

255. A. Hantzsch: Über Homochromisomerie.

(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

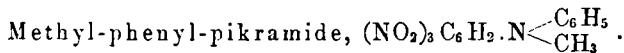
Der Chromoisomerie chemisch ähnlich, aber optisch im schärfsten Gegensatz zu ihr besteht eine zweite neue Isomerie, die, solange als ihre wahre Natur noch nicht bekannt ist, gleich der Chromoisomerie rein empirisch nach ihrer charakteristischen Eigentümlichkeit benannt und daher als »homochrome Isomerie«, oder kürzer als »Homochromisomerie« bezeichnet werde. Chromoisomere unterscheiden sich von einander bekanntlich bei annähernder Gleichheit oder minimaler Verschiedenheit in chemischer Hinsicht vor allem optisch, also durch verschiedene Farbe und verschiedene Lichtabsorption. Homochromisomere ähneln den Chromoisomeren darin, daß sie einander ebenfalls chemisch außerordentlich ähnlich sind und bisweilen überhaupt nur physikalisch, z. B. durch Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. individuell charakterisiert werden können; Homochromisomere unterscheiden sich aber von den farbverschiedenen Chromoisomeren dadurch prinzipiell, daß sie gleiche Farbe und fast gleiche, bisweilen sogar identische Absorptionsspektren und Molekularextinktionen, sowie gleiche Molekularefraktionen besitzen. Da diese optische Identität Homochromie genannt werden kann, so kann die neue Isomerie Homochrom-Isomerie genannt werden. Als Isomere sind die homochromen Formen natürlich durch Gleichheit ihrer Molekulargewichte in solchen Lösungen erwiesen worden, aus denen sie unverändert zurückerhalten werden.

Homochromisomerie ist nachgewiesen worden bei Nitranilinen und bei stereoisomeren Chinonoximen, vielleicht auch noch anzunehmen bei anderen stereoisomeren Oximen und farbigen Salzen aus Dinitrokörpern. An dieser Stelle sei die neue Isomerie nur durch ihre wichtigsten Repräsentanten kurz charakterisiert.

1. Homochromisomere Nitraniline

(nach Versuchen von Dr. Joseph Lister).

Am deutlichsten ist die Isomerie hier realisiert durch zwei dunkelrote



Das aus Pikrylchlorid und Methylanilin entstehende Produkt schmilzt nach Turpin¹⁾ bei 108—110°, nach J. J. Sudborough und N. Picton²⁾ bei 128—129°; doch ist die erste Angabe nicht,

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 716. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 1906, 83.

wie die letztgenannten Autoren annehmen, unrichtig. Beide Angaben sind nämlich richtig und beziehen sich auf die beiden homochromen Isomeren, die aus den Komponenten je nach der Natur der Lösungsmittel entstehen und sich auch durch bestimmte Lösungsmittel in einander überführen lassen.

1. Das niedriger schmelzende α -Isomere vom Schmp. 108° wird stets erhalten, wenn man, wie üblich, bei der Synthese Alkohol als Verdünnungsmittel benutzt; es krystallisiert unverändert aus Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äthylacetat, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Pyridin in dunkelroten Prismen.

2. Das höher schmelzende β -Isomere vom Schmp. $128-129^{\circ}$ entsteht auf dieselbe Weise aus Benzollösung und krystallisiert unverändert aus Benzol, Acetonitril, Pyridin und Schwefelkohlenstoff, fast unverändert aus kaltem Alkohol und Eisessig.

Analyse des α -Isomeren: $C_{13}H_{10}N_4O_6$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.6.

» » β - » » : » » » 17.6. » » 17.5, 17.4.

Da die beiden Formen von gewissen Medien völlig unverändert gelöst und wieder abgeschieden werden, konnten die Molekulargewichte bestimmt und danach beide als monomolekular erwiesen werden.

