

ein Teil der niedrig schmelzenden, leichter löslichen Form in dem dickflüssigen Öl enthalten, das beim Verdunsten des Äthers zurückbleibt. Naturgemäß bleibt bei der hohen Reaktionstemperatur das Ergebnis des vorliegenden Versuchs das gleiche, ob man nun die citronengelbe oder orangefarbene Modifikation des oben genannten Hydrazons mit Phenylcyanat zusammenbringt.

Bei einem Teil der vorliegenden Versuche hatte ich mich der Unterstützung der HHrn. Dr. H. Krapf und Dr. O. Limpach zu erfreuen, denen auch an dieser Stelle für ihre wertvolle Hilfe bestens gedankt sei.

### 13. A. Hantzsch und Kurt Voigt: Über konjugierte *aci*-Nitrokörper.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1911.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, wie die Umlagerung der Nitrogruppe in die *aci*-Nitrogruppe in den Absorptionsspektren der Nitro-Verbindungen zum Ausdruck kommt, um sodann aus diesen optischen Veränderungen auf die Konstitution von komplizierteren Nitro-Körpern und ihren Zustand in Lösung schließen zu können.

Das wesentlichste Ergebnis hierbei war der Nachweis einer neuen Art von Nitro-Verbindungen, die der Abhandlung den Titel gegeben haben.

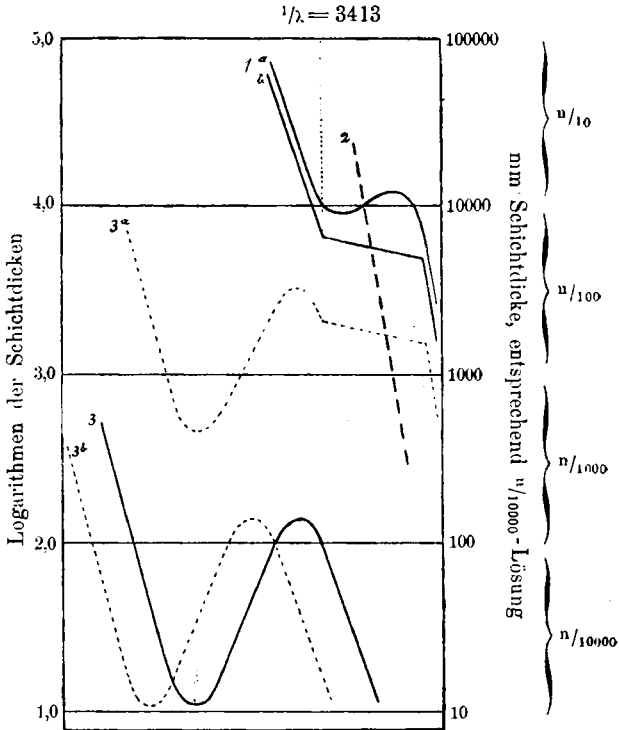
Objekte der Untersuchungen: Nitro-methan und Nitro-äthan, Nitro-acetaldoxim (Methazonsäure), Nitro-essigsäure, Dinitro-methan, Nitroform, Nitro-malonester, Phenyl-nitro-methan, Phenyl-cyan-nitro-methan, Nitro-cyan-acetamid (Fulminursäure) und die Nitro-barbitursäuren, sowie deren Salze und wenn möglich auch ihre Ester. Es sind also nur Körper untersucht worden, deren Nitrogruppe an Kohlenstoff gebunden ist, und zwar, zur Erzielung möglichst einfacher Bedingungen, hauptsächlich aliphatische Verbindungen.

Die Absorptionsverhältnisse der genannten Nitro-Körper erwiesen sich nun als sehr einfach und charakteristisch; sie lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen:

Die Nitrogruppe tritt in drei Formen auf, deren jede eine für sie charakteristische Absorptionskurve besitzt; letztere kann geradezu zum Nachweis der jeweiligen Form

in Nitro-Körpern dienen. Die Kurven sind auf Tafel I schematisch dargestellt.

Tafel I.



### Schematische Absorptionskurven der Nitrogruppe.

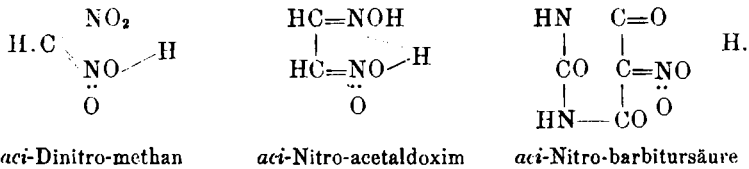
- 1 ——— Absorption der echten Nitrogruppe.  
 2 - - - - Absorption der »einfachen« aci-Nitrogruppe.  
 3 ——— Absorption der »konjugierten« aci-Nitrogruppe.  
 3 a n. b ····· Verschiebungen der Absorption 3.

