

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

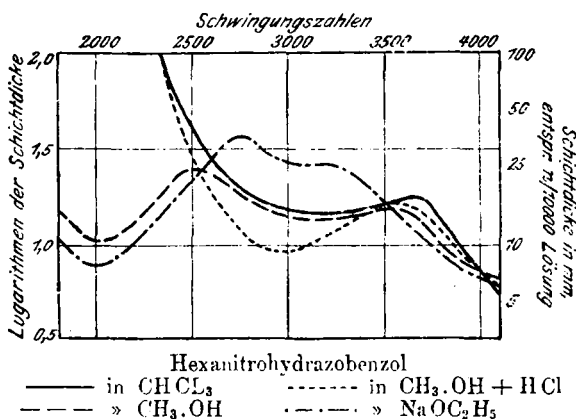
¹⁾ Diese Berichte 41, 1295 [1908].

Hexanitrohydrazobenzols vorhanden ist. Diese Lösungen werden auch beim Ansäuern gelb, was auf die Rückverwandlung der Nitronsäure in die Pseudosäure hindeutet.

Das feste *aci*-Hexanitrohydrazobenzol hat sich sogar, wenigstens in Form von Additionsverbindungen mit gewissen Lösungsmitteln, isolieren lassen. So hinterbleibt beim Eindunsten der Methylalkohol- oder Acetonitril-Lösung im Exsiccator neben dem gelben echten Hexanitrohydrazobenzol eine schwarzrote Masse, die zufolge ihrer Eigenschaften den freien *aci*-Nitrokörper, wahrscheinlich in Form eines Alkoholates oder einer Acetonitril-Verbindung, darstellt. Denn obgleich sie sich von dem gelben Nitrokörper nicht trennen ließ, wurde der exsiccatorrockne Rückstand doch beim Erwärmen unter Gewichtsabnahme (Verlust des Alkohols oder Acetonitrils), sowie momentan beim Übergießen mit Säure wieder gelb und war alsdann zufolge des Schmp. 200° glatt in das ursprüngliche Hexanitrohydrazobenzol zurückverwandelt worden.

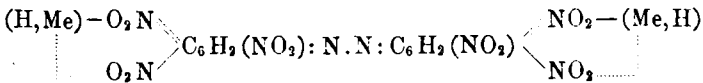
In diesen Verbindungen ist also der erste Repräsentant eines freien chinoiden *aci*-Nitrokörpers in fester Form stabilisiert.

Tafel I.



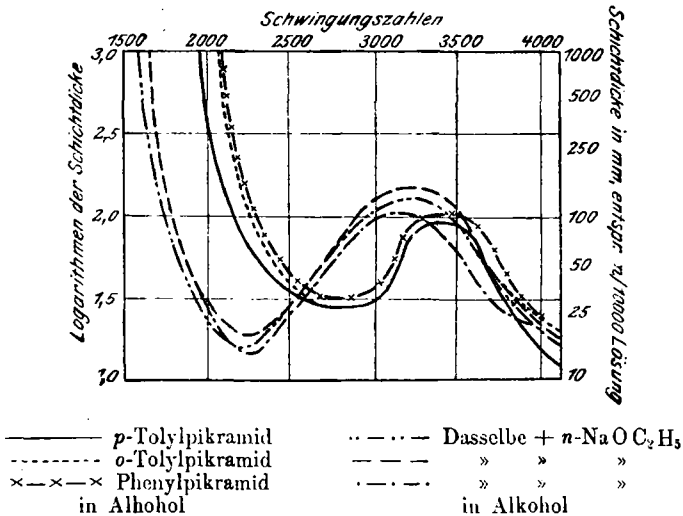
Die optische Untersuchung (s. Tafel I) bestätigt dies vollständig. Die gelben Lösungen, einschließlich der durch Ansäuern von tiefrot in gelb übergegangenen Alkohollösungen, absorbieren allgemein, enthalten also den wahren Nitrokörper; die roten Lösungen absorbieren stark selektiv, enthalten also, wenigstens ganz überwiegend, den chinoiden *aci*-Nitrokörper, da sich deren eigenartiges Spektrum von denen der Salze sehr wenig unterscheidet und nur noch die Anwesenheit geringer Mengen des echten Nitrokörpers anzeigt. Bemerkenswert ist, daß das Hexanitrohydrazobenzol ähnlich dem Hexanitrodiphenylamin,

