitroäthans,  $CH_3.C \begin{matrix} \leftarrow Br \\ \leftarrow NO_2 \end{matrix} Me$  und Phenylcyanitromethans,



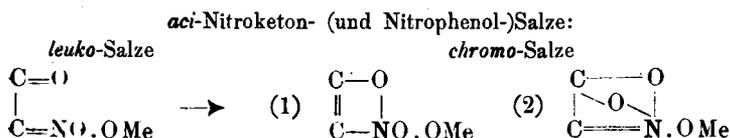
farblos, was übrigens auch für alle, selbst die nitrierten Diazobenzolsäureester  $NO_2.C_6H_4.N:NO.OCH_3$  (entgegen der Literaturangabe) im reinen Zustande gilt. Da nun Nitrogruppen durch ihre einfache pas-

sive Einführung in farblose aliphatische und aromatische Verbindungen keine Körperfarbe erzeugen — echtes Dinitroäthan und Trinitromethan sind ebenso farblos wie die Mononitrokörper —, so sollten die wahren »nitrierten« *aci*-Nitrosalze,  $R.C \leq \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} Me$ , gleich den wahren *aci*-Nitroketonsalzen farblos sein.

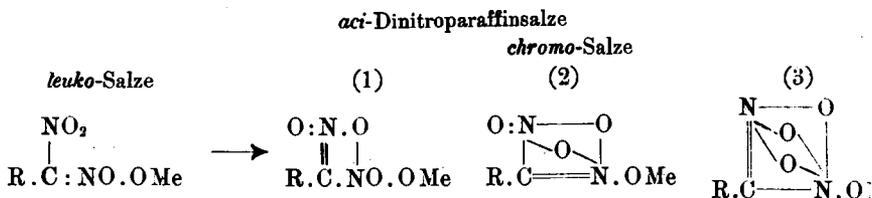
In der Tat sind auch unter gewissen Bedingungen aus Dinitrokörpern zwar nicht völlig farblose, wohl aber ganz schwach gelbliche Salze erhalten worden, die zweifellos diese farblosen, wahren *aci*-Nitrosalze darstellen und nur durch geringe Mengen von verunreinigenden *chromo*-Salzen »angefärbt« sind. Diese »*leuko*-Salze« aus Dinitrokörpern wären also aus den echten Nitrokörpern durch einfache Isomerisation von Nitro in *aci*-Nitro abzuleiten, genau wie die *leuko*-Salze aus Nitroketonen:



Die farbigen *chromo*-Salze aus Dinitrokörpern müssen also, wie die farbigen *chromo*-Salze aus Nitroketonen, einer noch weiter veränderten Formel entsprechen, also gewissermaßen »zweifach« isomerisierte Formen darstellen. Wie bei den obigen Salzen aus Nitroketonen das Carbonyl, so vermag sich bei den Salzen aus Dinitrokörpern die zweite Nitrogruppe an der Salzbildung aktiv durch weitere Umlagerung zu beteiligen, und zwar hier und dort aus demselben Grunde und in derselben Art: das positive Alkalimetall strebt eine möglichst negative Gruppierung zu schaffen und, soweit möglich, auf die eine Stelle im Molekül zu konzentrieren, an der es sich selbst befindet. Dieses Maximum der negativen Ladung wird sich natürlich verschieden leicht herstellen, je nachdem der »intramolekulare Widerstand« zur Herstellung dieser an sich labilen (und nur durch positive Metalle stabilisierten) Atomgruppierung größer oder kleiner ist. Jedenfalls ist dieses Maximum bei den *leuko*-Salzen noch nicht erreicht, da die zweite Nitrogruppe noch passiv vorhanden ist. Erst ihre aktive Beteiligung an der Salzbildung wird das stärkst negative Säureradikal und damit die *chromo*-Dinitrosalze ganz analog den *chromo*-Nitroketonsalzen erzeugen. Und wie sich für letztere und die *chromo*-Nitrophenolsalze zwei Strukturmöglichkeiten ergeben,

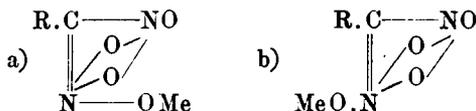


so sind drei Strukturformeln für *chromo*-Dinitrosalze möglich:



von denen die letzte allerdings deshalb etwas bedenklich erscheint, weil danach das eine Stickstoffatom mit der für dieses Element abnormen Koordinationszahl 5 auftreten würde.

Für jede dieser Strukturformeln wären außerdem noch Stereoisomeren nach Art der bei den Nitroketonsalzen angeführten Möglichkeiten konstruierbar; von diesen sei nur der auf Formel (2) bezogene Fall ausgeführt, weil dieser sich besonders analog den geometrischen Isomeren der Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen (z. B. der Oxime) darstellen läßt:



Welcher Strukturformel die *chromo*-Dinitrosalze entsprechen, und ob die gelben und roten Formen struktur- oder stereoisomer sind, ist für diese »chinoiden« Formen vorläufig ebenso wenig wie für die *chromo*-Nitroketonsalze zu entscheiden.

Übrigens sind außer den beiden gut charakterisierten gelben und roten *chromo*-Dinitrosalzen auch noch gleichfarbige, aber viel labilere »Modifikationen« aufgefunden worden, die noch viel leichter als jene sich in einander umwandeln lassen; eine Erscheinung, die bei den gelben labilen Salzen deshalb besonders auffällig ist, weil die stabilen gelben Salze relativ indifferent sind. Diese merkwürdige Reaktionsfähigkeit ist nur den nach besonderer Vorschrift frisch dargestellten Salzen eigen und verliert sich nach einiger Zeit ohne sonstige sichtbare oder nachweisbare Veränderung. Ob diese Erscheinungen durch Katalysatoren hervorgerufen werden, oder ob diese vor den relativ stabilen gelben und roten Salzen entstehenden labilen Formen konstitutiv verschieden sind und einer der oben entwickelten Struktur- oder Stereoformeln entsprechen, muß auch noch dahingestellt bleiben.

So unbestimmt die speziellen Formeln aller dieser »chinoiden« Salze zurzeit noch sind, so ist ihnen doch ein wesentliches Moment gemeinsam: Sie drücken erstens die Tatsache aus, daß bei der Entstehung der *chromo*-Salze aus den *leuko*-Salzen der wahre »Chromophor«

durch Verbindung zweier vorher unverbundenen Gruppen erzeugt wird, und sie gestatten zweitens, die weitere Tatsache formell wiederzugeben, daß dieser Chromophor in einer gelben und einer roten Form aufzutreten vermag.