1. Die echte Nitrogruppe absorbiert sehr schwach selektiv und erzeugt ein flaches Band (Kurve 1a) oder einen »Sprung« (verdecktes flaches Band, Kurve 1b) über etwa 600 Wellenlängen an der Grenze von  $n/10$  und  $n/100$ ; Band und Sprung beginnen konstant bei  $1/\lambda = 3413$ . Hierbei ist es gleichgültig, ob die Nitrogruppe der einzige negative Substituent im Molekül ist, oder ob noch andere negative Gruppen (in Verbindungen  $R.CH < \begin{smallmatrix} X \\ NO_2 \end{smallmatrix}$ , wobei  $X = NO_2, NOH, CO, COOH, COOC_2H_5, CONH_2, CN, C_6H_5$ ) vorhanden sind.

Die Einführung dieser Radikale verändert somit die Absorption fast nicht, wenn die Nitrogruppe dabei konstitutiv unverändert bleibt.

2. Die »einfache *aci*-Nitrogruppe,  $>C:NOOH$ , bisher nur in den Salzen der Mononitro-paraffine nachweisbar, charakterisiert sich durch allgemeine Absorption (Kurve 2) von annähernd gleich geringer Stärke wie diejenige der echten Nitrogruppe.

3. Zu diesen bereits bekannten Typen kommt nun als neu hinzu ein bisher von dem einfachen *aci*-Nitrotyp nicht genügend unterschiedener, aber optisch völlig von ihm abweichender Typus, der in den *aci*-Nitro-Verbindungen mit einem negativen Radikal X auftritt, nämlich die von uns als »konjugiert« bezeichnete *aci*-Nitrogruppe,  $R.C \begin{smallmatrix} \diagup X \\ \diagdown \end{smallmatrix} NOOH$ ; optisch charakterisiert durch sehr stark selektive Absorption, und zwar durch ein tiefes, erst in  $\frac{1}{100.0}$ -Lösungen auftretendes Band (Kurve 3). Die konjugierte *aci*-Nitrogruppe, die bereits von dem einen von uns in *aci*-Dinitrokörpern angenommen und von E. P. Hedley<sup>1)</sup> darin optisch nachgewiesen worden ist, tritt ganz allgemein und ausnahmslos bei solchen *aci*-Nitrokörpern auf, die direkt neben der *aci*-Nitrogruppe  $>C:NOOR$  noch ein negatives, ungesättigtes Radikal X ( $NO_2$ ,  $NOH$ ,  $CO$ ,  $COOH$ ,  $COO C_2H_5$ ,  $CONH_2$ ,  $CN$ ,  $C_6H_5$ ) enthalten, also z. B. bei:

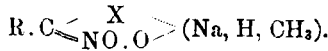


Soweit zu diesen echten Säuren isomere Pseudosäuren von der Form  $\begin{smallmatrix} X \\ R \end{smallmatrix} >CH.NO_2$  existieren, geben diese nach den vorherigen Ausführungen die Absorption der Kurven 1; also erst dann, wenn die Nitrogruppe eine Isomerisation zur *aci*-Form erfährt, tritt bei Anwesenheit solcher Radikale die fast tausendmal stärkere Absorption der Kurve 3 auf. Da nun die *aci*-Nitrogruppe an sich, als »einfache« *aci*-Nitrogruppe, eine schwach allgemeine Absorption zeigt, andererseits, wie oben festgestellt, die bloße Einführung negativer Radikale keinen nennenswerten optischen Effekt hervorbringt, so ist die Ursache für das Auftreten des tiefen Bandes, d. h. für den allen diesen

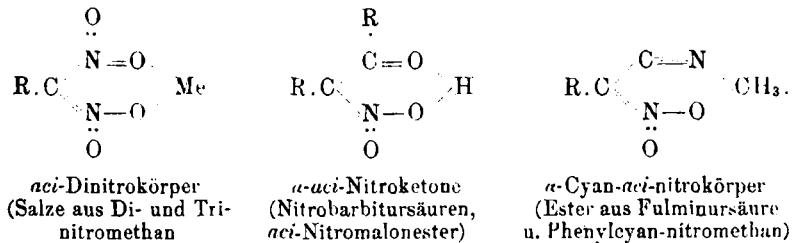
<sup>1)</sup> B. 41, 1195 [1908].

Verbindungen gemeinsamen Chromophor, notwendig in einer chemischen Beeinflussung der *aci*-Nitrogruppe durch das negative Radikal zu suchen.

