

Das Hydrochlorid der Carbonsäure ist viel beständiger als das des Helianthins. Es krystallisiert völlig rein aus wäßriger Salzsäure in violetten Nadelchen,

Ber. HCl 11.6. Gef. HCl 12.0,

und bildet sich auch quantitativ durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die feste Säure, während Helianthin unter diesen Bedingungen nur schwierig und unvollständig Salzsäure addiert.

Ber. HCl 11.6. Gef. HCl 12.2.

Für die Ausföhrung der Versuche möchte ich Hrn. F. Hilscher auch an dieser Stelle bestens danken.

214. Edgar P. Hedley: Spektroskopische Untersuchung isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 26. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Die folgende Untersuchung habe ich unternommen, um einen tieferen Einblick in die Beziehungen zwischen den farblosen Nitroverbindungen und ihren farbigen Isomeren zu erhalten. Fast alle organischen Stoffe, die bisher spektroskopisch im Ultraviolett untersucht wurden, waren Ringverbindungen und zum größten Teil Glieder der aromatischen Reihe. Da nun aber auch gewisse aliphatische Nitroverbindungen mit offener Kette Farbe aufweisen, hat sich das Interesse, welches man ihrer Untersuchung entgegenbringt, erheblich gesteigert. Speziell handelte es sich um die exakte Beantwortung folgender Fragen: 1. sind alle Mononitroparaffine und alle ihre Derivate farblos in sämtlichen Lösungsmitteln? 2. erscheint die Farbe erst bei Dinitroparaffinen, deren zwei Nitrogruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind? 3. kann man diese farbigen Nitroverbindungen in gewissen Lösungsmitteln farblos erhalten?

Die in dieser Untersuchung befolgte Methode ist dieselbe, welche von Hartley seit 1879 in ausgedehntem Maße angewendet worden ist¹⁾. Lösungen von bestimmter Konzentration werden optisch untersucht, indem man das Spektrum photographiert, welches von glühenden Metall-Elektroden ausgesandt wird, nachdem die Strahlen die Lösung in stufenweise fortschreitender Schichtdicke passiert haben. Das Spektrum dehnte sich aus von der Wellenlänge 6438 im sichtbaren Teil bis zur Wellenlänge 2024 im Ultraviolett. Nach den so erhaltenen Photographien werden »Molekularvibrationskurven« gezeichnet, indem

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 685 [1885].

man die Schwingungszahlen als Abszissen, die Logarithmen der Schichtdicke der Lösung als Ordinaten einträgt.

Folgende Verbindungen nebst ihren Salzen wurden untersucht:
 a) von aliphatischen Nitroverbindungen, Nitromethan, Dinitromethan, Bromdinitromethan, Dinitroäthan, Phenylidinitromethan, Trinitromethan,
 b) von aromatischen Nitroverbindungen *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenylnitromethan: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, also mit einer Nitrogruppe im Benzolkern und einer Nitrogruppe in der Seitenkette. Bei den erwähnten aliphatischen Körpern ändert sich das Molekulargewicht, während das »Farbzentrum«, nämlich die Nitrogruppe, unverändert bleibt. Bei den aromatischen Nitrophenylnitromethanen bleibt das Molekulargewicht konstant, während die beiden Nitrogruppen in ihrer gegenseitigen Stellung verändert werden.

Fig. 1 stellt die Absorption von Nitromethan und dessen Natriumsalz dar. Kurve I zeigt, daß Nitromethan in wäßriger Lösung nur die

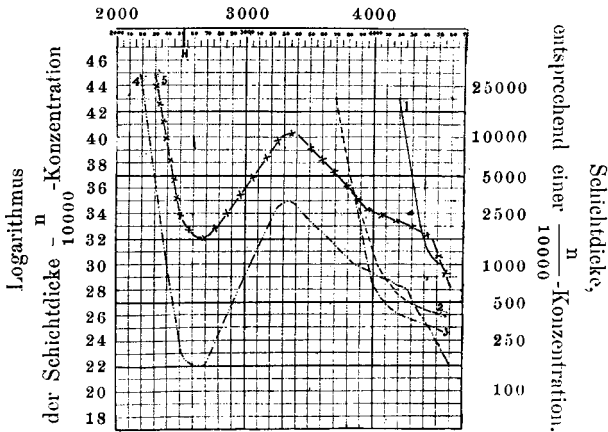


Fig. 1.