aber im Unterschied zu den Trinitrodiphenylaminen (Arylpikramiden) keinen chinoiden Chromophor enthält. Dieser Unterschied beruht sicher darauf, daß die negative Nitrogruppe sich nur mit einer noch positiven Aminogruppe oder Anilidogruppe (in den Pikramiden) zum chinoiden, selektiv absorbierenden Chromophor zu verbinden vermag, aber nicht mehr mit einem Anilinrest, der durch drei Nitrogruppen selbst negativ geworden ist. Das freie Hexanitrohydrazobenzol entspricht also wirklich der nicht durch Nebenvalenzen modifizierten Strukturformel $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$. Das chinoide *aci*-Hexanitrohydrazobenzol wird natürlich ähnlich wie *aci*-Dinitroäthan, *aci*-Nitroform oder die Salze aus Polynitrobenzolen¹⁾ nicht nur einfach isomerisiert sein im Sinne der Formel $\text{HO}_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2:\text{NO}_2\text{H}$, sondern seinen Chromophor mit Hilfe von mindestens noch je einer zweiten Nitrogruppe erzeugen; etwa im Sinne folgender Formel für *aci*- oder *chromo*-Hexanitrohydrazobenzol:



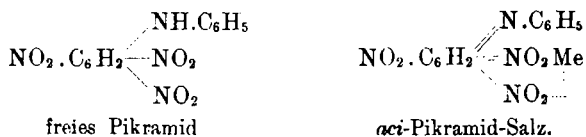
Die prinzipielle optische Verschiedenheit des nur allgemein absorbierenden gelborangen Hexanitrohydrazobenzols von seinen selektiv absorbierenden roten *aci*-Nitrolösungen veranlaßte noch einen kurzen Vergleich der Arylpikramide (Trinitrodiphenylamine) mit ihren tiefroten Alkalisalzen bzw. Alkalilösungen. Wie zu erwarten, ist die optische Veränderung nach Tafel II hier keine

Tafel II.

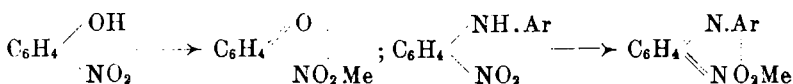


¹⁾ Diese Berichte 42, 2119 [1909].

prinzipielle, sondern nur eine graduelle; denn die bereits vorhandene selektive Absorption der Pikramide wird durch die Salzbildung nur intensiver und stärker nach dem Rot hin verschoben. Dies ist natürlich konstitutiv so zu erklären, daß hier nur an Stelle einer bereits vorhandenen chromophoren chinoiden Bindung (zwischen NO_2 und NH.R) eine neue chromophore chinoide Bindung (zwischen *aci*-Nitrogruppe und wahrer Nitrogruppe) entsteht:



Übrigens könnte der Chromophor der tiefroten Alkalisalze aus Nitranilinen auch unter Beteiligung des Aminorestes erzeugt werden. Dies muß sogar für die allerdings sehr unbeständigen, fast nur in Lösung bekannten, tiefroten Alkalisalze aus dem gelben Mononitrodiphenylamin¹⁾ angenommen werden. Diese Salze werden, ähnlich wie die der Nitrophenole, unter Bildung eines analogen Chromophors entstehen:



258. M. Nierenstein: Über die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyl-tannin und Triacetyl-gallussäure.

(Eingegangen am 25. Mai 1910.)

In der Absicht, die Acetylgruppen im Acetyltannin zu eliminieren und so eventuell zu einer reinen, womöglich inaktiven Digallussäure zu gelangen²⁾, ließ ich schon vor längerer Zeit Ammoniak in alkoholischer Lösung auf acetyliertes Tannin einwirken. Die so erhaltenen Reaktionsprodukte waren aber keinesfalls befriedigend, und ich³⁾ habe späterhin beim Carbäthoxylieren und Verseifen mit

¹⁾ O. N. Witt, diese Berichte **11**, 757 [1878].

²⁾ Die Wiedergewinnung der Gerbstoffe aus den Acetylderivaten beim Erhitzen in Aceton unter Druck stammt von Hlasiwetz (Wiener Akad. Ber. **55** [II], 7 [1867]). Körner (Deutsche Gerberzeitung **47**, 115 [1904]) und auch Nierenstein (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden [Abderhalden] II, 997 [1909]), die nach dieser Methode arbeiteten, haben sich gegen diese ausgesprochen.

³⁾ Diese Berichte **43**, 628 [1910].