Alle diese *chromo*-Salze erscheinen demnach als organische Salze der Salpetersäure, in denen ein Sauerstoffatom durch eine »chinoide« Gruppe ersetzt ist <sup>1)</sup>. Durch diese letztere wird also die Körperfarbe erzeugt, nicht aber durch passives Nebeneinanderverhalten eines »Chromophors« und eines »Auxochroms«. Eine solche Unterscheidung der beiden mit einander reagierenden Gruppen ist nicht nur willkürlich, sondern nicht einmal durchführbar. Denn während nach der alten Auffassung die Nitrogruppe in den Nitrophenolsalzen als Chromophor zu bezeichnen ist, würde sie in den Dinitrosalzen  $R.C \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix} Me$  als Auxochrom fungieren, da die farblosen Mononitrosalze  $R.C \begin{matrix} \swarrow X \\ \searrow NO_2 \end{matrix} Me$  erst mit Hilfe der zweiten Nitrogruppe farbig werden. Wie man auch dadurch wieder sieht, vermag nicht die Auxochromtheorie, sondern nur die Umlagerungstheorie alle Tatsachen (im Sinne der obigen Formeln) befriedigend darzustellen und zu erklären. Die Umlagerungstheorie ist aber auch in komplizierteren Fällen in völliger Übereinstimmung mit den von ihr vorauszusehenden Tatsachen. Dinitrokörper von symmetrischer Strukturformel  $R.CH \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$  liefern nur zwei verschiedenfarbige (gelbe und rote) *chromo*-Salze, da die beiden Nitrogruppen gleichwertig sind, und es deshalb auch bei der Salzbildung gleichgültig ist, welche von beiden das Metall primär fixiert, und welche sich sekundär unter Bildung des Chromophors an der Salzbildung beteiligt. Dagegen vermögen nach der Theorie, aber auch tatsächlich, Dinitrokörper von asymmetrischer Struktur, also mit zwei ungleichwertigen, isomerisierbaren Nitrogruppen, vier verschiedenfarbige *chromo*-Salze zu bilden. Unterscheidet man die beiden ungleichwertigen Nitrogruppen als A und B, so wird das Metall entweder an A oder an B primär fixiert werden und somit zunächst 2 strukturverschiedene Salzreihen (Salz A und Salz B) erzeugen können. Da nun ein jedes *chromo*-Salz außerdem in zwei

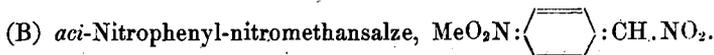
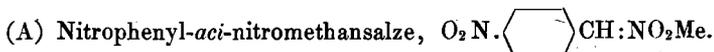
<sup>1)</sup> Ähnlich sind natürlich die farbigen Salze aus Oxybenzaldehyden,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow CH.OMe \end{matrix}$ , als chinoide Derivate der Ameisensäure und die aus Dioxyphtalsäureester als chinoide Derivate der Kohlensäure aufzufassen  $C_2H_5O.(MeO)C \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow C_6H_2 \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow C(OMe).OC_2H_5 \end{matrix}$ .

verschiedenfarbigen (isomeren) Formen auftreten kann, so resultieren vier Salze:

A'	A''	B'	B''
hellfarbig	dunkelfarbig	hellfarbig	dunkelfarbig.

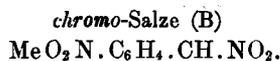
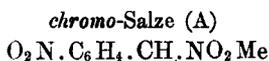
Eine ausgezeichnete Bestätigung dieser Prognose der Theorie bildet nach den Versuchen von Dr. A. Salway die von ihm nachgewiesene Existenz von gelben, roten, grünen und violetten Salzen aus Nitrophenylnitromethanen,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , welche letztere hinsichtlich der Nitrogruppen als die asymmetrischen Isomeren des Phenyl-dinitromethans,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ , erscheinen.

Nitrophenylnitromethan könnte also zunächst durch einfachen Übergang von Nitro in *aci*-Nitro zwei strukturverschiedene *aci*-Salze liefern, die als Analoga der (noch nicht in reinem Zustand isolierten) farblosen *aci*-Dinitroäthansalze ebenfalls farblos sein sollten. Dies ergibt für die *p*-Reihe folgende Symbole der *leuko*-Salze:



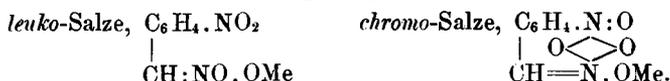
In der Tat scheint auch ein, vorläufig freilich nur ein einziger Repräsentant dieser *leuko*-Salze in dem farblosen Mercurisalz aus *m*-Nitrophenyl-nitromethan zu existieren.

Beide *leuko*-Salze isomerisieren sich in allen übrigen Fällen nochmals unter aktiver Beteiligung der zweiten Nitrogruppe an der Salzbildung und liefern so zwei strukturverschiedene *chromo*-Salze, die sich ohne Rücksicht auf ihre spezielle Struktur und mehrfachen Bindungen so darstellen lassen:

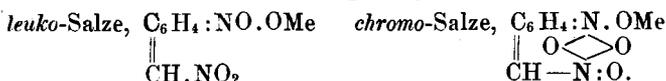


Strukturell lassen sich diese etwas komplizierten Formen am besten in Anlehnung an die Strukturformel (2) der symmetrischen Dinitrosalze (auf S. 1536) veranschaulichen:

A. Salze aus Nitrophenyl-*aci*-nitromethan.



B. Salze aus *aci*-Nitrophenyl-nitromethan.



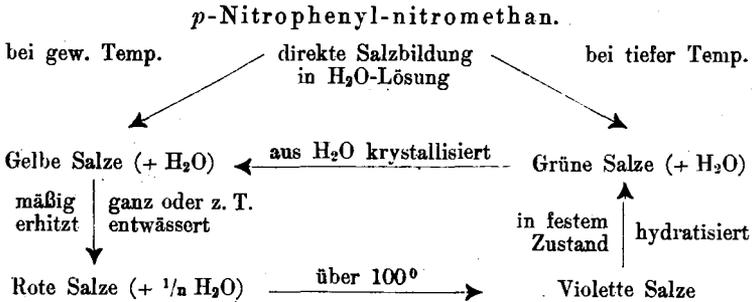
Von diesen vier verschiedenfarbigen »Modifikationen« gehören also zwei dem Typus A und zwei dem Typus B an. Ganz unabhängig von allen speziellen Formeln dieser *chromo*-Salze (die auch hier natürlich noch offen bleiben) läßt sich doch wenigstens feststellen, daß die gelben und roten Salze dem Typus A, die grünen und violetten Salze dem Typus B entsprechen — und zwar auf Grund ihrer Beziehungen zu den *chromo*-Dinitroäthansalzen. Die *chromo*-Salze A aus Nitrophenylnitromethan enthalten das Metall an der aliphatischen, die *chromo*-Salze aus B das Metall an der aromatischen Nitrogruppe; somit sind erstere den Salzen aus Dinitroäthan ähnlicher als letztere. Da nun die *chromo*-Salze aus *aci*-Dinitroäthan (Nitro-*aci*-nitroäthan) gelb und rot sind, werden auch die Salze A aus Nitrophenyl-*aci*-nitromethan die gelben und roten Formen darstellen; die grünen und violetten Salze, die in der Reihe des Dinitroäthans notwendigerweise fehlen, sind also die Salze B aus *aci*-Nitrophenyl-nitromethan.

Man hat also im Sinne der allgemeinsten Formeln.

*chromo*-Salze A; gelb und rot. *chromo*-Salze B; grün und violett.



Bildung und gegenseitige Übergänge der vier Salze erfolgen im allgemeinen nach dem folgenden Schema, das natürlich je nach der Natur des asymmetrischen Nitrokörpers und des Metalls etwas variiert, aber einen geschlossenen Kreislauf darstellt:



Auch bei diesen Salzen hat die Natur des Metalls und des asymmetrischen Dinitrokörpers, häufig auch die An- oder Abwesenheit von Krystallwasser, einen mehr oder minder großen Einfluß auf die Beständigkeit, ja sogar auf die Existenzfähigkeit der vier Formen. So sind dieselben bisher nur in der Para-Reihe, und auch hier nur bei den Kalium- und Caesiumsalzen, vollständig isoliert worden; schon von den Rubidiumsalsen ist eine (die rote) Form und von den Natriumsalzen eine andere (die violette) Form nicht zu isolieren; das Lithium-

salz existiert überhaupt nur in einer einzigen, und zwar nur in der auch sonst stabilen gelben Form.