1. Volle Kurve = Nitromethan in wäßriger Lösung.
2. Strich-Kurve = Nitromethannatrium in wäßriger Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = Nitromethannatrium + 4 Mol. Natron.
4. Strich-Punkt-Punkt-Kurve = Dinitroäthankalium in wäßriger Lösung.
5. Strich-Kreuz-Kurve = Dinitroäthan in wäßriger Lösung.

äußersten Strahlen in Ultraviolett absorbiert. Kurve 2 zeigt die Absorption seines Natriumsalzes in rein wäßriger Lösung und Kurve 3 dasselbe in stark alkalischer Lösung mit vier Äquivalenten Natronlauge. Beim Vergleich der Kurve 1 und 2 bemerkt man die sehr große Zunahme der allgemeinen Absorption. Sie beträgt weit mehr, als man bei der geringen Zunahme des Molekulargewichtes, d. i. beim Übergang von Nitromethan in Nitromethannatrium, erwarten sollte, während

sie sich durch weiteren Zusatz von Natron kaum mehr ändert. Diese starke Zunahme der Absorption beim Übergang von Nitromethan in sein Alkalisalz stimmt gleich gut mit dem optischen Resultat von Hartley und Huntingdon und dem chemischen von Hantzsch überein. Nach Hartley und Huntingdon¹⁾ sind die Absorptionsspektren der Alkalisalze aliphatischer Säuren sehr wenig von denen ihrer Salze verschieden — was zugleich, nebenbei bemerkt, dartut, daß Alkalimetalle an sich nicht merklich als Auxochrome wirken. Somit können die Alkalisalze des Nitromethans nicht Derivate des echten Nitrokörpers sein. Nach Hantzsch sind diese Salze, wie am Phenylnitromethan bewiesen wurde, tatsächlich isomerisierte *aci*-Nitrosalze, $R \cdot CH : NO_2 \cdot Me$, mit einer Bindung des Metalls am Sauerstoff. Sie zeigen deshalb eine abnorm starke Zunahme der Absorption im Ultraviolett. Daß sich das Spektrum etwas, aber nur sehr wenig bei Zugabe von überschüssigem Natron verändert, zeigt an, daß bereits durch ein Mol. Natron fast alles Nitromethan isomerisiert worden ist, daß aber, entsprechend der von Ley und Hantzsch²⁾ nachgewiesenen Hydrolyse doch noch eine sehr kleine Menge unverändert geblieben ist und erst durch Überschuß von Alkali isomerisiert wird.

Fig. 2 zeigt die Absorption des Dinitromethans in Äther und Wasser. Die ätherische Lösung (Kurve 1) ist vollkommen farblos,

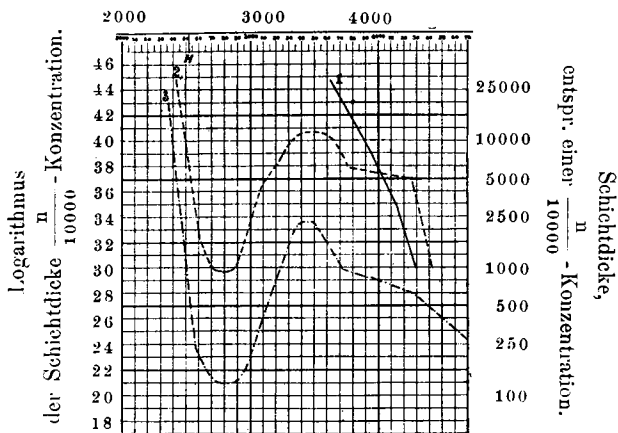


Fig. 2.

1. Volle Kurve = Dinitromethan in ätherischer Lösung.
2. Strich-Kurve = Dinitromethan in wässriger Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = Dinitromethankalium in wässriger Lösung.

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. **170** [1], 257 [1879].

²⁾ Diese Berichte **39**, 3149 [1906].

