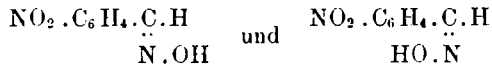
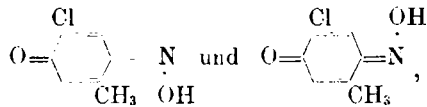


Die optische Verschiedenheit der stereoisomeren Benziloxime und Nitrobenzaldoxime rührt wahrscheinlich davon her, daß, wie z. B. die üblichen Formeln der Nitrobenzaldoxime,



(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.

So leicht sich nun alle Nitraniline in allen Medien als monomolekular erweisen ließen, so schwer war der Nachweis zu erbringen, daß die verschiedenen Formen ein und desselben Nitranilins Isomere (also nicht Polymere oder Polymorphe) sind. Denn da diese Modifikationen meist schon durch Lösungsmittel in einander (oder richtiger in Lösungsgleichgewichte) übergehen, so konnte erst nach mühevollen Suchen die Unveränderlichkeit gewisser Nitranilin-Modifikationen in gewissen Lösungsmitteln und erst hierauf deren Isomerie festgestellt werden ¹⁾.

Bei der systematischen Untersuchung der Nitraniline durch Dr. Oechsli und Dr. Lister sind zunächst neue »Modifikationen« entdeckt worden bei folgenden Stoffen:

p-Nitro-*o*-äthyltoluidin, Methyl-phenyl-2.4-dinitranilin, Äthyl-phenyl-2.4-dinitranilin, *o*-Tolyl-2.4-dinitranilin, *p*-Tolyl-3.5-dinitrotoluidin, *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-2.4.6-trinitranilin, Methyl-phenyl-2.4.6-trinitranilin.

Um gewisse Beziehungen zwischen der Farbe der Nitraniline und ihrer Struktur hervortreten zu lassen, sei zunächst eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten in verschiedenen Modifikationen bekannten Nitraniline gegeben, die übrigens keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht, und in der auch die Bezeichnungen stabil und labil natürlich nur relative Bedeutung haben.

1. Mononitraniline (Mononitrotoluidine).

- (3) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ (1) gelb (labil) und orange (stabil).
 (3) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (1) gelb (stabil) und orange (labil):

2. Dinitraniline. a) 2.4-Dinitraniline.

- $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ gelb (labil) und orange (stabil).
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ gelb (labil) und orange (stabil).
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_2 \text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gelb und orange (oder rot?).
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*o*) in 2 gelben und 2 orangen Formen.
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_2 \text{Br} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gelb und orange.

b) 3.4-Dinitraniline.

- $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gelb (labil) und orange (stabil).

c) 2.6-Dinitraniline (Derivate des 2.6-Dinitro-*p*-toluidins).

- $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gelb (labil) und orange (stabil).
 $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*p*) gelb (labil) und orange (stabil).

¹⁾ Dies ist deshalb zu betonen, weil M. Busch und E. Pungs eine Mitteilung über einige neue gelbe und rote Modifikationen von Nitranilinen mit dem Titel »über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine« versehen haben (Journ. f. pr. Chem. [2] **79**, 546), ohne den Nachweis ihrer Isomerie zu liefern. So lange diese schwierige Aufgabe nicht gelöst war, durften gelbe und rote Nitraniline ebenso wenig als Isomere bezeichnet werden, wie dies z. B. für gelben und roten Phosphor oder die beiden Modifikationen des Benzophenons geschehen darf.

3. Trinitraniline; ausschließlich 2.4.6-Trinitraniline oder Pikrylamine.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ gelb (labil) und orange (stabil).

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ gelb und orange.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$ in zwei roten Formen.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*o*) gelb (labil) und orange (stabil).

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*m*) in einer gelben und zwei orangen Formen.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*p*) orange und rot.

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ (*g*) orange und rot.

Danach gibt es also gelbe, orange und dunkelrote Nitraniline. Diese Farbvertiefung wird nun, wie die obige Tabelle zeigt, direkt weder durch »auxochrom« wirkende Substituenten, (z. B. des Phenyls) in der Aminogruppe, noch durch Vermehrung der »chromophoren« Nitrogruppen, noch durch die gegenseitige Stellung von Nitro- und Aminogruppe im Benzolring bedingt; denn es existieren z. B. die strukturisomeren methylierten Phenylpikramide oder 2.4.6-Trinitrophenyltolylamine in allen drei Farben, nämlich:

$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (<i>o</i>)	1 gelb	1 orange	1 rot
$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (<i>m</i>)	1 »	2 »	—
$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (<i>p</i>)	—	1 »	1 »
$(\text{NO}_2)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	—	—	2 »

Hieraus darf man schließen, daß an sich jedes dieser Nitraniline in drei Chromoisomeren auftreten könnte, und daß dieselben nur deshalb nicht sämtlich nachgewiesen worden sind, weil eine oder zwei dieser Formen so labil sind, daß sie sich unter den Versuchsbedingungen spontan isomerisieren. Dem entspricht die Beobachtung, daß es bisweilen nicht einmal gelang, früher erhaltene Modifikationen wieder darzustellen, wie im experimentellen Teil bemerkt werden wird. Ferner ergibt sich aus der obigen Tabelle Folgendes: Wenn die roten Formen bei Phenyl-Nitranilinen häufiger auftreten als bei Alkyl-Nitranilinen, und wenn sie auch mit der Zahl der Nitrogruppen gegenüber den gelben Formen zunehmen, so bedeutet dies nur, daß gewisse Substituenten (wie C_6H_5 oder NO_2) die Beständigkeit der dunkleren Formen auf Kosten der helleren im allgemeinen (aber nicht ausnahmslos) vermehren, daß sie also nur indirekt auxochrom wirken.

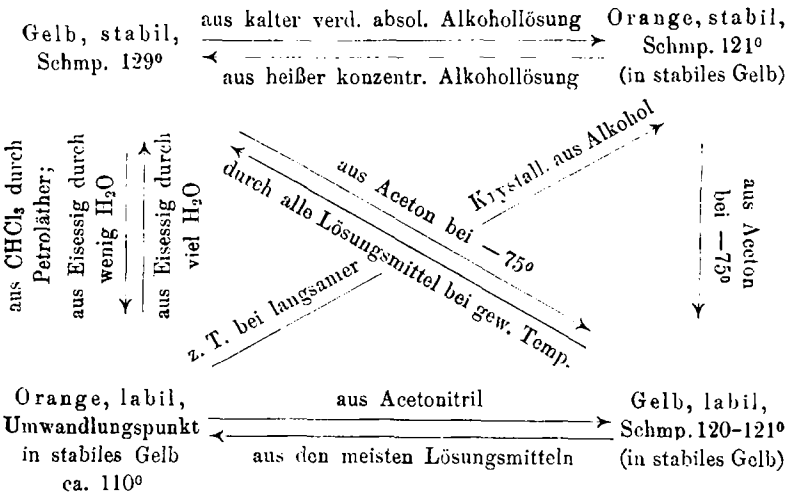
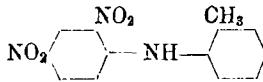
Daß gelbe, orange und rote Formen drei gesonderte Isomerieformen darstellen, ist allerdings nicht sicher nachgewiesen; denn die orangen Mittelglieder könnten, analog wie die orangen Nitrophenol-Salze, als »Mischformen« der gelben und dunkelroten Isomerien anzusehen sein. Daß solche Mischformen auch hier auftreten, dafür spricht die Beobachtung, daß die Farbintensität bisweilen sichtlich (von hell- zu dunkelorange) wechselt. Immerhin bleiben wenig-

stens sicher die gelben und die dunkelroten Nitraniline als gesonderte Chromoisomere bestehen.

Zu diesen Chromoisomeren kommen aber bisweilen noch Homochromisomere hinzu; es bestehen also nicht nur optisch verschiedene, sondern auch optisch identische Isomere. Letztere sind in Form zweier dunkelroten Methylphenylpikramide und zweier orangefarbenen *o*-Tolyl-2.4-dinitraniline bereits in der vorangehenden Arbeit charakterisiert worden.