Daß der Wassergehalt auch hier nur für die Existenz gewisser Modifikationen wesentlich, aber für die Art der Farbe ganz unwesentlich ist, zeigt die nach der Farbe und dem Wassergehalt geordnete Zusammenstellung der Alkalisalze aus *p*-Nitrophenylnitromethan:

Gelbe Salze:	wasserfrei:	Li, Na, H <sub>4</sub> N-Salz,
»	»	wasserhaltig: Li, K, Rb, Cs, Ba-Salz,
Rote Salze:	wasserfrei:	Na-Salz,
»	»	wasserhaltig: Na, K, Cs, Ba-Salz,
Grüne Salze:	wasserfrei:	—
»	»	wasserhaltig: Na, K, Rb, Cs, H <sub>4</sub> N-Salz,
Violette Salze:	wasserfrei:	K, Rb, Cs-Salz,
»	»	wasserhaltig: —

Es gibt danach also z. B. wasserfreie gelbe, rote und violette, sowie wasserhaltige gelbe, rote und grüne Salze.

Beim *o*-Nitrophenylnitromethan und noch mehr beim *m*-Körper sind diese Formen nur noch in sehr beschränkter Zahl zu isolieren.

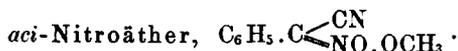
Durch die Existenz der verschiedenen Salze aus Nitrophenolen und Dinitrokörpern ist festgestellt, daß das Metall bei der Salzbildung an einer ganz bestimmten Stelle fixiert wird, und daß es, wenn verschiedene solche Stellen vorhanden sind, an jeder derselben fixiert werden kann, weil eben alsdann auch verschiedene Salze bestehen. Dies dürfte wohl allgemein für jede Salzbildung anzunehmen sein. Ich kann mich daher — zum ersten Male — den Ansichten A. Werner's<sup>1)</sup> von der Identität der Ammonium- und Thioniumsalze aus Thiazinfarbstoffen nicht anschließen; vielmehr sind nach obigem auch solche Salzeihen wenigstens im festen Zustand als gesonderte Formen möglich, je nachdem sich das Säureradikal am Stickstoff oder an Schwefel fixiert.

#### Experimentelles.

Die Farblosigkeit aller echten *aci*-Nitrosalze und *aci*-Nitroäther,  $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup X \\ \diagdown \end{smallmatrix} NO \cdot O(Me, CH_3)$ , wurde von Fr. M. Grigorieff für die Derivate des Phenyl-cyan-nitro-methans,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup CN \\ \diagdown \end{smallmatrix} NO_2$ , deshalb bestätigt, weil dieser Nitrokörper sich vom Phenyl-dinitromethan,  $C_6H_5 \cdot CH(NO_2)_2$ , nur durch den Ersatz einer Nitrogruppe durch die ebenfalls negative Cyangruppe unterscheidet. Phenylcyanitromethan (Phenylnitroaceta-

<sup>1)</sup> Ztschr. für angew. Chem. 1906, 1351.

nitrid) <sup>1)</sup> liefert also nicht nur völlig farblose Alkalisalze <sup>2)</sup>, sondern auch den noch nicht bekannten farblosen



Obwohl W. Wislicenus durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl bei höherer Temperatur nur dessen Zersetzungsprodukt, das Oxim des Benzoylcyanids,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})\text{:N} \cdot \text{OH}$ , erhielt, entsteht der *aci*-Äther doch glatt durch Alkylierung bei gewöhnlicher Temperatur. Man läßt das mit Alkohol und Äther ausgewaschene und dann getrocknete Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden lang stehen, verdünnt dann mit Äther und erhält im Filtrat farblose Nadeln von angenehmem Geruch, die bei 38—39° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt fast 70 %.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 61.36, H 4.54, N 15.90.  
Gef. » 61.36, » 4.49, » 15.93.

Geradezu auffallend ist die Beständigkeit des Esters. Er wird durch verdünnte Säuren und Alkalien kaum, und selbst durch Kochen mit Wasser so langsam angegriffen, daß er fast unzersetzt mit Wasserdämpfen destilliert.

Salze aus symmetrischen Dinitrokörpern,  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ .

(Nach Versuchen von Hrn. Erich Borchers.)

Ob das Dinitromethan zwei verschiedene Salzreihen liefert, wurde wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung nicht untersucht. Dagegen ist dies der Fall bei den Salzen aus Dinitro-äthan, und zwar bereits nach den Angaben Chancels <sup>3)</sup>. Danach färbt sich, wie bestätigt wurde, das gelbe Salz am Licht sehr rasch dunkel scharlachrot und verliert diese Farbe in der Dunkelheit wieder, zeigt also eine photochemische Umlagerung, die es mit verschiedenen anderen Stereoisomeren teilt. Bemerkenswert ist auch, daß die großen, gelben Nadeln des aus Wasser krystallisierten Salzes schon bei Handwärme unter Knistern in Pulver zerfallen.

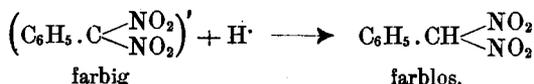
<sup>1)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte **35**, 755 [1902].

<sup>2)</sup> Übrigens ist bei anderen Metallen die Tendenz zur Bildung von *chromo*-Salzen auch hier angezeigt. So ist das Silbersalz bereits gelbstichig und liefert eine gelbe Pyridinlösung; das bedeutet, daß die farblosen Phenylcyan-*aci*-nitromethansalze,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{Me}$  doch auch unter Umständen durch aktive Beteiligung des Cyans an der Salzbildung farbige *chromo*-Derivate zu liefern vermögen.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **86**, 399 [1878].

Die verschiedenfarbigen Salze aus Phenyl-dinitro-methan sind bedeutend beständiger und besser charakterisiert; sie sind auch kürzlich von Ponzio bei Gelegenheit der von ihm aufgefundenen, bequemen Darstellungsmethode der aromatischen Dinitrokörper aus Benzaldoximen durch Stickstofftetroxyd bemerkt<sup>1)</sup>, aber nicht mehr untersucht worden.

Phenyldinitromethan wurde zweckmäßig durch fraktionierte Fällung der ätherischen Lösung des nach Ponzio bereiteten Rohproduktes mit Ammoniak gereinigt, wobei die stärker sauren Verunreinigungen (z. B. Benzoesäure) zuerst gefällt werden, und dann noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Ferner sei den Angaben Ponzios hinzugefügt, daß die Lösungen des farblosen Dinitrokörpers in allen nicht ionisierend wirkenden Medien (Benzol, Chloroform, Äther) farblos sind, während alkoholische und wäßrige Lösungen trotz ihrer großen Verdünnung namentlich in der Wärme intensiv gelb sind, also gewisse Mengen von *chromo*-Ionen enthalten, aber natürlich durch Säuren entfärbt werden. Daß die Umwandlung des *chromo*-Dinitrokörpers in den echten Dinitrokörper ein Zeitphänomen ist und danach eine intramolekulare Umlagerung bedeutet, zeigt sich am einfachsten dadurch, daß man die verdünnte gelbe Lösung des Alkalisalzes bei 0° mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt; alsdann wird die gelbe Lösung nur langsam farblos. Die Isomerisation



wird natürlich durch steigende Konzentration von Wasserstoffionen beschleunigt.

### 1. *leuko*-Dinitrosalze, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{Me}$ ,

sind durch folgende Beobachtungen angedeutet, aber bisher noch nicht in reinem, d. i. ganz farblosem Zustand isoliert worden.