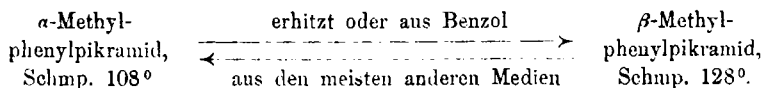
Mol.-Gew.-Best. der α -Form in Chloroform: Gef. 305, 326. Ber. 318.

» » β - » » Benzol: » 347, 331. » 318.

Übergänge der beiden Isomeren:

1. Von α in β . Die bei 108° schmelzende α -Form geht durch Umkrystallisieren aus Benzol, sowie im festen Zustand durch etwa einstündiges Erhitzen auf ca. 100° glatt und ohne Gewichtsveränderung in die bei 128° schmelzende β -Form über; auch wird die bei 108° geschmolzene α -Form, wenn man sie einige Minuten über ihren Schmelzpunkt erhitzt hat, wieder fest, um dann erst bei 128° , also als β -Form, wieder zu schmelzen.

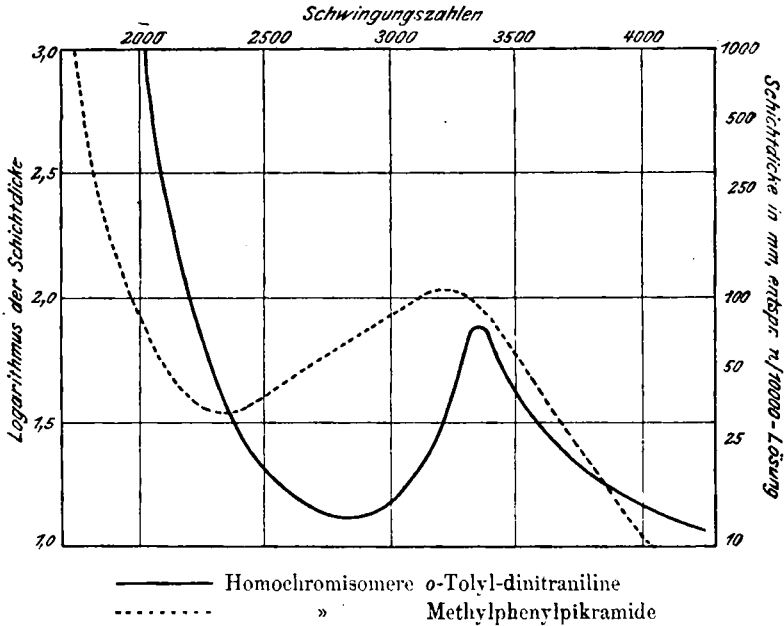
2. Von β in α . Das höher schmelzende Isomere geht, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und quantitativ in das tiefer schmelzende über beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol, Aceton, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Tetrachlormethan, während es sich durch Äthylalkohol und Eisessig nur durch längeres Kochen partiell isomerisiert. Man kann also die Umwandlung der beiden Isomeren folgendermaßen darstellen:



Nachweis der optischen Identität oder Homochromie.

Beide Isomere geben durch Photographie im Ultraviolett völlig identische Absorptionskurven, wie Tafel I zeigt. Aber auch die für die grüne und blaue Quecksilberlinie spektralphotometrisch bestimmten Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler in gleichen Medien identisch und in verschiedenen Medien um den gleichen (übrigens sehr geringen) Betrag verschieden.

Tafel I.



Mol.-Extinktionen für die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$, bei ca. 18°.

Verdünnung	In Alkohol		In Eisessig	
	α -Form	β -Form	α -Form	β -Form
500	398	406	433	418
5 000	381	422	424	426

Mol.-Extinktionen für die blaue Hg-Linie $\lambda = 436$, bei ca. 18°.

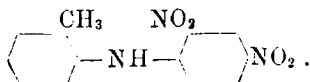
5 000	6060	6080	5930	5850
10 000	5930	5930	5910	5790.
25 000	5910	6000	5940	5820

Die sehr geringe Verschiedenheit der Molekularrefractionen ergibt sich aus folgenden Bestimmungen:

Methylphenylpikramide in Pyridin bei 20° für die D-Linie.