Wie eigentümlich Chromoisomere und Homochromisomere mit einander verknüpft sind, ist am besten an den *o*-Tolyl-dinitranilinen zu verdeutlichen. Diese bestehen in vier Isomeren, nämlich in zwei gelben und zwei orangen Formen, von denen die zwei stabilsten, je eine gelbe und eine orange, bereits bekannt waren und mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. P. Julius in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt wurden, während die beiden andern labilen Isomeren hier entdeckt worden sind:

Chromoisomere und homochromisomere *o*-Tolyl-dinitraniline:

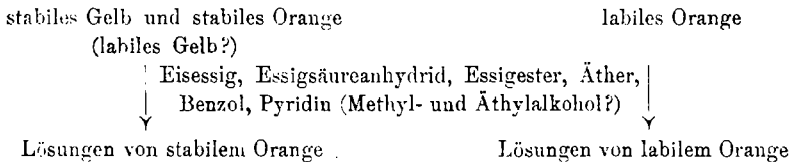


Diese vier Formen bestehen aber nur im festen Zustand als gesonderte Individuen. In Lösung tritt eine höchst eigentümliche Erscheinung auf: Die Lösungen der vier verschiedenen Formen sind in

allen Medien optisch völlig identisch. Dies ist an sich nicht überraschend; denn Chromoisomere geben, wie ich fand, stets optisch identische Lösungen. Wohl aber ist es höchst überraschend, daß zwei dieser optisch identischen Lösungen doch chemisch verschieden sind, weil aus denselben zwei verschiedene feste Nitraniline hervorgehen.

So geben die zwei gelben und die zwei orangen *o*-Tolyldinitraniline mit allen nicht wäßrigen Medien homochrome orange Lösungen; dieselben können als Lösungen der orangen Formen deshalb betrachtet werden, weil aus beiden primär nur eine dieser beiden Formen, natürlich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln (Vermeidung der sich leicht vollziehenden Umlagerungen) durch Ausfällen erhalten werden. Die gelben Formen werden also, obgleich das »stabile« Gelb das im festen Zustande beständigste Isomere ist, durch den Lösungsvorgang sofort isomerisiert oder wenigstens in Lösungsgleichgewichte verwandelt, in denen die orangen Formen gegenüber den gelben weit überwiegen. Da aus einer dieser Lösungen primär nur das stabile, aus der anderen stets nur das labile Orange gefällt wird, so sind sie tatsächlich als Lösungen des stabilen und des labilen Orange zu unterscheiden.

Danach läßt sich das Verhalten der vier isomeren Tolylnitraniline gegen Lösungsmittel etwa folgendermaßen schematisch darstellen (Genaueres s. experimenteller Teil):



Was für die *o*-Tolyldinitraniline gilt, kann folgendermaßen verallgemeinert werden: Die Lösungen aller verschiedenfarbigen Modifikationen eines und desselben Nitranilins sind optisch identisch; sie besitzen identische Absorptionskurven und sogar identische Molekularextinktionen selbst dann, wenn sie sich dadurch als verschieden erweisen, daß sie verschiedene feste Nitraniline liefern.

Danach ist auch durch Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen direkt nur für die optisch identischen Formen nachgewiesen, daß sie monomolekular, also einander isomer sind; nicht aber für die im festen Zustande verschiedenfarbigen (gelben und roten) Formen, da diese eben optisch identische Lösungen geben. Dennoch sind auch die verschiedenfarbigen Formen sämtlich monomolekular, also Isomere, weil die andere einzige Möglichkeit, daß die Farbverschiedenheit auf Polymerie oder gar nur auf Polymorphie beruhe, dadurch

ausgeschlossen ist, daß die Lösungen der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien von sehr verschiedener (gelber, oranger und roter) Farbe sind und dennoch sämtlich monomolekulare Formen enthalten. Dies ist mit der Annahme, daß z. B. gelbe und rote Formen ein und desselben Nitranilins in festem Zustande polymer oder polymorph wären, nicht vereinbar.

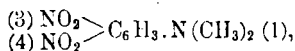
Die Lösungen von Nitranilinen verhalten sich beim Abscheiden der festen Stoffe sehr eigentümlich; sie lassen nämlich meist bei anscheinend sehr geringfügiger Änderung der Bedingungen verschiedenfarbige Formen auskrystallisieren; so liefert die Eisessiglösung des labilen orangen *o*-Tolyldinitranilins nur beim Ausfällen mit wenig Wasser das labile Orange, aber durch viel Wasser oder beim Abdunsten das stabile Gelb. Da aber das labile Orange in nicht ganz trockenem Zustand leicht in das stabile Gelb übergeht, so ist das stabile Gelb auch da, wo es primär aufzutreten scheint, doch das sekundäre Umwandlungsprodukt des labilen Orange. Und wenn aus alkoholischen Lösungen der Tolyldinitraniline je nach der Geschwindigkeit und der Temperatur der Krystallisation bald stabiles Gelb, bald stabiles Orange, bald labiles Orange ausgeschieden wird, so bedeutet dies, daß derartige Umwandlungen durch den aktiveren Alkohol noch leichter als durch indifferentere Medien hervorgebracht werden.

Daß nach alledem die chromoisomeren und homochromisomeren Nitraniline, die sich schon durch Lösungsmittel fast spontan isomerisieren, chemisch identische Derivate liefern, ist begreiflich. Daher mußte sich die Charakteristik ihrer Individualität auf physikalische Konstanten beschränken und vor allem durch optische Methoden erbracht werden.

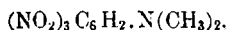
Optische Unterschiede bestehen nun bei Chromoisomeren nur im festen Zustande; ihre Lösungen sind optisch stets identisch, da sie gleiche Absorption und Refraktion besitzen. Deshalb ließen sich Lösungen verschiedener Nitraniline selbst optisch nur indirekt vergleichen: Gewisse Lösungen von strukturisomeren oder homologen Nitranilinen besitzen optisch nicht die Eigenschaften, die sie als chemisch völlig unveränderte Strukturisomere oder als echte Homologe besitzen sollten — was natürlich nur so erklärt werden kann, daß in derartigen Lösungen die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen chromoisomeren und homochromisomeren Formen verschieden weit verschoben sind. Folgende Beispiele mögen dies deutlich machen:

2.4-Dinitranilin, sowie seine Methyl-, Äthyl- und Propyl-derivate sind nur in gelben Formen und nur in rein gelben Lösungen bekannt. Auch ihre Molekularrefraktionen wachsen normal um je 4.6 Einheiten,

wenn die Molekulargewichte um je CH_2 wachsen, wie dies nach Brühl für homologe Reihen gilt. Dagegen bestehen in den homologen Reihen der isomeren 3,4-Dialkyldinitraniline und der 2,4,6-Dialkyltrinitraniline folgende Verhältnisse:

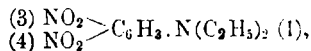


nur gelb, nicht orange

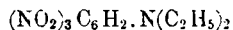


gelb stabil, orange labil;

Lösungen gelb



gelb labil, orange stabil



nicht gelb, nur orange;

Lösungen orange.

Dementsprechend unterscheiden sich die Molekularrefraktionen dieser Homologen in Lösung nicht um das normale Inkrement von $2 \times 4.6 = \text{ca. } 9.2$ Einheiten; was also bedeutet, daß in den orangen Lösungen Nitraniline von anderer Konstitution oder richtiger Isomerie-Gleichgewichte von anderer Lage vorhanden sind als in den gelben Lösungen. Dasselbe ergibt sich auch aus Verschiedenheiten der Absorptionskurven, wie im experimentellen Teil bei den optischen Untersuchungen gezeigt werden wird.

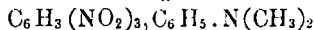
Die Isomerie der chromoisomeren und homochromisomeren Nitraniline kann bei der Kompliziertheit der Phänomene und ihrer chemisch bisher nicht nachweisbaren Verschiedenheit nur zum Teil gedeutet und durch Formeln dargestellt werden.