Reibt man den fein pulverisierten Nitrokörper mit konzentrierter Natron- oder besser Kalilauge zusammen, so bilden sich vorübergehend fast farblose Salze, die freilich schon (durch Anziehung von Wasser?) in der dicken Lauge gelb werden — und zwar das Natriumsalz rascher als das Kaliumsalz. Ferner erhält man durch Fällung der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers mit Natrium- oder Kaliumäthylat, sowohl bei  $-75^\circ$ , als auch bei gewöhnlicher Temperatur, im übrigen aber unter sehr subtilen und daher bisher nicht genau zu präzisierenden Bedingungen, als primäre Fällung meist nicht

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 73, 494 [1906].

die normalen, dunkelcitronengelben, sondern licht-strohgelbe Salze, manchmal gleichzeitig neben den ersteren. Die auf diese Weise gewonnenen, schwach farbigen Salze sind, wenn einmal erhalten, recht beständig, also ohne Schwierigkeit zu filtrieren und im Exsiccator aufzubewahren. Die Analyse eines solchen Natriumsalzes ergab:

$C_7H_5N_2O_4Na$ . Ber. Na 11.27. Gef. Na 11.40.

Die wäßrige Lösung dieser schwach gelblichen Salze ist in der Kälte dunkelgelb, in der Hitze rot, also völlig mit einer Lösung von *chromo*-Salz identisch.

## 2. *chromo*-Dinitrosalze.

A. Gelbe Salze entstehen als die bei gewöhnlicher Temperatur stabileren Formen beim Auskrystallisieren der Lösung des Nitrokörpers in wäßrigen Alkalien und werden am einfachsten aus seiner alkoholischen Lösung durch konzentrierte Laugen in citronengelben Nadelchen gefällt: sie bilden sich ferner aus den roten Salzen mehr oder minder schnell durch Berührung, manchmal schon durch Anblasen mit Alkohol. Die meisten sind schon von Ponzio beschrieben, so das Kalium- und Silbersalz. Wichtig wegen der relativen Stabilität der roten Form ist das gelbe Natriumsalz.

$C_7H_5N_2O_4Na$ . Ber. Na 13.73, N 11.27.

Gef. » 13.70, » 11.23.

Das gelbe Ammoniumsalz fällt aus benzolischer oder ätherischer Lösung des Nitrokörpers durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nieder, bildet sich aber auch durch Auflösen in flüssigem Ammoniak. Im Exsiccator bleibt es gewichtskonstant.

B. Rote Salze. Von diesen im allgemeinen labileren und noch kaum untersuchten Formen ist am beständigsten

das rote Natriumsalz: Dasselbe entsteht:

a) Aus festem Dinitrokörper durch Übergießen mit konzentrierter, wäßriger Natronlauge, unter vorheriger Bildung des fast farblosen Salzes.

b) Aus alkoholischer Lösung des Dinitrokörpers durch Natriumäthylat, aber nur bei sofortigem Zusatz von viel Äther; unter vorheriger Bildung eines gelben Salzes.

c) Aus der Lösung des Nitrokörpers in Benzol, Toluol oder Äther durch Natriumäthylat.

d) Aus heisser wäßriger Lösung des gelben Salzes beim Abdampfen in undeutlichen Krusten.

e) Aus siedender, konzentrierter Lösung durch siedenden Propylalkohol (nicht Äthylalkohol) in schönen, metallgrün glänzenden Blättchen.

Alle diese Salze gehen unter der Fällungsflüssigkeit mehr oder minder rasch in das stabile, gelbe Salz über.

Filtriert man aber rasch ab und trocknet schnell auf Ton im Exciccator, so ist wenigstens das nach b) und c) erhaltene Salz im Exciccator vollkommen beständig. Es besitzt die tief zinnoberrote Farbe der gewöhnlichen *o*-Nitrophenolsalze.

$C_9H_5N_2O_5Na$ . Ber. Na 13.73, N 11.27.

Gef. » 13.64, » 11.30.

Wie sehr Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur die Umlagerung begünstigt, zeigt sich auch dadurch, daß das rote Salz schon beim Anblasen mit Alkoholdämpfen gelb anläuft und schließlich quantitativ und ohne Gewichtsveränderung in das gelbe Salz übergeht. Um so bemerkenswerter ist es, daß das gelbe Salz beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol in das rote übergeht, das natürlich bei gewöhnlicher Temperatur wieder das gelbe regeneriert.

Ätherdampf schützt dagegen auch bei gewöhnlicher Temperatur die rote Form vor Umlagerung.

Merkwürdig ist auch, daß bei langsamer Krystallisation aus Wasser im Exciccator fast stets neben dem gelben auch das rote Salz, und zwar scharf gesondert von jenem, auftritt und alsdann meist im trocknen Zustande auch sehr lange bestehen bleibt. Bisweilen erscheinen sogar hierbei auch die fast farblosen Krystalle des *leuko*-Salzes.

Das rote Kaliumsalz ist viel weniger beständig als das Natriumsalz; nach obiger Methode a) bildet es sich nur untergeordnet als Mischsalz neben viel gelbem Salz; nach b) und c) erscheint es nur vorübergehend und geht so rasch in das gelbe Salz über, daß es nicht isoliert und analysiert werden konnte. Beim Abdampfen seiner wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet es sich an den Rändern in rotbraunen, metallglänzenden Krusten ab, die nach dem Erkalten durch Reiben gelb werden und von der berührten Stelle aus schließlich vollkommen in gelbes Salz übergehen.

Die roten Rubidium-, Caesium- und Lithiumsalze sind ebenfalls sehr labil. Das rote Ammoniumsalz wird aus Toluollösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch durch Einleiten von Ammoniak zuerst ölig gefällt, liefert aber beim Erstarren nur wenig rote, also überwiegend gelbe Krystalle. Die Umwandlung aller dieser roten Salze in die gelben im festen Zustand wird im allgemeinen durch Alkohol beschleunigt, und durch Äther, Benzol oder Chloroform gehemmt — vielleicht in letzterem Falle nur passiv durch Abschluß von katalytisch wirkenden Dämpfen der Laboratoriums-Atmosphäre. Diese Umlagerung wird aber außerdem von äußeren Bedingungen so stark beeinflusst, daß sich dieselben bisher noch nicht genügend scharf feststellen ließen.

### C. Labile Zustände der gelben und roten Salze.

Bei den aus Äther-Alkohol-Gemischen frisch gefällten Salzen ist die Tendenz zur wechselseitigen Isomerisation so gesteigert und tritt unter so eigenartigen Bedingungen auf, daß diese »Modifikationen« fast »lebendig« erscheinen, zumal das langsame Abklingen dieser Beweglichkeit an »Ernüdung« und das nach längerer Ruhepause, allerdings zunehmend sich abschwächende Wiederauftreten der Reaktionsfähigkeit an »Erholung« erinnert.

Diese Erscheinungen zeigen sich besonders scharf bei den gelben, »labilen« Salzen, die sich von den normalen »stabilen«, gelben Salzen dadurch unterscheiden, daß sie im Gegensatz zu diesen sehr leicht, z. B. durch Berührung mit Äther, Benzol usw., in rote Salze übergehen,

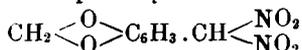
Labile Zustände der Natriumsalze. Fällt man die ätherische oder toluolische Lösung des Dinitrokörpers mit 1 Mol. Natriumäthylat (oder auch etwas weniger) bei möglichster Vermeidung überschüssigen Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zuerst ein gelbes Salz, das aber sehr rasch unter der Fällungsflüssigkeit rot wird. Dieses rote Salz läßt sich abfiltrieren und mit Äther oder Ligroin auswaschen, wird aber beim Trocknen langsam und durch Anblasen mit Alkohol sofort citronengelb. Dieses äußerlich von dem stabilen gelben Natrium Salz nicht zu unterscheidende Salz wird aber im Unterschied zu diesem durch Übergießen mit Äther, Benzol oder Chloroform wieder rot und das rote Salz durch Alkoholdämpfe wieder gelb. Diese gegenseitigen Umwandlungen erfolgen ohne nachweisliche Gewichtsänderung und lassen sich sehr oft, aber doch nicht unbegrenzt wiederholen, denn schließlich bleibt indifferentes, gelbes Salz zurück.