	%	d	N _D	M _D	Mittel
I. { α-Form	2.5590	0.9919	1.5060	84.46	84.25
	2.5601	0.9925	1.5063	84.05	
II. { β-Form	2.3446	0.9911	1.5057	84.62	84.73
	2.5490	0.9916	1.5059	84.84	

Ein zweites Beispiel von homochromisomeren Nitranilinen bilden die *o*-Tolyl-2.4-dinitranilide,



Dieselben bestehen in zwei orangen Formen, zu welchen außerdem, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt werden wird, noch zwei gelbe Formen hinzukommen.

1. Stabile orange Form oder α-Orange vom Schmp. 121°; entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung neben einer gelben Form und wird durch kurzes Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt nicht verändert, sondern bleibt orange.

2. Labile orange Form oder β-Orange; entsteht aus der eben erwähnten gelben Form durch fast alle indifferenten Lösungsmittel; denn die so erhaltenen Lösungen sind orange und ergeben durch Fällung und Wasser das labile Orange, das sich vom stabilen Orange dadurch scharf unterscheidet, daß es sich bei 110° in die ursprüngliche gelbe Form zurückverwandelt. Näheres hierüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

Daß diese beiden Formen wirkliche Homochromisomere sind, zeigen die folgenden Versuche. Zunächst sind α-Orange und β-Orange, wie Dr. Oechslin fand, beide monomolekular.

Mol.-Gew. in Chloroform nach der Siedemethode. Mol.-Erhöhung 36.6.

α-Orange. Mol.-Gew. Gef. 282, 278, 286. Ber. 273.

β-Orange. » » 284, 289, —. » 273.

Optisch identisch sind die beiden Formen zufolge der Identität ihrer Absorptionskurven auf Tafel I und ihrer Mol.-Extinctionen nach den folgenden Tabellen:

Mol.-Extinktionen für die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$.

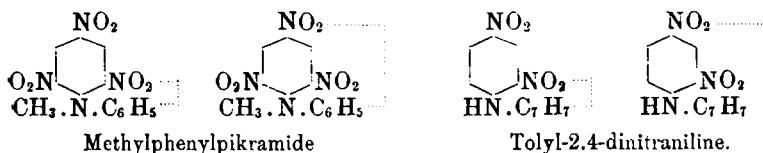
Verdünnung	In Chloroform		In Eisessig		In Aceton	
	α -Form	β -Form	α -Form	β -Form	α -Form	β -Form
25	3.1	2.9	—	—	1.22	1.16
50	3.1	2.9	2.2	2.1	1.24	1.21
Mol.-Extinktionen für die blaue Hg-Linie $\lambda = 436$.						
500	3620	3660	2760	2790	3210	3250
5 000	3630	3540	2780	2770	—	—
50 000	3580	3550	—	—	3190	3220

Ebenso wie die Lichtabsorption, ist endlich auch die Molekularrefraktion nach Dr. J. Oechsli innerhalb der Versuchsfehler identisch:

Mol.-Refraktionen in Chloroform bei 20° für die D-Linie:

	%	d	N_D	(M.-R.) _D	Mittel
I.	4.2335	1.4909	0.3068	83.77	83.66
α -Orange	3.0122	1.4917	0.3061	83.56	
II.	3.3164	1.4915	0.3076	83.96	83.92
β -Orange	4.5865	1.4902	0.3072	83.87	

Durch die Identität der Molekularrefraktionen von Homochromisomeren wird eine Möglichkeit zur Erklärung dieser neuen Isomerie völlig ausgeschaltet, die freilich schon durch ihre optische Identität so gut wie ausgeschlossen war; daß nämlich, da bisher nur 2.4- und 2.4.6-Dinitraniline in Homochromisomeren aufgefunden worden sind, diese Isomeren nebervalenzisomere *o*- und *p*-Derivate sein könnten, etwa im Sinne der Formeln:



Denn danach sollten *o*- und *p*-Nitranilin natürlich ebenfalls gleiche Farbe und gleiche Molekularrefraktion besitzen. Tatsächlich zeigen sie aber bekanntlich sehr verschiedene Farbe, und, was noch nicht bekannt war, auch sehr verschiedene Molekularrefraktionen.