dagegen ist die wäßrige Lösung (Kurve 2) stark, die des Kaliumsalzes (Kurve 3) noch stärker gelb; beide zeigen eine gleichartig verlaufende, höchst charakteristische Absorptionskurve, die aber beim Salz noch stärker ausgeprägt ist, weil die Salzlösung eine größere Menge der neu entstandenen *aci*-Form enthält. Das Absorptionsspektrum dieser farbigen Dinitroverbindung erinnert durch seine charakteristische Form ganz an die Absorptionsspektren der Nitraniline, welche nach Baly¹⁾ durch eine chinoide Bindung bedingt sind. Dieses selektive Spektrum des *aci*-Dinitrosalzes ist ferner vom Spektrum des *aci*-Mononitrosalzes, das nur allgemeine Absorption aufweist, völlig verschieden. Dadurch wird die Auffassung von Hantzsch auch optisch bewiesen, daß die gelben Salze aus Dinitrokörpern $R \cdot CH(NO_2)_2$ nicht einfach isomerisierte *aci*-Formen $R \cdot C \begin{matrix} \searrow NO_2 \\ \swarrow NO_2 \end{matrix} Me$ sind (als welche sie farblos sein und optisch den Salzen $R \cdot C \begin{matrix} \searrow H \\ \swarrow NO_2 \end{matrix} Me$ ähnlich sein müßten), sondern daß sie doppelt isomerisiert sind, daß also die zweite Nitrogruppe sich an der Salzbildung aktiv beteiligt und so eine »chinoide Gruppe«, etwa im Sinne der Formel $R \cdot C \begin{matrix} \searrow NO \\ \swarrow NO \end{matrix} \begin{matrix} O \\ OK \end{matrix}$ erzeugt — worauf später nochmals eingegangen werden wird.

Dieselben Erscheinungen zeigen sich nach Fig. 3 beim Bromdinitromethan, nach Fig. 4 beim Phenyl-dinitromethan und nach Fig. 5 beim Nitroform. Überall liefern die farblosen Lösungen in nicht dissoziierenden Medien (s. die Kurve 1 in allen Figuren) nicht die geringste Spur eines Absorptionsbandes, sie enthalten also alle die echten Nitrokörper; überall aber tritt ein solches Band sehr stark in allen farbigen Lösungen auf; daß nach Fig. 5 Nitroform und Nitroformkalium in wäßriger Lösung Bänder von derselben Intensität zeigen, erklärt sich aus der Tatsache, daß Nitroform schon in wäßriger Lösung fast ganz in die sehr stark saure *aci*-Form umgewandelt wird — während die Umwandlung bei den Dinitrokörpern nur partiell ist und erst in alkalischer Lösung vollständig wird. Die Farbe ist auch hier, wie schon in manchen Fällen nachgewiesen, vom Dissoziationsgrade nicht merklich abhängig, denn $\frac{1}{1000}$ wäßrige Lösungen von reinem Dinitroäthankalium und solche von Dinitroäthankalium + 100 Kalilauge zeigen dasselbe Absorptionsspektrum, obgleich im letzten Falle eine erheblich größere Menge des undissoziierten Salzes vorhanden ist. Ferner zeigen die Fig. 1 und 2, daß die Intensitätskurven von freiem Dinitromethan und Dinitroäthan in

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 514 [1906].

wäßriger Lösung schwächer sind, als die ihrer Alkalisalze. Dies stimmt vollkommen mit dem aus den Leitfähigkeitswerten sich ergebenden Verhalten, wonach Dinitroäthan als schwache und Dinitromethan als mittelstarke Säure in reinem Wasser nur partiell isomerisiert und ionisiert sind. Ebenso ist der Einfluß von starken Säuren am Verhalten des Bromnitromethans ersichtlich. Letzteres ist nach Fig. 3

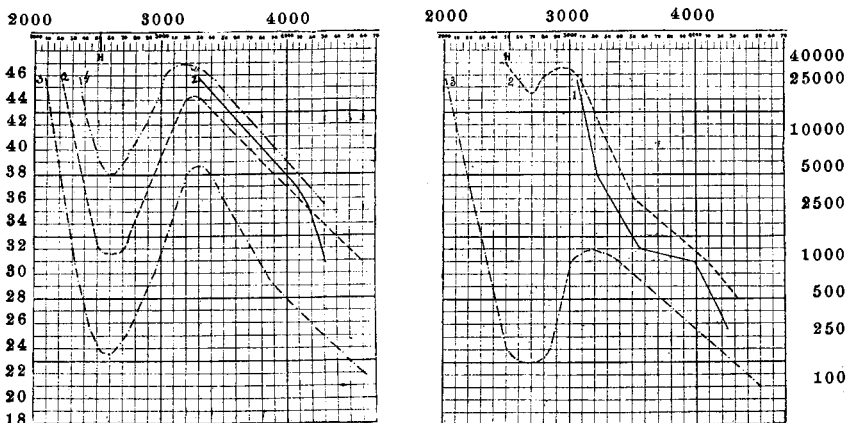


Fig. 3. (links)

1. Volle Kurve = Bromdinitromethan in ätherischer Lösung.
2. Strich-Kurve = Bromdinitromethan in wäßriger Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = Bromdinitromethankalium in wäßriger Lösung.
4. Strich-Punkt-Punkt-Kurve = Bromdinitromethan in Wasser + 1 Mol. HCl.