Wird das Natrium Salz nach obiger Vorschrift aus Toluollösung bei etwa  $-75^{\circ}$  gefällt, so wird das gelbe Salz unter der Fällungslösung erst über Zimmertemperatur (bei etwa  $25-30^{\circ}$ ) langsam rot, beim Abkühlen wieder gelb, usw. Aber auch diese Umwandlung unterhalb der Flüssigkeit durch Wechsel der Temperatur läßt sich nur einige Male wiederholen, da die Fällung bald zu indifferentem gelben Salz wird. Letzteres vermag sich aber nach ruhigem Stehen unter der Flüssigkeit allmählich wieder etwas zu »erholen«, da es anfangs schon nach Stunden, später nach immer längeren Ruhepausen, wieder mehr oder minder deutlich reaktionsfähig wird, um natürlich schließlich ganz indifferent zu werden.

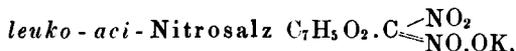
Die labilen Zustände des Kaliumsalzes äußern sich etwas anders. Die nach obiger Vorschrift durch 1 Mol. ätherisches Kaliumäthylat bei  $-75^{\circ}$  erzeugte Fällung wird bei etwa  $+10^{\circ}$  in der Flüssigkeit rot, nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei derselben Temperatur wieder gelb —

und ist nunmehr in das stabile Salz übergegangen. Lichtempfindlich ist keine der labilen oder auch gewöhnlichen Modifikationen.

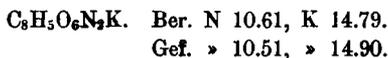
Salze aus Piperonyl-dinitro-methan,



Der nach Ponzio im rohen Zustande aus Piperonal erhaltene Dinitrokörper wird, nach vorheriger Fällung als Ammoniumsalz, erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus Ligroin rein und völlig farblos erhalten. Er verhält sich gegen Lösungsmittel wie Phenyldinitromethan. Seine gelben Salze sind gleich intensiv, seine roten Salze aber noch dunkler als die entsprechenden Salze des letzteren. Um so bemerkenswerter erscheint die Existenz eines fast farblosen Kaliumsalzes; dasselbe ist wohl das durch Spuren von *chromo*-Salz angefärbte wahre



Zu seiner Darstellung fällt man den Dinitrokörper in ätherischer Lösung durch eine Lösung von 1 At. Kalium in 2 Mol. mit viel absolutem Äther verdünntem absolutem Alkohol. Das Salz läßt sich alsdann unverändert abfiltrieren, mit Äther auswaschen und im Exsiccator beliebig lange aufbewahren. Es ist gleich den stark farbigen Salzen wasserfrei.



Dieses licht strohgelbe Salz wird beim Erwärmen auf 60—70° dunkelgelb und gibt vor allem dieselbe tief orangefarbene, wäßrige Lösung, wie die citronengelben und dunkelroten Salze.

Das fast farblose (licht strohgelbe) Natriumsalz entsteht analog wie das des Phenyldinitromethans und ähnelt im übrigen dem eben besprochenen Kaliumsalz des Piperonylkörpers.

Die citronengelben Salze sind schon von Ponzio beschrieben<sup>1)</sup>; hinzuzufügen ist, daß das Silbersalz hellgelb gefällt wird, aber gleich dem ziemlich leicht löslichen Thalliumsalz aus Wasser in hell orangefarbenen Nadeln krystallisiert. Diese Krystalle sind aber zufolge ihres gelben Striches nur dichtere Formen der gelben Salze, also nicht etwa Mischformen von gelben und roten Salzen.

Die roten Salze sind sämtlich tief bordeauxrot. Von diesen labilen Formen ist auch hier am beständigsten das

Rote Natriumsalz; es wird wie das Salz des Phenyalkörpers erhalten und ist um so stabiler, je reiner es ist. Reine Salze bleiben

<sup>1)</sup> Att. R. Accad. Linc. Roma [5], 15, II.

meist monatelang im Exsiccator unverändert; die aus etwas unreinem Piperonylkörper erhaltenen roten Salze isomerisieren sich meist sehr rasch. Die Bedingungen des Überganges von rot in gelb sind hier im wesentlichen die oben angeführten. Auch durch Reiben entsteht aus dem roten Salz das gelbe.

Statt der direkten Analyse wurde festgestellt, daß das rote Salz durch Alkoholdämpfe ohne Gewichtsveränderung in das citronengelbe überging, das dann analysiert wurde:

$C_8H_5O_6N_2Na$ . Ber. Na 9.27. Gef. Na 9.10.

Zum Schlusse folgen die Molekulargewichts-Bestimmungen des *chromo*-Phényldinitromethannatriums in wäßriger Lösung.

1. Kryoskopisch:

	Wasser	Salz	$\Delta$	Mol.-Gew. gef.	ber.	i
a)	29.21	0.3178	0.188°	107.1	204.5	1.91
b)	11.52	0.3178	0.470°	108.6	204.5	1.88
c)	11.10	0.5840	0.874°	111.4	204.5	1.84

2. Ebullioskopisch:

	14.57	0.3040	0.100°	106.4	204.5	1.92
	14.57	0.5607	0.184°	109.3		1.87

Wie man sieht, verhalten sich die bei 0° hellgelben und bei 100° tief orangefarbenen Lösungen gleichartig; beide sind Lösungen echter, monomolekularer, normal dissoziierter Salze.

Auf die Bedeutung dieser Tatsache ist im allgemeinen Teil aufmerksam gemacht worden.

Gelbe und rote, grüne und violette Salze  
aus Nitrophenyl-nitro-methanen  
(nach Versuchen von Dr. A. H. Salway).

1. Aus *p*-Nitrophenyl-nitro-methan.

Lithiumsalz. Am besten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von *p*-Nitrophenylnitromethan mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Lithiumhydrat hergestellt, krystallisiert es aus der wäßrigen Schicht beim freiwilligen Verdunsten in goldgelben Blättchen mit 3 Molekülen Wasser. Es ist äußerst löslich in Wasser und Alkohol und zeigt nicht die bei den anderen Alkalisalzen beobachteten Farbänderungen. Es scheidet sich z. B. aus konzentrierter, wäßriger Lösung auch bei tiefer Temperatur nicht als grünes Salz aus und bleibt, auch wenn man das Krystallwasser entfernt hat, gelb. Dieses Verhalten des Lithiumsalzes ist deshalb merkwürdig, weil alle übrigen Alkalisalze aus *p*-Nitrophenylnitromethan sich in verschiedenfarbigen Modifikationen erhalten lassen.

$C_7H_5O_4N_2Li + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  22.31. Gef.  $H_2O$  22.22.

$C_7H_5O_4N_2Li$ . Ber. N 14.88. Gef. N 14.76.

Natriumsalze. — a) Rotes Salz; durch Fällung einer benzolischen Lösung des Nitrokörpers mit Natriumalkoholat (wobei letzteres nicht im Überschuß vorhanden sein darf, da alsdann leicht Zersetzung eintritt) erhält man einen dunkelroten Niederschlag, der sich indessen schon beim Absaugen durch Anziehung von Wasser gelb zu färben beginnt. Man erhält es aus der konzentrierten wässrigen Lösung durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in schönen roten, prismatischen Nadeln, während ein gleichzeitig entstandenes pulvriges Zersetzungsprodukt mittels Alkohol sehr leicht von den großen schweren Natriumsalzkrystallen abgespült werden kann. Scheidet sich das Salz rascher aus, so werden die Krystalle kleiner und sind dann kaum in reinem Zustande zu gewinnen. Dieses aus Wasser erhaltene rote Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die es gegen  $130^{\circ}$  verliert.