Sicher ist, daß die übliche Strukturformel zur Erklärung der optischen Eigentümlichkeiten der Nitraniline nicht genügt¹⁾; sicher ist aber auch, daß die von Baly (loc. cit.) unter Reserve vorgeschlagene

»chinoid« Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO}_2\text{H} \\ \text{NH} \end{matrix}$ deshalb nicht richtig sein kann, weil sie auf die Dialkylnitraniline $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ nicht übertragbar ist. Aber auch andere Strukturformeln, die für Dialkyl-nitraniline gültig sein könnten, und von denen nur die folgende

Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NR}_2 \end{matrix} \text{O}$ als die von inneren chinoiden *aci*-Nitrosalzen er-

wähnt sei, sind wegen der Existenz der den Nitranilinen ähnlichen farbigen Additionsprodukte von Polynitrobenzolen mit Anilinbasen ganz unwahrscheinlich, weil derartige Verbindungen wie



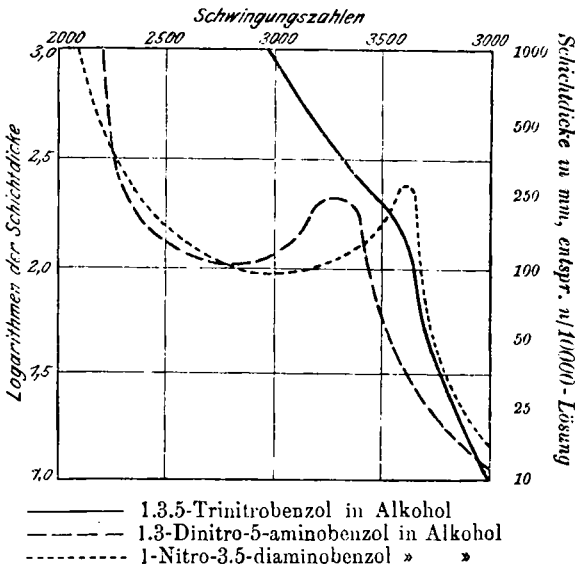
gar nicht analog formuliert werden können. Dasselbe gilt aus demselben Grunde für eine von Sudborough und Pictou²⁾ vorge-

¹⁾ Baly, Journ. Chem. Soc. **87**, 1342 [1905]; **89**, 517 [1906]; Hantzsch, diese Berichte **40**, 330 [1907].

²⁾ Journ. Chem. Soc. **89**, 583 [1906].

schlagene Formel derartiger Additionsprodukte von primären oder sekundären Aminen, die übrigens soeben von Sudborough und Beard¹⁾ zurückgezogen wird. Als einzige Basis für die Erklärung der Eigenschaften und der Isomeren von Nitranilinen kann die Erweiterung der üblichen Strukturformel zu der Nebenvalenzformel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NR_2 \\ NO_2 \end{array} \right\rangle$ dienen, die aber zur Erklärung der Isomeren noch weiter aufgelöst werden muß. Hiernach wird durch Verbindung der ungesättigten Nitro- und Amidogruppen, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Benzol-Bindungen, die Körperfarbe und die selektive Absorption, also der wahre Chromophor, erzeugt.

Tafel I.



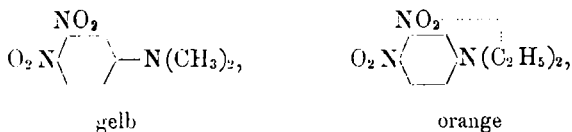
Man kann nun zunächst nachweisen, daß dieser charakteristische Chromophor, wenigstens in vielen Fällen, nur aus einer einzigen Nitrogruppe und einer einzigen Amidogruppe hervorgeht, nämlich dadurch, daß, wie Taf. I zeigt, die aus 1.3.5-Trinitrobenzol hervorgehenden Nitraniline $(NO_2)_2C_6H_3.NH_2$ und $NO_2.C_6H_4(NH_2)_2$ sich zwar durch ihr breites, selektives, »chinoides« Band sehr wesentlich von dem nur kontinuierlich absorbierenden Trinitrokörper, aber von einander optisch nur ganz unwesentlich unterscheiden; dies bedeutet also, daß beide Stoffe denselben, aus je einer Nitro- und Aminogruppe

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 773 [1910].

gebildeten chinoiden Chromophor enthalten, gemäß den Formeln $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle$ und $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle$, daß also weder im ersteren die zweite Nitrogruppe ein Chromophor, noch in letzterem die zweite Aminogruppe ein Auxochrom ist.

Über die Art der Bindung zwischen Nitro- und Amidogruppe in isomeren Nitroanilinen läßt sich noch Folgendes sagen:

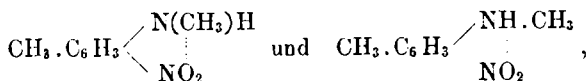
Da nach obigen Darlegungen gewisse Di- und Trinitraniline, z. B. gelbes Dimethyl- und oranges Diäthyl-3.4-dinitranilin in Lösung nicht die für Homologe normalen, sondern abnorme Molekularrefractionen besitzen, so sind sie nicht wahre, sondern »Pseudo«-Homologe; ihre Strukturformeln $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sind also nicht auf dieselbe, sondern auf verschiedene Weise in Nebenvaleanzformeln aufzulösen. Da nun von den stellungsisomeren Mononitranilinen, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist, die *p*-Derivate zwar die hellste Farbe, aber die größten Molekularrefractionen besitzen, und da ferner dasselbe für das gelbe 3.4-Dimethyl-dinitranilin im Vergleich zu dem orangen 3.4-Diäthyl-dinitranilin gilt, so werden die gelben 3.4-Dinitranilise nitrierte *p*-Nitraniline und die orangen Formen nitrierte *m*-Nitraniline sein:



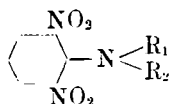
oder mit anderen Worten: Die Farbverschiedenheit wird hier durch stellungsisomere Chromophore hervorgebracht. In den Lösungen (die natürlich allein untersucht werden können) werden natürlich Lösungsgleichgewichte vorhanden sein. So ist also das Gleichgewicht in den helleren Lösungen des Dimethylkörpers mehr auf die Seite des parachinoiden Chromophors, in den dunkleren Lösungen des Diäthylkörpers mehr auf die Seite des metachinoiden Chromophors verschoben.

Außer diesen stellungsisomeren Chromoisomeren (mit anomalen Molekularrefractionen) muß es aber noch eine andere Art von Chromoisomeren geben, nämlich solche, bei denen Nitro- und Amino-Gruppe in derselben Stellung zwei verschiedenfarbige Chromophore erzeugen. Diese Chromoisomerie muß in den verschiedenfarbigen Mononitranilinen vorliegen, also z. B. in den gelben und orangen Nitro-methyltoluidinen, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$. Da diese Art von Chromoisomerie bisher nur bei Nitranilinen von asymmetrischer Struktur, $\text{NO}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{NR}'\text{R}''$, nicht aber bei den einfachsten Repräsentanten von der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{NR}_2$ beobachtet worden ist, so wird man den

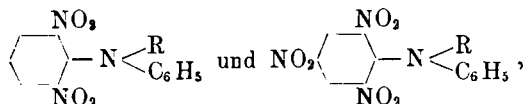
Nitroamido-Chromophor noch weiter aufzulösen haben, so z. B. für die Nitromethyltoluidine, vielleicht im Sinne der Formeln:



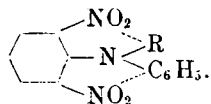
wonach also entweder nur die eine oder nur die andere der beiden verschiedenen Substituenten (also entweder H oder CH₃) mit dem Nitrosauerstoff durch Nebenvalenz verbunden sein würde. Ähnliches wird auch für die chromoisomeren 2,6-Dinitraniline gelten, da deren symmetrische Struktur stellungsisomere Chromophore ausschließt, und da auch hier Chromoisomerie nur bei Verbindungen vom Typus



beobachtet worden ist: Bei diesen 2,6-Dinitranilinen, sowie bei den 2,4,6-Trinitranilinen, und zwar bisher nur bei den phenylierten Verbindungen, also den Di- und Trinitrodiphenylaminen von der Form



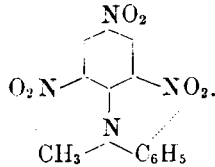
treten außer den gelben und orangen Formen auch noch die am intensivsten farbigen, dunkelroten Formen auf. Dies weist darauf hin, daß dieser stärkst farbige Chromophor wahrscheinlich durch Verbindung der beiden Ammoniak-Substituenten mit den zwei benachbarten Nitrogruppen erzeugt wird¹⁾, etwa im Sinne der Nebenvalenz-Formel



Zu diesen optisch stark verschiedenen Chromoisomeren kommen nun noch die optisch identischen Homochromisomeren. Die prinzipielle optische Verschiedenheit zwischen Chromoisomeren und Homochromisomeren weist auf eine prinzipielle Verschiedenheit ihrer Kon-

¹⁾ Daß derartige dunkelrote Formen auf Di-*o*-dinitraniline beschränkt sind, soll damit natürlich nicht gesagt sein. Im Gegenteil weist die Existenz einiger scharlachroter 2,4-Dinitrodiphenylamine (s. S. 1675) auf die Existenz ähnlicher Chromophore auch bei *o,p*-Dinitranilinen hin. Notwendig erscheint nach dieser Deutung des dunkelroten Chromophors nur die Anwesenheit zweier Nitrogruppen, also dessen Beschränkung auf Polynitrilaniline und seine Abwesenheit bei Mononitrilanilinen.

stitution hin. Damit stimmt die Auffassung der Chromoisomeren als Nebenvalenz-Isomere und die der Homochromisomeren als Stereoisomere (nach der vorangehenden Arbeit über Homochromisomerie) überein. Zur Erklärung der homochromisomeren Nitraniline muß dann freilich die Stereochemie der Stickstoffverbindungen dahin erweitert werden, daß aus Amido- und Nitrogruppen (unter Umständen zwei optisch identische, aber doch konstitutiv verschiedene und zwar stereoisomere Chromophore erzeugt werden können. So könnte man z. B. für die homochromisomeren, dunkelroten Methylphenylpikramide (s. die vorangehende Arbeit) aus der Nebenvalenz-Formel



Stereoisomere unter der Annahme ableiten, daß die Stickstoffatome zufolge ihrer tetraedrischen Konfiguration mit den (durch Haupt- und Nebenvalenzen) gebundenen Gruppen keine ebenen Ringe erzeugen, sondern zickzackförmige Gebilde, in denen die Stickstoffatome (ähnlich wie die Carboxyle in den ringförmigen Polymethylen-carbonsäuren) zu einander entweder in Syn- oder in Antistellung stehen können.