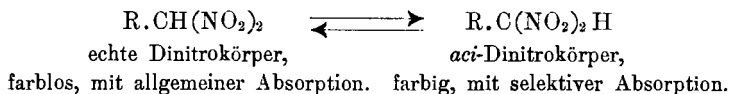
Fig. 4. (rechts).

1. Volle Kurve = Phenylidinitromethan in Chloroformlösung.
2. Strich-Kurve = Phenylidinitromethan in alkoholischer Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = Phenylidinitromethankalium in wäßriger Lösung.

in ätherischer Lösung farblos und zeigt gar kein Absorptionsband, ist also als echter Nitrokörper gelöst. In wäßriger Lösung wird es zu einer starken Säure isomerisiert, bildet also viel farbige *aci*-Ionen; durch Salzsäure wird es aber natürlich wieder weniger dissoziiert und dadurch zum Teil zurückisomerisiert. Dies erkennt man am Hellerwerden der Farbe der Lösung, aber noch deutlicher beim Vergleich der Kurven 2 und 4 in Fig. 3; denn die Intensitätskurve der angesäuerten Lösung (Kurve 4) zeigt einen starken Rückgang der farbigen *aci*-Ionen an.

Form und Lage aller dieser Kurven zeigen die Anwesenheit der »chinoiden« *aci*-Formen an; ihre Intensität ist ein Maßstab für die Menge dieser *aci*-Formen, denn je kleiner die Menge der *aci*-Formen wird, um so flacher werden diese Absorptionsbänder; sie verschwinden

endlich ganz, wenn gar keine *aci*-Dinitrokörper, sondern nur noch echte Dinitrokörper gelöst sind. Es läßt sich also das Gleichgewicht zwischen echten und *aci*-Dinitrokörpern spektrophotometrisch folgendermaßen kurz darstellen:



Die Absorptionsverhältnisse des Phenyldinitromethans sind nach Fig. 4 denen der aliphatischen Dinitrokörper ganz ähnlich; die farblosen Lösungen des freien Dinitrokörpers zeigen allgemeine, die dunkelgelben, alkalischen Lösungen der *aci*-Salze selektive Absorption.

Die Absorptionskurven der isomeren *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenylnitromethane (Fig. 6, 7 und 8) zeigen in den farblosen Chloroformlösungen für die freien *o*- und *m*-Nitrokörper (Kurven 1) ebenfalls keine Absorptionsbänder. Nur bei der etwas gelben Chloroformlösung des

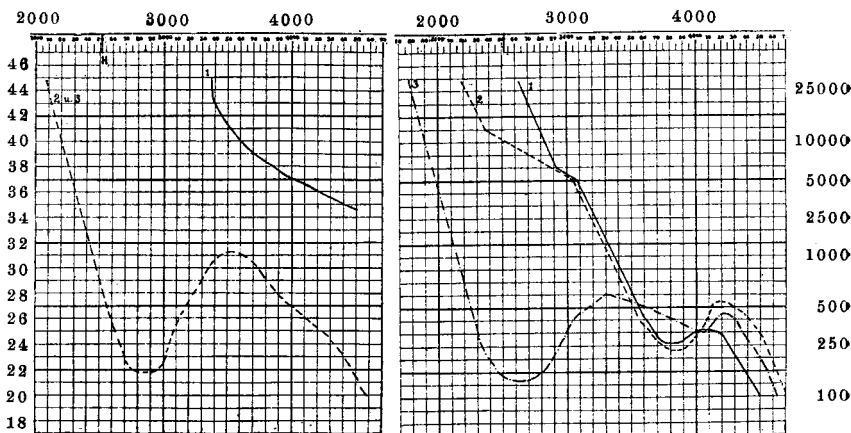


Fig. 5. (links)

1. Volle Kurve = Nitroform in altherischer Lösung.
2. Strich-Kurve = Nitroform in wäßriger Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = Nitroformkalium in wäßriger Lösung.