Mol.-Refraktion von *o*- und *p*-Nitranilin in Aceton bei 20° für die D-Linie.

	%	α	N_D	M_D	Mittel
<i>p</i> -Nitranilin	5.6797	0.8139	1.3736	45.15	45.36
	4.9334	0.8111	1.3719	45.58	
<i>o</i> -Nitranilin	5.0076	0.8093	1.3689	41.76	41.96
	4.4756	0.8089	1.3687	42.17	

Stellungsisomere Nitraniline unterscheiden sich also hiernach refraktometrisch genau so wie die entsprechenden Nitrophenole¹⁾; die Molekularrefraktionen der *p*-Derivate sind größer als die der *o*-Derivate, obgleich letztere intensiver farbig sind als erstere.

So deutlich geschieden wie bei den Methylphenylpikramiden und *o*-Tolyldinitranilinen tritt Homochromisomerie bei Nitranilinen allerdings nur selten auf; es ist im Gegenteil merkwürdig, daß sie in noch höherem Grade als andere empfindliche Isomerien schon bei sehr geringer struktureller Änderung meist verschwindet, indem eine der beiden Formen nicht existenzfähig oder wenigstens bisher nicht isolierbar ist. So sind z. B. im Unterschied zu den zwei homochromisomeren Methylphenylpikramiden Phenylpikramid, *o*-, *m*- und *p*-Tolylpikramid, *p*-Tolyl-methylpikramid u. a., sowie im Unterschied zu den zwei *o*-Tolyl-dinitranilinen die stellungsisomeren Meta- und Parakörper nicht in Homochromisomeren erhalten worden.

Näheres hierüber findet sich in der folgenden Abhandlung.

2. Homochromisomere Chinon-oxime

(nach Versuchen von Dr. R. Flade).

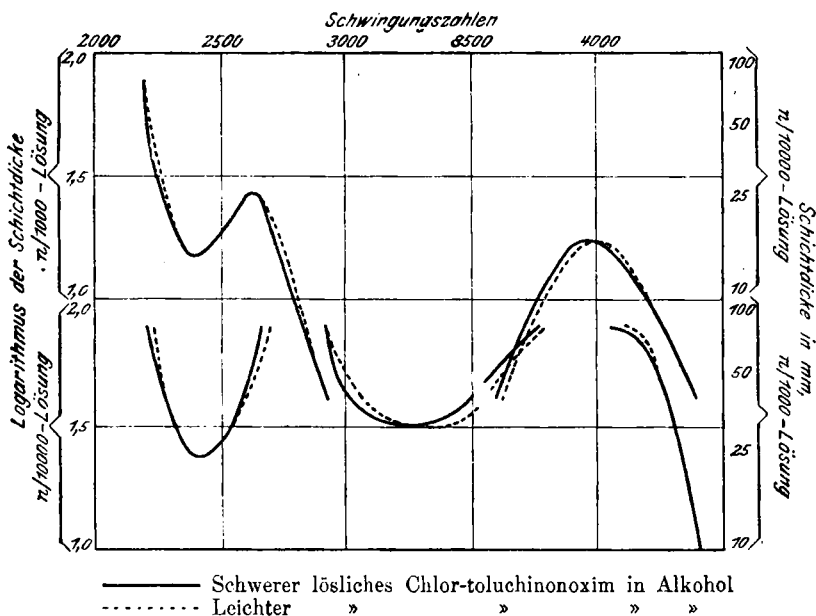
Als solche erscheinen die stereoisomeren *syn*- und *anti*-Chinonoxime, sowie auch ihre Salze in gleichen Lösungsmitteln. Dies wurde an den bestcharakterisierten Stereoisomeren, den Chlor-toluchinonoximen Kehrmanns²⁾, festgestellt. Die beiden festen Stereoisomeren erscheinen zwar auch in reinstem Zustande, aus Alkohol oder Toluol umkrystallisiert, etwas verschiedenfarbig; denn das schwerer lösliche Oxim (Schmp. 170° unter Zersetzung) bildet glänzende braungelbe Prismen und das leichter lösliche Oxim (Schmp. 165° unter Zersetzung) gelbliche, konzentrisch gruppierte Nadelchen. Jedoch sind ihre Lösungen nach Tafel II innerhalb der Versuchsfehler optisch identisch. Dies ist um so bemerkenswerter, als auch beide Isomere vom Beerschen