Diese verwickelten Verhältnisse sollen durch genauere Untersuchungen aufgeklärt werden; bis dahin muß man sich begnügen mit der Konstatierung der Tatsache: Es gibt viel mehr Nitranilin-Isomeren, als unsere Theorie erklären kann.

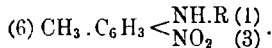
Experimentelles

(nach Versuchen von Dr. J. Öchslin und Dr. J. Lister).

1. Chemische Untersuchungen.

A. Mononitraniline.

Von denselben wurden die symmetrischen Derivate $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ nie in verschiedenen Formen erhalten. Die Chromoisomerie beschränkt sich hier vorläufig auf die Nitro-*o*-alkyltoluidine



Nitro-*o*-methyltoluidin existiert nach Gnehm und Blumer¹⁾ in einer gelben und einer orangen Form, die sich entsprechend den Angaben dieser Autoren in einander umwandeln lassen, und zwar ohne Gewichtsveränderung. Beide schmelzen bei 107.5° zu einem hellorangenen Gemisch, dessen Farbe zwischen der der beiden Formen liegt:

¹⁾ Ann. d. Chem. **304**, 100 [1898].

$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber. N 16.87. Gelbe Form gef. 17.1.

Orange » » 17.1.

Nitro-*o*-äthyltoluidin, von Maccallum¹⁾ als rot (d. i. wohl orange) beschrieben, konnte bei Wiederholung der Versuche nur in hellgelben Kristallen erhalten werden, die gleich der orangeroten Form bei 81° schmolzen. Aus der Erfolglosigkeit meiner Versuche, die letztere zu erhalten, zeigt sich natürlich nur, daß die beiden Formen sehr leicht unter noch unbekanntem Bedingungen in einander übergehen.

$C_9H_{12}N_2O_2$. Ber. N 15.35. Gef. N 15.55.

Auf die Beschreibung der verschiedenen verwandten Nitroaniline von der Form $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NR_1R_2$ wurde verzichtet, da sie nicht in zwei Formen erhalten wurden.

Auch das noch nicht beschriebene symmetrische 1-Nitro-3.5-dinitrobenzol, welches aus gewöhnlichem Trinitrotoluol oder 3.5-Dinitranilin durch Reduktion mit Schwefelammonium in wäßriger (nicht in alkoholischer) Lösung erhalten wurde, besteht nur in einer einzigen ziegelroten Form vom Schmp. 139° .

$C_6H_7O_2N_3$. Ber. N 27.45. Gef. N 27.56.

B. Dinitraniline.

3.5-Dinitraniline und besonders 3.5-Dinitrodiphenylamine konnten aus 3.5-Dinitrochlorbenzol nicht analog wie die Isomeren aus 2.4-Dinitrochlorbenzol und Aminbasen erhalten werden; denn ersteres gab z. B. mit Anilin nur ein rotes Additionsprodukt vom Schmp. 75° , das beim Umkrystallisieren in seine Komponenten zerfiel.

a) 2.6-Dinitraniline wurden nicht in Form der schwer zugänglichen (aus 2.6-Dinitrochlorbenzol zu erhaltenden) Benzolderivate, sondern nur als

die *p*-Toluolderivate, $CH_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right\rangle NR_1R_2$, untersucht, da letztere leicht aus dem

entsprechenden *p*-Kresol nach Ullmann und Nadai²⁾ (durch Umsetzen des Toluolsulfonsäureesters mit Aminen) gewonnen werden können. Obwohl keines dieser symmetrischen Dinitrotoluidine durch Lösung oder durch Vermittlung des farblosen Hydrochlorids in eine zweite Form von anderer Farbe überging, so ist die Anwesenheit gelber und oranger Chromoisomere doch durch den Farbwechsel des Phenyl- und *p*-Tolylderivates bei tiefer Temperatur angezeigt. Ebenso sind Repräsentanten der gelben, orangen und dunkelroten Formen auch hier vorhanden, wie am besten aus der folgenden Zusammenstellung nach ihrer Farbe ersichtlich ist, aus der man auch ersieht, daß oft strukturell nah verwandte Formen doch recht verschiedenfarbig sein können. So ist z. B. das Methylphenylderivat gelborange und das isomere *m*-Tolylderivat dunkelrot; ebenso ist das Methyl-*p*-tolylderivat hellorange und das isomere Methyl-*o*-tolylderivat dunkelrot.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **67**, 247 [1895].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1871 [1908].

1. Gelbe Formen. Dipropylderivat vom Schmp. 80°.

Phenylderivat gelb nur bei — 60°. Ber. N 15.4. Gef. N 15.3.

p-Tolylderivat gelb nur bei — 60°. Ber. N 14.6. Gef. N 14.5.

- | | |
|--|---|
| <p>2. Orange Formen; (hellorange bis ziegelrot); nach Zunahme der Farbintensität geordnet.</p> <p>1. Dimethylderivat; Schmp. 50°.</p> <p>2. Methyl-<i>p</i>-tolyderivat; Schmp. 146°.</p> <p>3. Monopropylderivat; Schmp. 55°.</p> <p>4. Phenylderivat; (bei gew. Temp.) Schmp. 171°.</p> <p>5. <i>p</i>-Tolyderivat; (bei gew. Temp.) Schmp. 161°.</p> <p>6. Methylphenylderivat; Schmp. 168°.</p> <p>7. Monäthylderivat; Schmp. 127°.</p> <p>8. <i>o</i>-Tolyderivat; Schmp. 124°.</p> <p>9. Monomethylderivat; Schmp. 126°.</p> | <p>3. Dunkelrote Formen.</p> <p><i>m</i>-Tolyderivat; Schmp. 127°.</p> <p>Methyl-<i>o</i>-tolyderivat; Schmp. 114°.</p> <p>α-Naphthylderivat; Schmp. 94°.</p> <p>β-Naphthylderivat; Schmp. 190°.</p> |
|--|---|

b) 3.4-Dinitraniline.

Dimethylderivat; aus Dimethylanilin und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.30; gelbe Nadeln vom Schmp. 175°. Wird auch aus dem farblosen Hydrochlorid nur gelb erhalten.

Diäthylderivat; entsteht aus Diäthylanilin durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 neben dem isomeren 2.4-Derivat, mit dem es eine durch Wasser zuerst ölig ausfallende Verbindung bildet, die aus Alkohol in orangen Krystallen vom Schmp. 57° erhalten wird. Letztere wird zwar nicht durch Alkohol, wohl aber durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther gespalten, wobei das schwerer lösliche 3.4-Derivat zuerst auskrystallisiert.

Diäthyl-3.4-dinitranilin konnte im Unterschied vom Dimethylderivat in zwei Chromoisomeren erhalten werden.

a) Stabile dunkelorange Form vom Schmp. 95°; entsteht teils primär durch Umkrystallisieren aus den orangen Lösungen, teils sekundär aus der

b) Labilen gelben Form, die aus der konzentrierten Chloroformlösung durch Petroläther gefällt wird, aber sofort filtriert und getrocknet werden muß, da sie sonst in die orange Form übergeht. Bildet sich auch primär aus dem im Äther-Kohlensäure-Gemisch durch Salzsäure entstehenden trocknen farblosen Hydrochlorid, indem letzteres bei gewöhnlicher Temperatur über Kali die Salzsäure langsam aber vollständig wieder verliert. Ist im völlig trocknen Zustande auch bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbar, wird aber bei etwa 90° orange, um dann bei 95° als die stabile orange Form zu schmelzen.