Fig. 6. (rechts)

1. Volle Kurve = *p*-Nitrophenylnitromethan in Chloroformlösung.
2. Strich-Kurve = *p*-Nitrophenylnitromethan in alkoholischer Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = *p*-Nitrophenylnitromethankalium in wäßriger Lösung.

p-Körpers ist ein solches angedeutet; es nimmt zwischen den Schwingungszahlen 3600—4200 eine charakteristische Gestalt an, ähnlich wie sie das Nitrobenzol zeigt. Die typischen »Benzolbänder« sind hier

wie dort verschwunden — was nach Baly und Collie¹⁾ davon herührt, daß die Nitrogruppe die Restaffinität im Benzolring verändert, bzw. neutralisiert, so daß das charakteristische »Benzolspektrum« nicht zum Vorschein kommt. Wir sind daher durch die Ähnlichkeit

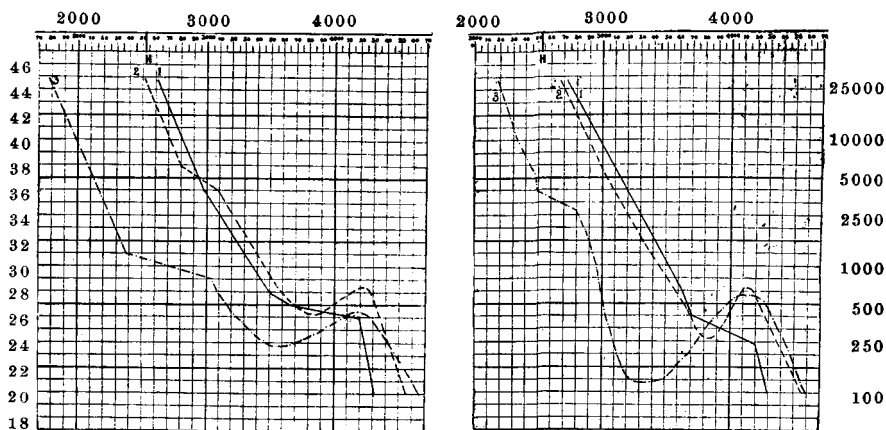


Fig. 7. (links)

1. Volle Kurve = *o*-Nitrophenylnitromethan in Chloroformlösung.
2. Strich-Kurve = *o*-Nitrophenylnitromethan in alkoholischer Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = *o*-Nitrophenylnitromethankalium in wäßriger Lösung.

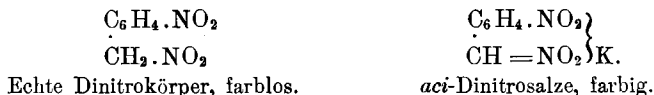
Fig. 8. (rechts)

1. Volle Kurve = *m*-Nitrophenylnitromethan in Chloroformlösung.
2. Strich-Kurve = *m*-Nitrophenylnitromethan in alkoholischer Lösung.
3. Strich-Punkt-Kurve = *m*-Nitrophenylnitromethankalium in wäßriger Lösung.

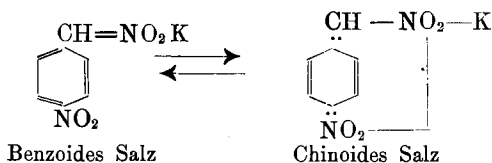
der Spektren zu dem Schluß berechtigt, daß auch in diesen farblosen Lösungen die echten Nitrokörper vorhanden sind. Sowie jedoch die Lösungen alkalisch und damit farbig werden, erscheinen die typischen Benzolbänder im Ultraviolett und außerdem noch ein Band im sichtbaren Bereich (Fig. 6, Kurve 3), welches dem der alkalischen Lösung des Dinitromethans sehr ähnlich ist. Dies bedeutet, daß die Affinitäten zwischen dem Benzol und der benachbarten Nitrogruppe gelöst werden, und zwar dadurch, daß auch diese Nitrogruppe an der Salzbildung teilnimmt. Hierdurch tritt wieder der Benzolrest in seiner normalen Form im Ultraviolett auf, die beiden Nitrogruppen beteiligen sich alsdann in derselben Weise wie bei den aliphatischen Dinitroverbindungen an der Salzbildung und bedingen so das »chinoide« Band

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 1332 [1905].

im sichtbaren Spektrum. Man könnte dies etwa folgendermaßen veranschaulichen:



Diese Salzformel entspricht ebenfalls im wesentlichen der von Hantzsch ¹⁾. Da aber in den Kurven der Alkalisalzlösungen sowohl Benzolbänder als auch chinoides Bänder auftreten, wird man anzunehmen haben, daß die Moleküle, wenigstens in Lösung, zwischen dem Benzol- und dem Chinon-Zustand etwa folgendermaßen oszillieren:



Der Vergleich der Absorptionsspektren von *p*-, *o*- und *m*-Nitrophenylnitromethansalzen ergibt nach den Figuren 6, 7 und 8, daß die Stellung der Nitrogruppe im Kern zu der Nitrogruppe in der Seitenkette die Beziehung des Chinoidbandes zu dem Benzolband beeinflusst; wenn das Chinoidband groß ist, wird das Benzolband klein und umgekehrt. Dies ist aus folgender Tabelle zu sehen:

	Intensität des Benzolbandes	Breite des Chinoidbandes
<i>p</i> -Salz, Fig. 6	1½	11
<i>o</i> -Salz, Fig. 7	3	6
<i>m</i> -Salz, Fig. 8	6¾	3

Ferner ist aus dieser Tabelle ersichtlich, daß für das Auftreten des Chinoidbandes die *p*-Stellung am günstigsten, weniger günstig die *o*-Stellung, am ungünstigsten die *m*-Stellung ist.

Die Absorptionskurven geben noch über einige andere Erscheinungen Auskunft.

Manche gleichkonzentrierten, alkalischen Lösungen nahe verwandter Nitrokörper erscheinen dem Auge ziemlich verschieden intensiv. So ist die ^m/₁₀₀₀-Lösung des Dinitromethankaliums fast farblos, die des Dinitroäthankaliums aber noch deutlich, und die des Brom- und Phenyl-dinitromethankaliums sehr stark gelb. Dieser Unterschied erscheint jedoch nur deshalb so erheblich, weil die Absorption aus dem unsicht-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 1534 [1907].

baren Teil des Spektrums in den sichtbaren Teil, der etwa bei der Linie H mit der Schwingungszahl 2519 beginnt, verschoben wird. Dagegen bleibt der Gesamtverlauf der Kurven sehr ähnlich. Die Verschiebung des Absorptionsbandes nach Rot tritt bekanntlich bei gleichkonstituierten Stoffen um so stärker auf, je größer das Molekulargewicht wird, was sich also hier bestätigt.

Zweitens erscheint es eigentümlich, daß manche anscheinend gleichfarbige Lösungen, z. B. die $\frac{1}{100}$ -Lösungen des *o*- und *p*-Nitrophenylnitromethankaliums, beim Verdünnen ihre Farbe sehr verschieden abschwächen, so daß z. B. die $\frac{1}{1000}$ -Lösung des *p*-Salzes noch deutlich gelb, die des *o*-Salzes farblos erscheint. Auch hierfür ergibt sich die Erklärung aus den Kurven; die Kurve des *p*-Körpers vertieft sich im sichtbaren Teile des Spektrums mehr als die des *o*-Salzes, weil in der Lösung des *p*-Salzes mehr chinoiden Moleküle vorhanden sind.

Zusammenfassung. 1. Es wurde optisch bestätigt, daß in farblosen, indifferenten Lösungen echte Mononitrokörper, $R.CH_2.NO_2$, und in den alkalischen, farblosen Lösungen isomerisierte Salze der *aci*-Mononitrokörper, $R.CH:NOO\text{Me}$, vorhanden sind.

2. Es ist gemäß der Auffassung von Hantzsch optisch bewiesen worden, daß die gelben Lösungen von Dinitrokörpern und Nitroform nicht einfach isomerisierte Formen, z. B. $R.C \begin{matrix} \leftarrow NO_2 \\ \leftarrow NOO\text{Me} \end{matrix}$, sondern durch Beteiligung der zweiten Nitrogruppe an der Salzbildung doppelt isomerisierte »chinoiden« Formen enthalten, etwa von der Formel $R.C \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right\rangle \text{Me}$. Diese aktive Beteiligung beider Nitrogruppen führt nach Baly zu einer typischen Oszillation oder zu dem von ihm als »Isorrhopesis« bezeichneten Zustand, der nach seiner Ansicht die Farbe hervorbringt und als »chinoid« bezeichnet werden kann.

3. Die Intensität der Farbe ist proportional der Menge dieser »chinoiden« Formen in Lösung.

4. Die Farbnuance dieser analog konstituierten Verbindungen vertieft sich mit steigendem Molekulargewicht.

Schließlich möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Prof. Hantzsch für sein Interesse an meiner Arbeit und für seine freundliche Hilfe meinen wärmsten Dank auszusprechen; ebenso danke ich Hrn. Prof. Wiener bestens für seine Güte, mit welcher er mir sein Ultraviolettspektroskop zur Verfügung gestellt hat.