¹⁾ Hantzsch und Meisenburg, diese Berichte **43**, 95 [1910].

²⁾ Ann. d. Chem. **303**, 14 [1898].

Gesetz in völlig gleicher Weise sehr erheblich abweichen, wie man daraus ersieht, daß die aus den zwei verschiedenen konzentrierten $\frac{1}{1000}$ - und $\frac{1}{10000}$ -Lösungen ermittelten Kurven nicht anschließen, sondern stark von einander abweichen¹⁾. Auch die Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler identisch:

Tafel II.



Mol.-Extinktion in Alkohol für $\lambda = 436$ (blau) bei 20° .

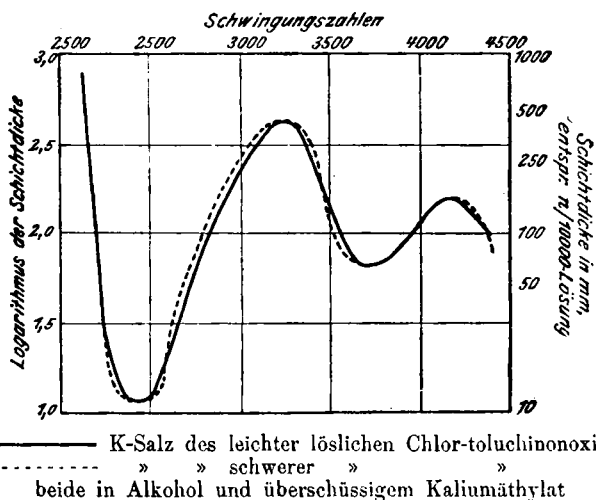
Konzentration	Schichtdicke	Schwer lösliches Oxim	Leicht lösliches Oxim
0.002	1 cm	777	754
0.0001	2 cm	8820	8560

Die optische Identität beider Kaliumsalze in der grünen alkoholischen Lösung zeigt Tafel III und zwar zur Vermeidung der Hydro-

¹⁾ Diese für alle Chinonoxime charakteristische Eigenschaft wird später ausführlicher besprochen werden.

lyse oder Alkoholyse, bei Anwesenheit von überschüssigem Kaliumäthylat.

Tafel III.



Endlich gaben auch beide Caesiumsalze in wäßriger Lösung identische Molekularrefraktionen für die Natriumlinie bei 20°.

Ca-Salz aus leicht löslichem Oxim (Mol.-Ref.)_D = 66.69.
» » » schwer löslichem » » = 66.80.

Die intensiv farbigen stereoisomeren Chinonoxime und ihre Salze sind also optisch fast identisch, wie dies für die farblosen *syn*- und *anti*-Benzaldoxime und deren alkalische Lösungen schon vor Jahren von Hartley nachgewiesen worden ist.

Deutung der Homochromisomerie als Stereoisomerie.