$C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  20.94. Gef.  $H_2O$  20.98.

b) Grünes Salz; scheidet sich, wenn man verdünnte wäßrige Natrium Salz-Lösungen etwa auf  $-14^{\circ}$  abkühlt, mit Eis gemischt als ein einheitlicher tiefgrüner Niederschlag aus; aus konzentrierten Lösungen wird es dagegen zum Teil grün, zum Teil gelb niedergeschlagen, wobei die grüne Modifikation in kleinen glänzenden Flecken erscheint, die sich im Kontrast mit der gelben Form sehr hübsch ausnehmen. Leider war es nicht möglich, die grüne Modifikation des Natriumsalzes zu isolieren, da sie im ersteren Fall nicht von dem ausgeschiedenen Eis befreit werden kann und im anderen Fall das Gemisch selbst unter  $0^{\circ}$  sehr rasch rein gelb wird.

c) Gelbes Salz; ist auf die eben beschriebene Weise leicht zu gewinnen und krystallisiert alsdann genau wie das rote Salz mit 3 Mol. Wasser — wieder ein Beweis dafür, daß An- oder Abwesenheit von Krystallwasser für die Natur der Farbe belanglos ist.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

$C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  20.94. Gef.  $H_2O$  21.40.

Selbst bei anhaltendem Erhitzen auf  $100^{\circ}$  verlieren das gelbe und das rote Salz nicht 3, sondern nur  $2\frac{3}{4}$  Mol. Wasser, wobei aber das gelbe Salz in das rote Salz übergeht.

$C_7H_5O_4N_2Na + 3H_2O$ .

Ber.  $2\frac{3}{4}$  Mol.  $H_2O$  19.99. Gef.  $2\frac{3}{4}$  Mol.  $H_2O$  19.95, 19.48.

Das letzte  $\frac{1}{4}$  Mol. Wasser wird bei  $100^{\circ}$  sehr hartnäckig festgehalten und erst bei etwa  $130^{\circ}$  ausgetrieben. Das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz verlor bei  $130^{\circ}$  1.95%  $H_2O$ ; ber. für  $\frac{1}{4}$   $H_2O$ : 2.10%.

Analyse des wasserfreien (roten) Salzes:

$C_7H_5O_4N_2Na$ . Ber. N 13.73. Gef. N 13.48.

**Kaliumsalze.** Wird ein Überschuß des in Benzol gelösten Nitrokörpers mit Kaliumalkoholat behandelt, so entsteht ein tieferer Niederschlag, der beim Filtrieren von der Oberfläche aus schnell glänzend gelb wird, aber beim Aufbrechen des vor Luftfeuchtigkeit geschützten roten Kernes von einer olivgrünen Schicht umhüllt ist, was im Kontrast zu der zentralen roten und oberflächlichen gelben Schicht ein sehr schönes Farbenspiel darbietet. Bisweilen ist die Oberfläche grün und die mittlere Schicht gelb, was von der Temperatur und der Geschwindigkeit abhängt, mit der das rote wasserfreie Salz Wasser aus feuchter Luft absorbiert. Beim Liegen im Exsiccator wird die buntfarbige Masse bald rot, was zu der Vermutung führte, daß die grünen und gelben Formen Krystallwasser enthalten und bei der Entwässerung eine Umlagerung erleiden. Die genaue Untersuchung ergab folgendes:

Das nach obiger Angabe erhaltene Kaliumsalz kann, im Gegensatz zu dem Natrium- bzw. Lithiumsalz, aus Wasser leicht umkrystallisiert und so in schönen, goldgelben Blättchen mit 2 Mol. Wasser erhalten werden; rasch erhitzt, schmilzt es unter Zersetzung bei 160°. Wie beim Natriumsalz wird nur ein Teil des Krystallwassers (1½ Mol.) bei 100° ausgetrieben, während das zurückbleibende ½ Mol. erst bei 130° entfernt wird. Bei dieser Entwässerung werden auffallende Farbänderungen beobachtet. Das gelbe Salz wird nämlich beim Verlust von 1 Mol. Wasser rot und behält diese Farbe, bis 1¾ Mol. bei 100° entfernt worden sind; treibt man nun das letzte ¼ Mol. Krystallwasser bei 130° aus, so wird das rote Salz violett. Eine höhere Temperatur als 130° darf zur Entwässerung nicht angewandt werden, weil sich das Salz sonst zersetzt und die violette Farbe dann überhaupt nicht erscheint.

Holleman<sup>1)</sup> hat bereits ein 2 Mol. Krystallwasser enthaltendes rotes Kaliumsalz beschrieben; die auffallenden Farbänderungen sind von ihm aber nicht erwähnt, also anscheinend nicht beobachtet worden.

Nach dem obigen Verfahren gewonnen, ist nur das violette Salz wasserfrei, da das rote Salz noch ¼ Mol. Wasser enthält. Das Krystallwasser aber ist nicht wesentlich, denn das Salz fällt rot und nicht violett aus, wenn man trockne Lösungen von *p*-Nitrophenylnitromethan in Benzol und Kaliumäthylat in absolutem Alkohol zusammenbringt, was die Bildung eines Hydrates ausschließt.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. 15, 365.

0.3966 g gelbes Salz verloren bei 100° 0.0489 g H<sub>2</sub>O und wurden rot.  
 C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K · 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 1½ Mol. H<sub>2</sub>O 12.30. Gef. 1½ Mol. H<sub>2</sub>O 12.24.

0.8471 g gelbes Salz verloren bei 130° 0.1197 g H<sub>2</sub>O und wurden violett.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K · 2 H<sub>2</sub>O. Ber. 2 Mol. H<sub>2</sub>O 14.06. Gef. 2 Mol. H<sub>2</sub>O 14.11.

0.1546 g gelbes Salz gaben 15.05 ccm N (19°, 743 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. N 10.94. Gef. N 11.33.

Es erübrigte noch, das grüne Salz zu isolieren und zu untersuchen. Da sich das Natriumsalz bei tiefer Temperatur vollkommen grün ausscheidet, war dieselbe Erscheinung beim Kaliumsalz zu erwarten, doch trat hierbei nur das gelbe Salz auf. Dafür ist das grüne Kaliumsalz auf eine andere Weise leicht rein zu erhalten, nämlich aus dem eben beschriebenen violetten Salz; man braucht dieses nur an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen; alsdann absorbiert es begierig Wasser und nimmt dabei eine homogen olivgrüne Farbe an, ohne die Zwischenstufe des roten, ¼ Mol. Wasser enthaltenden Salzes zu berühren. Da hierbei genau 2 Mol. Wasser absorbiert werden, so spielt das Wasser auch hier keine wesentliche Rolle.

Man kann auch von der gelben Modifikation direkt zur grünen gelangen, ohne die violette Form zu berühren; denn wenn man das gelbe Salz im Exsiccator stehen läßt, bis es 1 Molekül Krystallwasser verloren hat und rot geworden ist, so absorbiert es das abgegebene Wasser beim Stehen an der feuchten Luft wieder, wird aber dabei in das olivgrüne Salz verwandelt.

0.3988 g grünes Salz verloren 0.0551 g H<sub>2</sub>O bei 130° und wurden zuerst rot, dann violett.