Indifferente Medien lösen beide Formen des Diäthylderivates orange, enthalten also überwiegend die stabile orange Form; die entsprechenden Lösungen des Dimethylderivates sind viel heller; enthalten also überwiegend die hier im festen Zustand einzig bekannte gelbe Form. Dieser Verschieden-

heit der Farbe entspricht die später zu behandelnde Verschiedenheit der Molekularrefraktionen.

e) 2,4-Dinitraniline.

Die Dialkylderivate wurden sämtlich nur gelb erhalten und bilden auch stets rein gelbe Lösungen. Den bereits bekannten Dimethyl- und Diäthyl-derivaten wurde das Dipropylderivat vom Schmp. 41° (aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Dipropylamin) hinzugefügt.

Auch die wichtigeren Phenylderivate, die 2,4-Dinitro-diphenylamine wurden analog aus den betreffenden Anilinbasen dargestellt. Nur in einer Form wurden bisher erhalten: *p*-Tolyl-dinitranilin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*p*) vom Schmp. 131° und *m*-Tolyl-dinitranilin vom Schmp. 159°; beide scharlachrot.

Angedeutet sind Chromoisomere beim Methyl-phenyl-dinitranilin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ vom Schmp. 165°; denn die bei gewöhnlicher Temperatur rotorangen Krystalle werden bei -80° rein gelb und über 140° intensiv rot, um freilich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch wieder orange zu werden. Äthyl-phenyl-dinitranilin vom Schmp. 95° verhält sich fast genau so.

Die zahlreichsten und eigenartigsten Chromoisomeren und Homochromisomeren zeigten sich am

o-Tolyl-2,4-dinitranilin, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (*o*),
dessen 4 Formen:

Stabiles Gelb	Stabiles Orange
Labiles Gelb	Labiles Orange

mit ihren wichtigsten Eigenschaften und Übergängen als typische Beispiele teils oben in einer Tabelle zusammengestellt, teils in der Arbeit über Homochromisomerie behandelt worden sind. Hinzuzufügen ist Folgendes:

1. Die stabile gelbe Form krystallisiert beim Erkalten heißer, gesättigter Alkohollösungen irgend einer Modifikation, und zwar am so ausschließlicher, je rascher die Abkühlung und damit die Krystallisation erfolgt, während bei langsamem Abkühlen aus verdünnter Lösung vorwiegend die stabile orange oder die labile orange Form erhalten wird. Die stabile gelbe Form bildet dicke, anscheinend monokline Prismen, die sich beliebig lange auch unter der Flüssigkeit halten. Bei etwa 129° werden die Krystalle dunkler und schmelzen bei $128-120^\circ$ zu einer orangen Flüssigkeit, die beim Erkalten gelborange bleibt, aber stets wieder bei 129° schmilzt. Das stabile Gelb ist die beständigste Form und entsteht daher auch stets beim Erhitzen oder Schmelzen der drei anderen tiefer schmelzenden Formen.

2. Die labile gelbe Form vom Schmp. $120-121^\circ$ ist dagegen die unbeständigste der vier Formen. Sie wird aus stabilem Gelb am sichersten durch Abkühlen einer konzentrierten Acetonlösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch, oder durch deren Fällen mit Petroläther bei mindestens -5° erhalten, wogegen die Acetonlösung von stabilem Orange hierbei ein Gemisch von Gelb und Orange ergibt. Ferner entsteht das labile Gelb, obgleich häufig nicht ganz rein, aus stabilem Gelb durch Übergießen mit kaltem, völlig reinem Acetonitril oder auch beim Abkühlen der Acetonitrillösung auf -75° . Leichter gewinnt man es aus labilem Orange unter ähnlichen Bedingungen;

so z. B. kristallisiert aus der gesättigten Acetonitrillösung des labilen Orange beim Abkühlen im Eis-Kochsalz-Gemisch reines labiles Gelb. Dasselbe muß stets sofort abfiltriert und rasch getrocknet werden, da es sonst in stabiles Gelb übergeht. Das labile Gelb schmilzt bei 121° , wird aber dabei gleichfalls in stabiles Gelb verwandelt, da es nach dem Erstarren wie dieses bei 129° schmilzt. Auch von allen Lösungsmitteln wird es bei gewöhnlicher Temperatur sofort in stabiles Gelb verwandelt, ist aber ganz trocken beliebig lange haltbar.

3. Die stabile orange Form kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer ziemlich verdünnten alkoholischen Lösung, die zweckmäßig in einem ganz gefüllten und oben geschlossenen Kolben in ein warmes Wasserbad gestellt, mit einigen orangen Kryställchen geimpft und sodann langsam erkalten gelassen wird. Sie scheidet sich in dünnen, rotorangen Nadeln ab, die sehr verschieden von den dicken, monoklinen Prismen des bisweilen beigemischten stabilen Gelb sind. Der ursprüngliche Schmelzpunkt von 121° steigt beim Wiederschmelzen bis auf 128° , zeigt also die Umwandlung in stabiles Gelb an.

4. Die labile orange Form erhält man erstens durch langsame Krystallisation aus heißer, alkoholischer Lösung neben stabilem Gelb; ferner auch, und zwar sicherer, durch Zusatz von wenig Wasser zu einer Eisessig- oder Methylalkohollösung des stabilen Gelb bei Zimmertemperatur. Durch viel Wasser ergeben die Lösungen meistens das stabile Gelb. Vom stabilen Orange, das bei 121° schmilzt, läßt es sich scharf dadurch unterscheiden, daß es, ohne zu schmelzen, schon bei 110° in das stabile Gelb übergeht. Auch das Verhalten der beiden orangen Formen gegen Lösungsmittel ist völlig verschieden, wie sogleich erwähnt werden wird.

Die vier Modifikationen unterscheiden sich nicht durch einen Gehalt an Krystallflüssigkeit, da sie sich ohne Gewichtsveränderung glatt in einander umwandeln lassen. Im geschmolzenen Zustand stellt sich ein Gleichgewicht von Gelb und Orange, aber nur langsam ein. Erhitzt man stabiles Gelb und stabiles Orange mehrere Stunden auf 130 – 140° und impft dann die auf etwa 118° unterkühlte Schmelze mit gelben oder orangen Kryställchen, so geht sie dadurch nicht, wie es für die gelbe und die farblose Form des *m*-Nitro-*p*-acetoluids bekannt ist und bestätigt wurde, in die entsprechende Form über. Ferner bleiben die aus dem stabilen Orange hervorgegangenen Schmelzflüsse oft tagelang bei gewöhnlicher Temperatur in plastischem Zustande, während die aus stabilem Gelb meist sehr schnell kristallisieren.

Die Lösungen aller vier Formen sind orange und, wie in der vorangehenden Arbeit nachgewiesen, sämtlich optisch identisch; sie sind entweder Lösungen des stabilen oder solche des labilen Orange, so daß sich also die gelben Formen schon durch den Lösungsvorgang (fast?) total isomerisieren.

Lösungen des stabilen Orange werden nur aus dem festen stabilen Orange erzeugt; Lösungen des labilen Orange entstehen aber nicht nur aus dem festen labilen Orange, sondern auch den beiden gelben Formen; und zwar aus dem stabilen Gelb sicher direkt, dagegen aus dem labilen Gelb vielleicht nur indirekt, da dieses sich bekanntlich äußerst leicht in stabiles Gelb umwandelt.

Diese beiden optisch identischen Lösungen erweisen sich dadurch als Lösungen des stabilen bzw. labilen Orange, weil bei rascher Ausfällung durch

möglichst indifferente Fällungsmittel wie Ligroin primär entweder nur das stabile oder nur das labile Orange entsteht. Allein je nach dem Lösungs- bzw. Fällungsmittel werden, zweifellos infolge der großen Umlagerungsfähigkeit der verschiedenen festen Modifikationen unter Mitwirkung der flüssigen Phase, sekundär bisweilen auch andere Formen ausgefällt, die manchmal tatsächlich als Umlagerungsprodukte nachgewiesen werden können.