Die zuletzt nachgewiesene optische Identität von *syn*- und *anti*-Chinonoximen beweist, daß wenigstens gewisse Homochromisomere Stereoisomere sind, und macht hiernach wahrscheinlich, daß die Homochromisomerie überhaupt auf Stereoisomerie zurückzuführen ist. Danach würden auch die sonst kaum zu erklärenden homochromisomeren Nitraniline ebenfalls als Stereoisomere erscheinen. Die betreffenden Formeln sollen in der nächsten Abhandlung diskutiert werden.

Die optische Identität der stereoisomeren Chinonoxime in neutralen und alkalischen Lösungen veranlaßte einen genaueren

Optischen Vergleich anderer stereoisomerer Oxime
und ihrer Salze

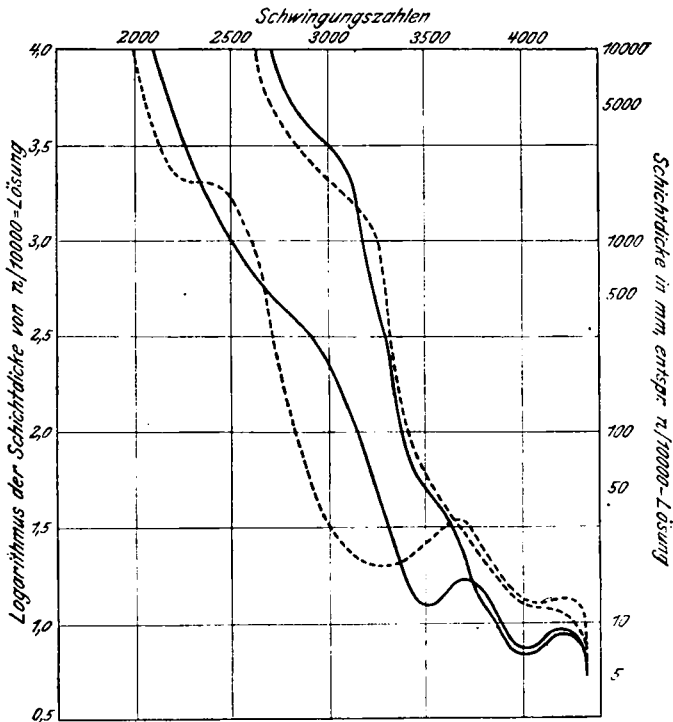
(nach Versuchen von Dr. Curt B. Hartung).

a) Die stereoisomeren Benzil-monoxime.

syn-Benzilmonoxim (sogen. α -Oxim), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und
 $\text{N} \cdot \text{OH}$
anti-Benzilmonoxim (sogen. γ -Oxim), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sind beide
 $\text{HO} \cdot \text{N}$

farblos und geben beide gelbe Alkalisalze, die zwar im festen Zustande kaum, wohl aber in Lösungen bereits Farbverschiedenheit erkennen lassen; denn konzentrierte *syn*-Salzlösungen erscheinen orange, *anti*-Salzlösungen gelb. Zu allen optischen Untersuchungen wurden die frisch bereiteten Lösungen der ganz reinen Oxime, zu denen der Salze die alkoholischen Lösungen in überschüssigem Natriumäthylat (zur

Tafel IV.



Voll-Kurve rechts *anti*-Benzilmonoxim
Punkt-Kurve » *syn*- »
in Alkohol

Voll-Kurve links Na-Salz des *anti*-Oxims
Punkt-Kurve » » » » *syn*-
in Alkohol + Na-Äthylat

Vermeidung der sonst ziemlich starken Hydrolyse) verwandt. Die Absorptionskurven (Tafel IV) zeigen, daß die stereoisomeren Oxime einerseits und ihre stereoisomeren Salze andererseits einander zwar sehr ähnlich, aber doch deutlich verschieden sind. Die *syn*-Reihe absorbiert etwas stärker, als die *anti*-Reihe, namentlich auch etwas stärker selektiv, ist also etwas »chinoider«.