0.4302 g violettes Salz absorbierten aus feuchter Luft 0.0689 g H<sub>2</sub>O und wurden olivgrün.

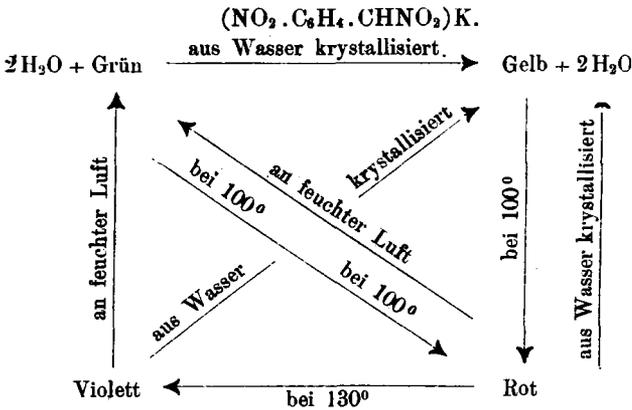
C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 14.06. Gef. H<sub>2</sub>O 13.82, 13.82.

0.1554 g olivgrünes Salz gaben 15.05 ccm N (19°, 743 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. N 10.94. Gef. N 10.97.

Ist das gelbe Salz einmal in andersfarbige Modifikationen übergegangen, so kann es also auf keine andere Weise als durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser regeneriert werden. Durch diese Behandlung werden aber sämtliche Modifikationen in die gelbe umgewandelt.

Das folgende Schema zeigt annäherungsweise die Umwandlungen der verschiedenen Formen des Kaliumsalzes.



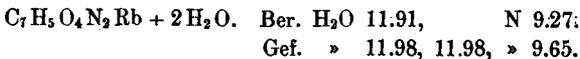
Rubidiumsalze. Schüttelt man das in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöste *p*-Nitrophenylnitromethan mit etwas weniger als 1 Mol. einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Rubidiumhydrat, so scheidet sich das Salz sofort in schönen goldgelben Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser aus. Das Krystallwasser wird schon bei 100° rasch und völlig ausgetrieben; auch hier wird das Salz bei der Entwässerung violett, durchläuft aber nicht die Zwischenstufe der roten Modifikation; diese konnte trotz vieler Versuche nicht isoliert werden, obgleich sie beim Erhitzen aus Anlaß der Analyse auch hier vorübergehend beobachtet wurde. Das wasserfreie violette Salz absorbiert gleich dem Kaliumsalz 2 Mol. Wasser und wird dabei zu olivgrünem Salz.

#### Analysen.

a) Gelbe Modifikation: 0.3479 g verloren bei 100° 0.0416 g H<sub>2</sub>O und wurden violett.

b) Violette Modifikation: 0.3061 g Salz absorbierten an der Luft 0.0416 g H<sub>2</sub>O und wurden grün.

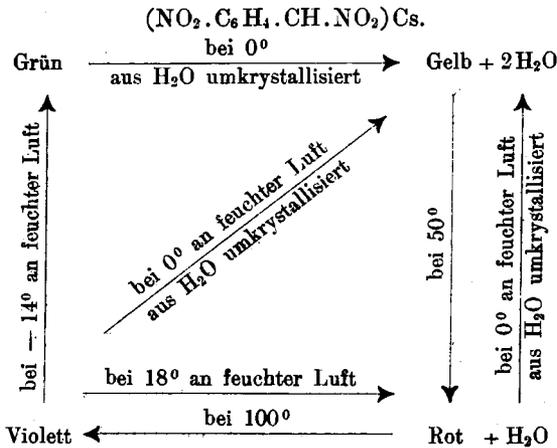
c) Grüne Modifikation: 0.2000 g gaben 17 ccm feuchtes N (bei 17.5° und 740 mm).



Caesiumsalze. Das gelbe Salz, genau wie das Rubidiumsalz dargestellt, bildet goldgelbe Blättchen mit 2 Mol. Wasser. Bei 50° verliert es ein Molekül Wasser und wird rot, bei 100° das zweite Molekül und wird violett. Diese große Ähnlichkeit mit dem Kaliumsalz hört aber jetzt auf, da das violette Salz beim Stehen an feuchter Luft bei Zimmertemperatur nicht grün, sondern rot wird und dabei nicht 2 Mol., sondern nur 1 Mol. Wasser aufnimmt; doch vermag die

rote Modifikation aus der Luft unter  $0^\circ$  noch ein zweites Molekül Wasser zu absorbieren, wird aber dabei gelb. Setzt man andererseits die violette Form unter  $-10^\circ$  der feuchten Luft aus, so tritt die grüne Modifikation auf, ohne Zwischenbildung der roten. Die grüne Form kann nicht als solche analysiert werden, da sie bei  $0^\circ$  sofort in die gelbe übergeht. Ein Gemisch der gelben und grünen Modifikation entsteht durch rasches Abkühlen der wäßrigen Lösung auf etwa  $-14^\circ$ .

Die Umwandlungen der Caesiumsalze sind also durch folgendes Schema annähernd darzustellen:



- a) 0.2969 g gelbes Salz verloren bei  $50^\circ$  0.0165 g  $\text{H}_2\text{O}$  und wurden rot.  
 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $1\text{H}_2\text{O}$  5.14. Gef.  $1\text{H}_2\text{O}$  5.55.
- b) 0.2969 g gelbes Salz verloren bei  $100^\circ$  0.0312 g  $\text{H}_2\text{O}$  und wurden violett.  
 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $2\text{H}_2\text{O}$  20.29. Gef.  $2\text{H}_2\text{O}$  20.51.

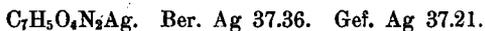
**Ammoniumsalze.** Wird Ammoniak in eine trockne benzolische Lösung des Nitrokörpers eingeleitet, so fällt ein rein gelbes Ammoniumsalz nieder; dagegen scheidet es sich aus nicht besonders getrockneter benzolischer oder ätherischer Lösung mehr oder minder dunkel aus und besteht dann aus einem Gemisch der gelben und grünen Modifikationen, worin letztere überwiegt. Das grüne Salz erhält man rein, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine ganz wasserfreie, aber mit etwas absolutem Alkohol versetzte, toluolische Lösung des Nitrokörpers einleitet. Wird eine der Modifikationen aus Wasser umkrystallisiert, so bilden sich schöne, dunkelbraune, glänzende Nadeln vom Schmp.  $136^\circ$ , die aber zerrieben ein gelbes Pulver geben und daher nur eine besonders kompakte Form des gelben Salzes darstellen. Kühlt man die Lösung auf etwa  $-14^\circ$  ab, so friert, wie beim Natrium- und Caesiumsalz unter gleichen Bedingungen, die grüne Modifikation aus.

Das Ammoniumsalz verliert leicht Ammoniak; seine wäßrige Lösung wird bald trübe und scheidet nach kurzer Zeit freies *p*-Nitrophenylnitromethan aus. Es wurde auch aus diesem Grunde nicht analysiert.

Das Trimethylaminsalz verhält sich dem Ammoniumsalz sehr ähnlich, da die grüne und die gelbe Modifikation in analoger Weise entstehen; der einzige Unterschied zeigt sich darin, daß aus Wasser die rote Form krystallisiert. Auch dieses Salz wird leicht unter Rückbildung von *p*-Nitrophenylnitromethan zersetzt.

Das Pyridinsalz entsteht als ein gelber Niederschlag beim Zusatz von Pyridin zur toluolischen Lösung des *p*-Nitrophenylnitromethans, krystallisiert aber aus Toluol in roten Nadeln.