Dies zeigen die folgenden Beobachtungen:

	a) Labiles Orange	β) Stabiles Orange
	In Eisessiglösung	
Gefällt	labiles Orange	stabiles Orange
durch wenig Wasser	stabiles Gelb	» »
» viel »	» »	» »
» Abkühlen	» »	» »
» Verdunsten (i. Exsiccator)	» »	+ wenig stabil. Gelb
	In Chloroformlösung	
durch wenig Petroläther	labiles Orange (rasch in stabiles Gelb)	stabiles Orange
» viel »	fast sofort stabiles Gelb	» »
im Exsiccator	stabiles Gelb	» »
	In Benzollösung	
durch Petroläther oder im Exsiccator	viel labiles Orange wenig stabiles Gelb	viel stabiles Orange wenig stabiles Gelb
	In Pyridinlösung	
durch Petroläther oder Wasser im Exsiccator	viel labiles Orange wenig stabiles Gelb	viel stabiles Orange wenig stabiles Orange
	In Äthylalkohollösung	
durch wenig Wasser	viel labiles Orange wenig stabiles Gelb	stabiles Orange
» viel »	wenig labiles Orange viel stabiles Gelb	viel stabiles Orange wenig stabiles Gelb
	In Äther und Äthylacetatlösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb (manchmal etwas labiles Orange)	stabiles Orange
	In Acetonlösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb + labiles Orange	stabiles Orange
durch Wasser	stabiles Gelb	» »
» Abkühlen auf - 75°	+ labiles Gelb labiles Gelb	labiles Gelb
	In reiner Acetonitrillösung	
Im Exsiccator	stabiles Gelb + wenig labiles Gelb	stabiles Orange (+ labiles Gelb?)
Abkühlen auf - 75°	labiles Gelb	labiles Gelb (+ etwas stabiles Orange)

Wie man sieht, geben alle Lösungen des labilen Orange bei gewöhnlicher Temperatur primär labiles Orange und anscheinend auch stabiles Gelb: da aber das labile Orange sich sehr leicht unter denselben oder ähnlichen Bedingungen in stabiles Gelb umwandelt, ist letzteres auch da, wo es direkt zu entstehen scheint, doch sekundär aus labilem Orange erzeugt. Ebenso geben alle Lösungen des stabilen Orange unter denselben Bedingungen primär wieder festes, stabiles Orange; das hier noch seltener auftretende stabile Gelb ist ebenfalls als sekundäres Umwandlungsprodukt zu betrachten.

Nur Aceton- und Acetonitrillösungen geben bei sehr tiefer Temperatur das labile Gelb, das unbeständigste der vier Isomeren, und Alkohollösungen des labilen Orange (was oben nicht angeführt ist) bei sehr langsamer Krystallisation neben labilem Orange auch stabiles Orange — letzteres zweifellos auch als sekundäres Umlagerungsprodukt.

Die hier auftretenden Erscheinungen zeigen übrigens, daß in Lösungen durchaus nicht, entsprechend der allgemeinen Annahme, alle aus ihr abcheidbaren Formen (wenn auch zum Teil nur in minimaler Menge) vorhanden sein müssen, sondern daß auch scheinbar direkt ausgeschiedene Formen, wenn sie nur im festen Zustand stabiler sind, aus einer primär abgeschiedenen Form sekundär durch Umlagerung hervorgehen können, also in der Lösung nicht unbedingt enthalten zu sein brauchen.

C. Trinitraniline (Pikramide).

Monomethyl-pikramid vom Schmp. 111° und Monoäthyl-pikramid vom Schmp. 83° konnten nur in gelben Formen erhalten werden, die sich aber an der Luft nicht, wie Romburgh¹⁾ angibt, braun färben.

Dimethyl-pikramid ist ebenfalls gelb, kann aber wenigstens aus dem bei —70° durch Chlorwasserstoff gebildeten farblosen Hydrochlorid durch Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auch in einer orangen, freilich sehr labilen Form erhalten werden. Seine Lösungen sind auch in konzentriertem Zustande rein gelb.

Diäthyl-pikramid ist dagegen bisher nur orange erhalten worden und bildet auch ebensolche Lösungen.

Äthyl-isopropyl-pikramid ist gelb und orange bekannt²⁾.

Phenylpikramid vom Schmp. 178° war nur rotorange zu erhalten.

Diphenylpikramid konnte aus Pikrylchlorid und Diphenylamin nicht gewonnen werden; es entstand hierbei ein oranges Additionsprodukt vom Schmp. 62°, das zwar aus den meisten Medien unverändert auskrystallisierte, aber in Chloroformlösung durch Petroläther in auskrystallisierendes Pikrylchlorid und gelöst bleibendes Diphenylamin gespalten wurde.

Äthyl-phenyl-pikramid nur in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 108°.

o-Tolyl-pikramid; nur in orangen Krystallen vom Schmp. 163°; wird aber im Äther-Kohlensäure-Gemisch gelb und bei gewöhnlicher Temperatur wieder orange.

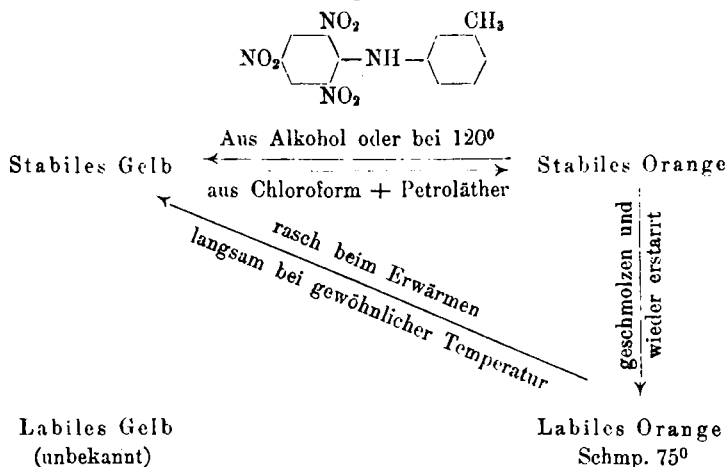
¹⁾ Rec. trav. chim. 2, 117.

²⁾ Mulder, Rec. trav. chim. 25, 108.

m-Tolyl-pikramid, $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ (*m*) besteht dagegen in drei Formen, welche den Formen des *o*-Tolyl-2.4-dinitranilins ähnlich sind; nur fehlt hier das labile Gelb.

Das stabile Gelb erhält man stets, wenn man eine nicht allzu konzentrierte Chloroformlösung einer der drei Formen durch Petroläther fällt. Bei etwa 120° wird es orange und ist dann nach dem Erkalten als stabiles Orange vorhanden, das auch, neben etwas Gelb, beim langsamen Verdunsten alkoholischer und chloroformischer Lösungen krystallisiert. Heiße Lösungen erzeugen aus stabilem Orange und Gelb Mischungen beider Formen. Beide schmelzen bei 130° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die nach dem Erkalten das labile Orange darstellt. Denn die erstarrte Schmelze wird schon bei 75° wieder flüssig, um sich alsdann rasch (langsam bei gewöhnlicher Temperatur) in das stabile Gelb zu verwandeln. Durch Lösungsmittel liefert es ein Gemisch der beiden stabilen Formen.

Diese Übergänge lassen sich folgendermaßen darstellen:



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. N 17.6 %.

aus stabilem Gelb gef. » 17.6 %; aus stabilem Orange 17.7 %

Die durch die dunkelrote Farbe des geschmolzenen stabilen Orange bereits hier angedeutete dunkelrote Form wird stabil beim isomeren

p-Tolyl-pikramid. Ist zwar bisher nur als orange beschrieben, aber schon bei seiner Synthese aus Pikrylchlorid und *p*-Toluidin aus alkoholischer Lösung bisweilen als Gemisch von orangen und dunkelroten Krystallen zu erhalten. Seine Lösungen in allen Medien sind orange.

Die orange Form erhält man fast ausschließlich beim raschen Auskrystallisieren aus heißen, konzentrierten, alkoholischen Lösungen und ganz ausschließlich (also auch aus der roten Form) beim Umkrystallisieren aus Chloroform, Perchlormethan, Benzol und Aceton.

Die rote Form wird überwiegend bei langsamer Ausscheidung aus verdünnt-alkoholischen Lösungen und ausschließlich aus Pyridin erhalten. Durch

Äther, Methylalkohol und Äthylacetat wird sie zum Teil in die orange Form verwandelt, die aus diesen drei Medien völlig unverändert krystallisiert. Eisessig und Eisigsäureanhydrid regenerieren beim Eindunsten im Vakuum beide Formen fast unverändert. Dagegen ergeben Eisessiglösungen beider Formen durch Fällung mit wenig Wasser das rote, mit viel Wasser das orange Isomere. Aus Acetonitrillösungen erhält man beim Verdunsten scharf gesonderte rote und orange Krystalle.