Die Molekular-Extinktionen sind dementsprechend auch merklich verschieden; da die verdünnten Lösungen fast farblos erscheinen, konnten sie nur im Violett verglichen werden.

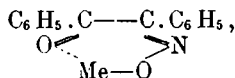
M.-E. für $\lambda = 405$ (violett) bei V_{10} :	<i>syn</i> -Oxim = 1.08
» » » » » »	<i>anti</i> -Oxim = 0.29.

Optisch noch stärker verschieden sind die Salzlösungen. Dies zeigt sich schon an den Absorptionsgrenzen, die z. B. bei V_{10} in einer Schichtdicke von 10 cm für *syn*-Salz in Natriumäthylat bei 1818, für *anti*-Salz bei 1905 liegen; deutlicher noch an den Molekular-Extinktionen für die Quecksilberlinien $\lambda = 546$ grün, $\lambda = 436$ (blau) und $\lambda = 405$ (violett), die zum bequemeren Vergleich mit den Kurven auf Tafel IV, in Schwingungszahlen ausgedrückt sind.

M.-E.	Grüne Hg-Linie $1/\lambda = 1832$	Blaue Hg-Linie $1/\lambda = 2294$	Violette Hg-Linie $1/\lambda = 2475$
<i>syn</i> -Salz in NaOC_2H_5	2.25	119	149.
<i>anti</i> -Salz » »	0.97	91	254.

Die Molekular-Extinktionen verändern sich also genau wie die Absorptionskurven; entsprechend der Kreuzung der letzteren im Violett werden auch die Mol.-Extinktionen des *anti*-Salzes, obgleich es sonst schwächer absorbiert, gerade im Violett größer als die des *syn*-Salzes.

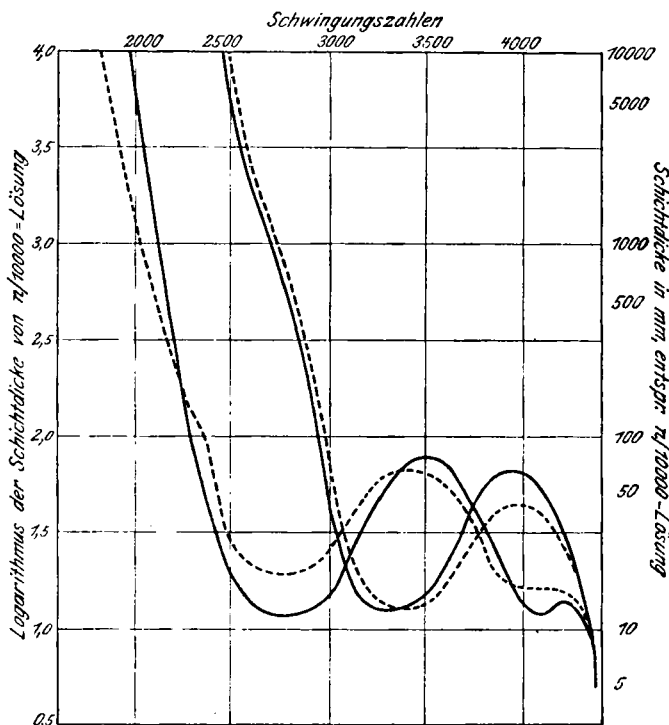
Immerhin sind die stereoisomeren Salze einander im allgemeinen optisch so ähnlich, daß gegenüber der Annahme A. Werners, nur dem *syn*-Salz (wegen seiner Fähigkeit, auf Beizen zu ziehen) die Formel eines inneren Komplexsalzes zu erteilen,



zu betonen ist, daß sich auch das *anti*-Salz vom freiem *anti*-Oxim durch so erhebliche Farbvertiefung unterscheidet, daß sich die Carbonylgruppe des *anti*-Salzes ebenfalls an der Salzbildung beteiligen muss, daß also zwischen den beiden stereoisomeren Salzen nur ein gradueller, nicht aber ein prinzipieller Unterschied bestehen kann.

b) Die stereoisomeren *p*-Nitro-benzaldoxime verhalten sich in Lösung fast wie die Benziloxime. Nach Tafel V sind beide Stereoisomere zwar sehr ähnlich, aber doch merklich ver-

Tafel V.