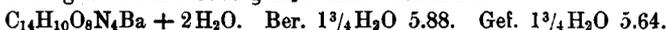
Silbersalze. Aus der gelben Lösung eines Alkalisalzes scheidet sich durch Silbernitrat ein roter, gelatinöser Niederschlag aus, der beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator bei Lichtabschluß rasch eine tief violette, fast schwarze Farbe annimmt und sich auch dann noch in verdünnter Schwefelsäure unter Zurückbildung des freien *p*-Nitrophenylnitromethans auflöst, ohne etwas metallisches Silber zu liefern. Versuche zur Darstellung gut definierter Modifikationen des Silbersalzes waren erfolglos.



Das Bariumsalz wird aus der alkoholischen Lösung des Nitrokörpers durch die berechnete Menge konzentrierten Barytwassers als ein gelber Niederschlag gefällt, der aus heißem Wasser in glänzend braunen Nadeln krystallisiert, aber denselben gelben Strich wie das braune Ammoniumsalz gibt. Dieses 2 Moleküle Wasser enthaltende Salz wird bei 120° rot; es dann ist noch ein 1/4 Molekül Wasser vorhanden, das nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden konnte. Ein grünes und ein violettes Bariumsalz ließen sich nicht gewinnen.



0.6709 g verloren 0.0378 g H<sub>2</sub>O und wurden rot.



Das Calciumsalz wird durch Neutralisation des Nitrokörpers mit Kalkwasser beim Eindampfen als gelbe Masse erhalten, die nicht krystallinisch gewonnen werden konnte und unter allen Bedingungen gelb blieb.

Von den anderen Salzen aus *p*-Nitrophenylnitromethan sind tief gelb das Mercurio-, Mercuri- und Bleisalz.

Die wäßrigen Lösungen aller dieser verschiedenfarbigen Salze werden anscheinend momentan identisch; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur gelb, so daß also auch hier die Ionen der gelben Reihe am stabilsten sind. Da jedoch die Lösungen sich beim Erhitzen röten und bisweilen beim starken Abkühlen grüne Salze abscheiden, sind jeden-

falls außer den überwiegenden gelben auch noch rote Ionen, bisweilen grüne und vielleicht sogar violette Ionen in einem durch die Temperatur bestimmten Gleichgewichte enthalten.

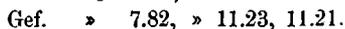
Chemische Unterschiede waren nicht nur nicht bei den gelösten, sondern auch nicht bei den festen Salzen zu konstatieren. Mit anderen Stoffen in indifferenten Lösungen (z. B. Mercurichlorid oder Eisenchlorid in Äther) und auch mit Ammoniak reagieren die verschiedenfarbigen Alkalisalze überhaupt nicht. Auch die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der die verschiedenfarbigen festen, wasserhaltigen Salze in wasserfreie übergehen, oder mit der die entwässerten Salze sich wieder hydratisieren, ließ keinen merklichen Unterschied konstatieren.

### B. Salze aus *o*-Nitrophenyl-nitro-methan.

Die Salze des *o*-Nitrophenylnitromethans sind mit Ausnahme des Kaliumsalzes sehr schwer krystallinisch zu erhalten. Aber weder dieses schon von Holleman<sup>1)</sup> beschriebene rote Salz, noch die übrigen Salze lieferten andersfarbige Modifikationen.

Doch besitzen wenigstens die Salze mit verschiedenen »farblosen« Metallen noch drei verschiedene Farben; rot sind nämlich das Natrium- und Kaliumsalz; gelb die meisten anderen Salze (von Li, NH<sub>4</sub>, Pb, Ag), während das Mercurosalz olivgrün ist. Ein Repräsentant der violetten Salze ist in der Ortho-Reihe nur beim Kaliumsalz angedeutet.

Kaliumsalz; in der benzolischen Lösung des *o*-Nitrophenylnitromethans tritt durch Kaliumäthylat bei  $-75^{\circ}$  weder ein Niederschlag, noch eine Farbe auf. Letztere erscheint erst bei etwa  $-50^{\circ}$  und die Fällung des Salzes erst bei etwa  $-30^{\circ}$ . Am besten erhält man das rote Salz, indem man die ätherische Lösung des Nitrokörpers mit der berechneten Menge von konzentrierter Kalilauge durchschüttelt und Alkohol vorsichtig hinzufügt, bis die Flüssigkeiten beim weiteren Schütteln homogen werden. In diesem Augenblick scheidet sich das Kaliumsalz in roten, seidenglänzenden Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser aus. Es ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, verliert bei  $100^{\circ}$  1 Mol. Wasser, wird dabei tiefer rot und zersetzt sich bei  $130^{\circ}$ ; die in der Para-Reihe hierbei auftretende violette Form ist hier nur dadurch angedeutet, daß sich bei  $130^{\circ}$  violette Ränder an den schon partiell zersetzten Krystallen zeigen.



<sup>1)</sup> Rec. Trav. Chim. **15**, 365.

Das Natriumsalz krystallisiert unter den beim Kaliumsalz angegebenen Bedingungen erst im Kältegemisch in roten Tafeln und schmilzt bei  $224^{\circ}$  unter Zersetzung.

Das Lithiumsalz ist, im Gegensatz zum Kalium- und Natriumsalz, von gelber Farbe, aber so leicht löslich in Wasser, daß es nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Das Ammoniumsalz wird durch Einleiten von Ammoniak in die toluolische Lösung des Nitrokörpers bei  $0^{\circ}$  orangefarben gefällt, verliert Ammoniak sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur und läßt dabei den ursprünglichen Nitrokörper zurück. Schon bei  $25^{\circ}$  wird es überhaupt nicht mehr gefällt.

Durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz wurden gefällt: Silber-, Blei- und Mercurisalz gelb, dagegen Mercurosalz olivgrün.

### C. Salze aus *m*-Nitrophenyl-nitro-methan.

(Nach Versuchen von Hrn. E. Hedley).

Dieser Nitrokörper wird viel besser als nach Hollemans Vorschrift<sup>1)</sup> (Nitrierung von Phenylnitromethan) analog der Vorschrift zur Darstellung der *p*-Verbindung<sup>2)</sup>, nämlich in einer Ausbeute von über 50 % der Theorie, aus *m*-Nitrobenzylchlorid und Silbernitrit erhalten. Die Salze sind freilich noch einförmiger, als die des Ortho-Körpers, und violette Formen scheinen gänzlich zu fehlen.

Das Kaliumsalz fällt unter allen Bedingungen, am besten krystallisiert aus alkoholischer Lösung, in tief orangefarbenen Blättchen aus, bleibt aber beim Erhitzen und auch unter sonst veränderten Bedingungen unverändert.

Die übrigen Alkalisalze sind ebenfalls orange und deshalb zweifellos Mischsalze; denn ihre Farbe hält fast genau die Mitte zwischen der der gelben und roten Alkalisalze des Para-Körpers. Bemerkenswert sind in der Meta-Reihe nur die Mercurisalze, weil sie fast, bezw. völlig farblos erhalten werden können, und danach die bisher einzigen Repräsentanten von *leuko*-Salzen dieser asymmetrischen Dinitrokörper,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$ , sind. Das aus der dunkelgelben Alkalisalzlösung durch Mercuriacetat gefällte Salz ist allerdings deutlich gelb, das durch Mercurichlorid gefällte dagegen rein weiß. Als echte Sauerstoffsalze erwiesen sie sich dadurch, daß sie durch Übergießen mit Natron Mercurioxyd zurücklassen.

<sup>1)</sup> l. c.      <sup>2)</sup> Hantzsch und Veit, diese Berichte **82**, 607 [1899].