Beide Formen halten sich trocken beliebig lange und schmelzen beide bei 164° zu einem Lösungsgleichgewicht, da die Schmelze nach dem Erstarren Orange und Rot enthält und nicht durch Impfen mit einer der beiden Formen in das zugehörige Chromoisomere verwandelt wird.

Nur in einer Form wurden erhalten:

Methyl-*o*-tolylpikramid, rotorange Prismen, Schmp. 164.5°.

Methyl-*p*-tolylpikramid, dunkelrote Prismen, Schmp. 144—145°.

Äthyl-*p*-tolylpikramid, kupferrote Blättchen, Schmp. 132°.

p-Bromphenyl-pikramid, orange Prismen, Schmp. 180°.

α -Naphthyl-pikramid, dunkelrote Prismen, Schmp. 198°.

β -Naphthyl-pikramid existiert dagegen nach E. Bamberger¹⁾ in zwei Formen, einer dunkelroten und einer orange gelben, die beide bei 233° schmelzen.

Molekulargewichts-Bestimmungen

der verschiedenen Nitraniline in verschiedenen Medien, und zwar von gelben, orangen und dunkelroten Lösungen zeigten, daß stets monomolekulare Formen vorhanden waren. Hervorzuheben ist, daß dies auch für die orange Chloroformlösung und die dunkelrote Alkohollösung des Methyl-*p*-tolylpikramids gilt, da erstere nachweislich die orange, letztere die dunkelrote Form enthält.

	M.-G.	gef.	ber.
<i>p</i> -Nitranilin in Benzol (gelbstichig)		136	138
<i>o</i> -Nitranilin in Hexan (gelblich)	137	142	138
» » Alkohol (tief gelb)	138	144	138
Dimethyl-3.4-dinitranilin in CHCl ₃ (gelb)	218	224	211
Diäthyl-3.4-dinitranilin in CHCl ₃ (orange)	245	250	239
Dimethyl-2.4.6-trinitranilin in C ₆ H ₆ (gelb)	247	254	257
Diäthyl-2.4.6-trinitranilin in C ₆ H ₆ (rotorange)	271	279	284
Phenyl-2.4.6-trinitranilin in CHCl ₃ (orange)	330	310	304
<i>p</i> -Tolyl-2.4.6-trinitranilin in CHCl ₃ (orange)	306	311	318
» » » in C ₂ H ₅ O (dunkelrot)	334	—	318
Methyl- <i>p</i> -tolyl-trinitranilin in CHCl ₃ (dunkelrot)	345	353	332

2. Optische Untersuchungen.

a) Molekularrefraktionen

wurden in verschiedenen Medien mit Pulfrichs Refraktometer bei 20° ausgeführt und nach Biot-Arago berechnet.

¹⁾ Diese Berichte 33, 107 [1900].

In den folgenden, abgekürzt wiedergegebenen Messungen und Berechnungen bedeutet p den Prozentgehalt der Lösung, d die Dichte bei 20° , N_D den Brechungsindex und $(M.-R.)_D$ die Mol-Refraktion für Natriumlicht, Δ die gefundenen und $\Delta_{\text{ber.}}$ die nach Brühl berechneten Zuwächse der Mol-Refraktionen in homologen Reihen, also je 4.6 Einheiten für den Zuwachs von CH_2 und 9.2 Einheiten für 2CH_2 .

Gelbe Dialkyl-2.4-dinitraniline in gelben Chloroformlösungen.

	p	$d_{(20^\circ)}$	N_D	$(M.-R.)_D$	Δ	$\Delta_{\text{ber.}}$
Dimethylderivat	4.6422	1.4959	0.29447	62.2	9.5	9.2
Diäthylderivat	4.0526	1.4870	0.29981	71.7		
Dipropylderivat	3.5474	1.4808	0.30361	81.1	9.4	9.2

Diese gelben Lösungen enthalten also zufolge ihrer normalen Molrefraktionen konstitutiv identische Nitraniline mit ein und demselben Chromophor.

Gelbe und orange 3.4-Dinitraniline und 2.4.6-Trinitraniline.

In Pyridin	p	$d_{(20^\circ)}$	N_D	$(M.-R.)_D$	Mittel	Δ	$\Delta_{\text{ber.}}$
Dimethyl-3.4-dinitranilin, gelb	3.5212	0.9693	0.2908	61.6	61.5	7.8	9.2
	3.5020	0.9692	0.2918	61.4			
Diäthyl-3.4-dinitranilin, orange	3.9972	0.9699	0.2907	69.5	69.3		
	4.0127	0.9700	0.2896	69.2			
In Benzol							
Dimethylpikramid, gelb	4.376	0.7979	0.2460	63.0	61.1	8.1	9.2
	5.701	0.9035	0.2468	63.2			
Diäthylpikramid orange	4.266	0.7954	0.2503	71.1	71.2		
	4.253	0.7953	0.2509	71.3			

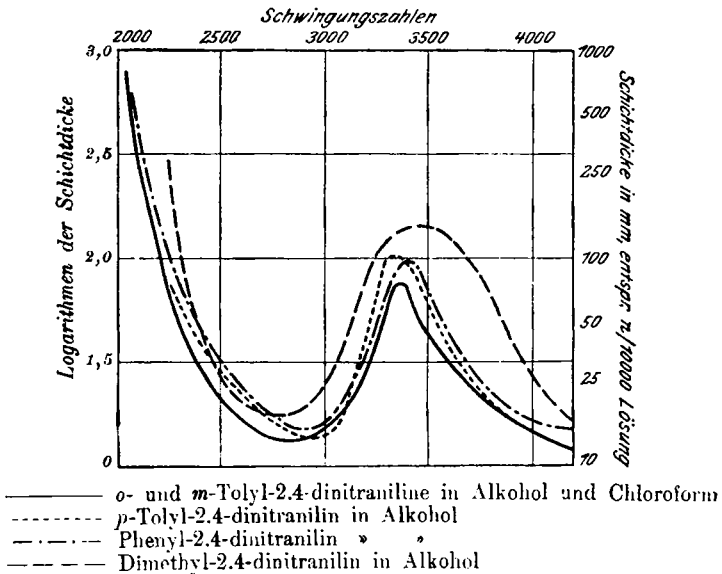
Die beiden orangen Lösungen weisen also im Vergleich mit den beiden gelben Lösungen abnorme Mol-Refraktionen auf. Gelbe und orange Formen enthalten daher entsprechend ihrer verschiedenen Farbe konstitutiv verschiedene (p -, m - und o -chinoide) Chromophore.

b) Absorptionsspektren von Nitranilinen.

Von den zahlreichen photographischen Aufnahmen von Nitranilinlösungen nach Baly und Desch mit einem Quarz-Spektrographen seien nur die zum Nachweis der in Lösung vorhandenen Formen (bezw.

(Gleichgewichte) wichtigsten Absorptionskurven angeführt. Tafel II zeigt zunächst in der Vollkurve die völlige Identität aller Lösungen der vier in festem Zustande verschiedenen *o*-Tolyl-2.4-dinitraniline und

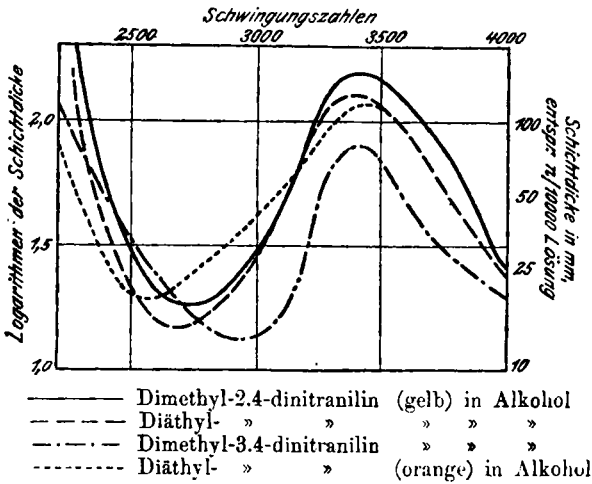
Tafel II.