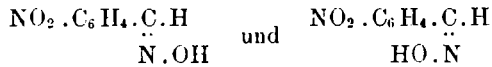
Voll-Kurve rechts *p*-Nitrobenz-*anti*-aldoxim Voll-Kurve links Na-Salz des *anti*-Oxims
 Punkt-Kurve » » » -*syn*- » Punkt-Kurve » » » » *syn*- »
 in Alkohol in Alkohol + Na-Äthylat

schieden. Dasselbe gilt für die beiden stereoisomeren Salze, die auch hier (zufolge der Beteiligung der Nitrogruppe an der Salzbildung) beide viel stärker absorbieren. Dies zeigen auch die

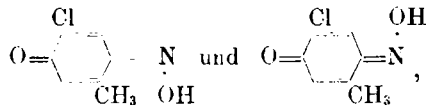
Molekular-Extinktionen.

	Gelbe Hg-Linie $1/\lambda = 1736$	Grüne Hg-Linie $1/\lambda = 1832$	Blaue Hg-Linie $1/\lambda = 2294$	Violette Hg-Linie $1/\lambda = 2475$
<i>syn</i> -Oxim in Äther	—	—	—	23.1
<i>anti</i> -Oxim in Äther	—	—	—	25.2
<i>syn</i> -Oxim in NaOC ₂ H ₅	6.9	22.0	1766	5900
<i>anti</i> -Oxim » »	0.7	2.7	1860	6720
				108*

Die optische Verschiedenheit der stereoisomeren Benziloxime und Nitrobenzaldoxime rührt wahrscheinlich davon her, daß, wie z. B. die üblichen Formeln der Nitrobenzaldoxime,



(und ebenso die der zwei Benziloxime) auch erkennen lassen, das Oximhydroxyl der *anti*-Körper von den negativen ungesättigten Gruppen (NO_2 und CO) weiter entfernt ist und deshalb (besonders bei der Salzbildung) chemisch und somit auch optisch weniger stark von ihnen beeinflusst wird, als bei den *syn*-Körpern. Bei den stereoisomeren Chinonoximen ist dagegen, wie die folgenden Formeln zeigen,



das Oximhydroxyl vom Carbonyl gleich weit entfernt und wird deshalb chemisch und somit auch optisch den gleichen Einfluß ausüben.

So dürfte die Homochromisomerie einen Grenzfall der Stereoisomerie darstellen, und zwar einen solchen, in dem die gegenseitige Einwirkung ungesättigter Gruppen durch die Verschiedenheit der Konfiguration nicht merklich beeinflusst wird.

256. A. Hantzsch:

Chromoisomerie und Homochromisomerie von Nitranilinen.

(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitz. von Hrn. J. Meisenheimer.)

Analog den gelben und roten Nitrophenol-Salzen sind schon längst gelbe und rote Nitraniline bekannt. Bisweilen existiert sogar ein und dasselbe Nitranilin in zwei verschiedenfarbigen chromotropen Formen. Da die verschiedenfarbigen Nitrophenol-Salze Chromoisomere sind, ließ sich dasselbe Ergebnis für die verschiedenfarbigen Nitraniline voraussehen. In der Tat hat die genaue Untersuchung der Nitraniline dieses erwartete, zugleich aber auch ein unerwartetes Resultat ergeben. Denn es existieren nicht nur chromoisomere Nitraniline, wie ich mit Dr. Jacob Oechslin feststellte, sondern auch zufolge der vorangehenden Mitteilung nach den Versuchen von Dr. J. Lister homochromisomere Nitraniline.