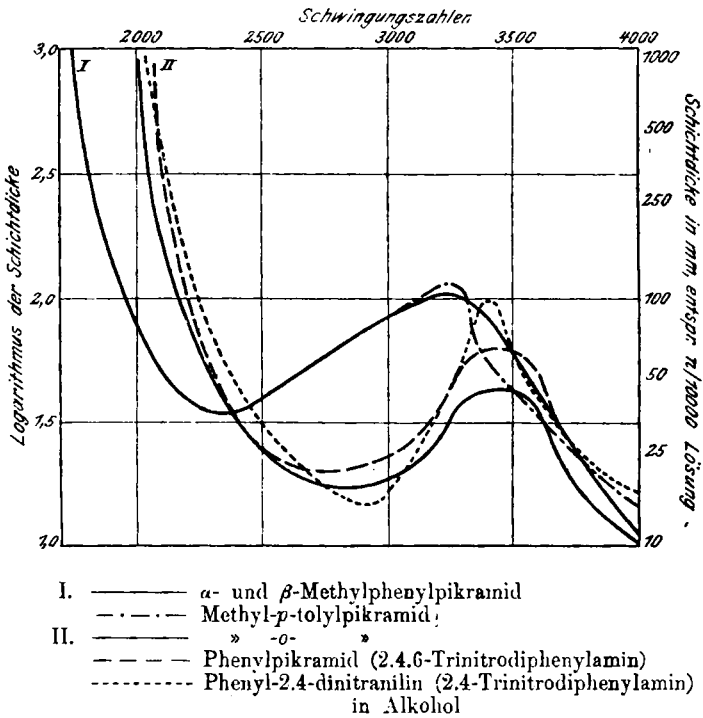
bestätigt somit, daß deren Lösungen dann, wenn sie chemisch verschieden sind, Homochromisomere enthalten. Denn da diese Lösungen, wie oben gezeigt wurde, entweder nur stabiles Orange oder nur labiles Orange enthalten, so bedeutet die Identität der Absorptionskurven in bester Übereinstimmung mit der Identität der Molekularextinktionen (s. die vorangehende Arbeit), daß die beiden orangen Formen tatsächlich Homochromisomere sind. Man erkennt ferner, daß Strukturisomere (vergl. *o*- und *m*-Tolyldinitraniline) optisch identisch oder doch (vergl. das isomere *p*-Tolylderivat) äußerst ähnlich sein können, und daß dasselbe auch für Homologe gelten kann (vergl. Phenyl- und Tolyldinitranilin). Auch beim Vergleich von Dimethyldinitranilin mit Phenyldinitranilin zeigt sich fast nur die zu erwartende auxochrome Wirkung des Phenyls.

Derartige optische Ähnlichkeiten zeigen sich aber keineswegs bei allen Lösungen homologer Nitraniline. Denn die Lösungen des gelben Diäthyl-2.4-dinitranilins sind zwar nach Tafel III denen des gleichfalls gelben Dimethyl-2.4-dinitranilins so ähnlich, daß in ihnen wahre Homologe (oder richtiger Lösungsgleichgewichte von gleicher Lage) vorhanden sind; aber um so sicherer zeigt auch die erhebliche optische

Tafel III.



Tafel IV.



Verschiedenheit der Lösung des orangen Diäthyl-3.4-dinitranilins von der des gelben Dimethyl-3.4-dinitranilins an, daß die im festen Zustande durch Farbverschiedenheit zum Ausdruck kommende (durch Nebenvalenz-Isomerie zu erklärende chemische Verschiedenheit dieser Pseudo-Homologen auch in Lösung bestehen bleibt — in bester Übereinstimmung mit der oben nachgewiesenen Abnormität ihrer Molekularrefraktionen.

Tafel IV zeigt Ähnliches für die phenylierten Pikramide (2.4.6-Trinitrodiphenylamine), da deren Lösungen sich auch in zwei Gruppen scheiden. Zu der ersten gehören die beiden dunkelroten, homochromisomeren Methylphenylpikramide und das damit optisch fast identische Methyl-*p*-tolylpikramid; zu der zweiten Gruppe gehören das isomere Methyl-*o*-tolylpikramid und das einfache Phenylpikramid, deren Lösungen orange sind. Die Phenylpikramid-Kurve zeigt zugleich durch ihre Ähnlichkeit mit der nochmals angeführten Kurve des um eine Nitrogruppe ärmeren Phenyl-2.4-dinitranilins, wie gering der optische Einfluß einer nicht zum Chromophor gehörenden Nitrogruppe ist.

Zusammenfassung.

1. Nitraniline können, wie Nitrophenol-Salze in gelben, orangen und dunkelroten Formen auftreten. Auch ein und dasselbe Nitranilin kann bisweilen in derart verschiedenfarbigen Modifikationen, außerdem aber auch in gleichfarbigen, optisch identischen Modifikationen von verschiedenen Schmelzpunkten existieren.

2. Alle diese teils farbverschiedenen, teils farbidentischen Formen sind in Lösung monomolekular, also wirkliche Isomere. Neben den farbverschiedenen chromoisomeren Nitranilinen existieren also farbidentische oder homochromisomere Nitraniline.

3. Alle diese Isomeren sind chemisch bisher nicht zu unterscheiden, physikalisch einander sehr ähnlich und meist sehr leicht in einander überzuführen.

4. In ein und demselben Lösungsmittel besitzen isomere Nitraniline dieselben Absorptionsspektren, dieselben Molekularrefraktionen und dieselben Molekularextinktionen, sind also optisch identisch, und zwar auch dann, wenn in den betreffenden Lösungen verschiedene Isomere enthalten sind. Das bedeutet: in demselben Medium können nie chromoisomere, sondern nur homochromisomere Nitraniline oder Isomerie-Gleichgewichte von völlig gleicher Lage bestehen.

5. Alle, also auch die isomeren Nitraniline entsprechen den üblichen Strukturformeln, die aber zu Nebenvalenz-Formeln umzugestaltet sind, in denen der chinoide Chromophor wohl unter Mitwirkung der Benzol-Valenzen durch Vereinigung von mindestens einer Nitrogruppe mit einer Aminogruppe erzeugt wird im Sinne der einfachsten Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NO_2 \\ NR_2 \end{matrix} \right\rangle$.

6. Chromoisomere Nitraniline enthalten Chromophore von verschiedener Konstitution, welche letztere allerdings noch nicht sicher ermittelt werden konnte.

In chromoisomeren Mononitranilinen von der Form $\text{NO}_2 \cdot \text{Ar} \cdot \text{NR}_1\text{R}_2$ ist vielleicht der Nitro-Sauerstoff in verschiedener Weise mit den Amino-Substituenten gebunden. Gelbe und orange Di- und Trinitraniline enthalten dann, wenn ihre Molekularrefractionen abnorm sind, wahrscheinlich stellungsisomere (*p*-, *m*- oder *o*-chinoide) Chromophore. In den dunkelroten Formen treten vielleicht mehrere Nitrogruppen mit der Aminogruppe zum Chromophor zusammen, während in anderen Fällen auch bei Anwesenheit mehrerer Nitro- oder auch mehrerer Aminogruppen der Chromophor nur aus je einer Nitro- oder Aminogruppe gebildet wird.

7. Homochromisomere Nitraniline enthalten wahrscheinlich Chromophore von gleicher Konstitution (Nebervalenz-Bindung), aber von verschiedener Konfiguration, sind also wahrscheinlich stereoisomere Stickstoffverbindungen.

257. A. Hantzsch und J. Lister: Über Hexanitro-hydrazobenzol und die Salze aus Trinitro-diphenylaminen.

(Eingegangen am 26. April 1910.)

Das von Grandmougin und Leemann entdeckte Hexanitrohydrazobenzol¹⁾, das entsprechend der Formel $(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ als ein »Di-Pikramid« aufgefaßt werden kann, unterscheidet sich vom Pikramid und verwandten Nitranilinen auffallend dadurch, daß diese gelbe Substanz schon in gewissen indifferenten (nicht basischen) Medien tiefrote Lösungen liefert. So löst sich Hexanitrohydrazobenzol gelb in allen ganz indifferenten (sauerstoff- und stickstofffreien Medien), also in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie in deren Halogenderivaten; rot in Wasser (sehr schwer), allen Alkoholen, Glycerin, Phenolen, Aceton, Acetophenon, Essigester, Acetessigester, Acetonitril usw.; endlich purpurrot in basischen Flüssigkeiten wie Pyridin, Piperidin — und zwar mit derselben Farbe wie in Alkalien. Letztere Lösungen enthalten die auch isolierten dunkelroten Monometallsalze oder blau-roten Dimetallsalze, welche natürlich den Salzen aus Phenylpikramiden (Trinitro-diphenylaminen) und Aurantia (Hexanitrodiphenylamin) analoge *aci*-Nitrosalze sind.

Hiernach wird bereits wahrscheinlich, daß in den roten Lösungen sauerstoffhaltigen Medien die chinoide *aci*-Nitroform (Nitronsäure) der

¹⁾ Diese Berichte 41, 1295 [1908].