Diese als »Konjugation« zu bezeichnende Beziehung der beiden Gruppen tritt bei Salzen und freien Nitronsäuren, aber auch bei Estern auf und ist daher mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Nebervalenzwirkung des Metalls bezw. Wasserstoffs oder Alkyls zurückzuführen, derart, daß diese bereits an Sauerstoff gebundenen positiven Gruppen sich noch durch Nebervalenzen mit dem negativen Atom der ungesättigten Gruppe X verbinden:



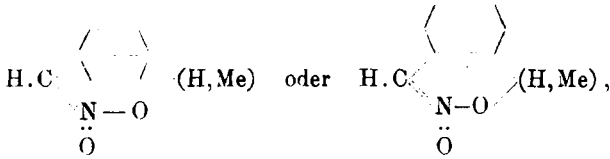
Überträgt man diese Formel auf spezielle Verbindungen (indem man für X die Gruppen NO<sub>2</sub>, NOH, CO u. s. f. einsetzt), so erhält man für sämtliche konjugierte *aci*-Nitro-Körper einen eigentümlich konstituierten Sechsring, der hiernach die Ursache der stark selektiven Absorption dieser Körperklasse ist, wie folgende Beispiele dartun:



Nach dieser Auffassung erklärt sich auch der geringe, oft kaum nachweisbare optische Effekt einer dritten ungesättigten Gruppe in derartigen *aci*-Nitro-Körpern. Wie der enorme Effekt der ersten negativen Gruppe eben auf der Bildung des chromophoren Sechsrings beruht, so kann eine weitere Gruppe höchstens noch schwach auxochrom wirken, aber die einmal vorhandene Absorption nicht erheblich verändern. *aci*-Nitroform absorbiert daher nicht wesentlich anders als *aci*-Dinitro-methan; *aci*-Nitro-barbitursäure und *aci*-Nitro-malonester mit je zwei Carbonylen absorbieren nicht wesentlich anders als *aci*-Nitro-essigsäure mit nur einem Carbonyl.

Bemerkenswert ist, daß auch das freie *aci*-Phenyl-nitromethan und seine Salze konjugierte *aci*-Nitro-Körper sind; man muß daher auch für den Benzolring, gleichwie für die anderen negativen Gruppen, eine Nebervalenz-Wirkung annehmen, die sich wohl auf eine bestimmte Stelle konzentriert, also nicht dem Benzolring als Ganzem zukommt.

Je nachdem man als solche die *para*- oder *ortho*-Stellung annimmt, erhalten diese Phenyl-nitromethan-Derivate die Formel:



in denen wieder der oben erwähnte Sechsring vorhanden ist<sup>1)</sup>.

Alle die vorgenannten, z. T. recht verschiedenen konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen sind optisch einander überaus ähnlich; somit ist sowohl der Molekülrest als auch die Natur des negativen Radikals nur von untergeordneter Bedeutung für die Bildung des charakteristischen Absorptionsbandes.

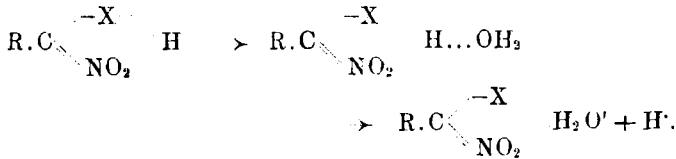
Es zeigte sich ferner, daß die Absorption der *aci*-Nitro-Körper durch Dissoziation nicht verändert wird, daß also die Ionen mit den nicht dissoziierten Formen identisch sind. Dies kann natürlich konstitutiv nur unter der Voraussetzung erklärt werden, daß bei der Dissoziation der typische Sechsring unverändert bleibt, und führt zu der Annahme, daß die Ioneubildung gemäß den Anschauungen von A. Werner<sup>2)</sup> in erster Linie eine Hydratisierung ist, die für die Säuren etwa folgendermaßen aufzufassen und zu veranschaulichen wäre: Der ionisierbare Wasserstoff der *aci*-Nitrogruppe lagert zuerst Wasser an

<sup>1)</sup> Nach einer soeben erschienenen Mitteilung von W. Steinkopf (J. pr. [2] 84, 687) wird die »von Hantzsch merkwürdiger Weise ohne ersichtlichen Grund verlassene Formel für *aci*-Phenylnitromethan  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \cdot \text{OH}$  den

Tatsachen, besonders dem Übergang in Hydroxamsäuren besser gerecht, als die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ . Der Hauptgrund, weshalb ich mich der letzteren angeschlossen habe, liegt in der Rückverwandlung der *aci*-Nitrokörper in echte Nitrokörper. Eine Verbindung, in der nach der ersteren Formel bereits eine beständige Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung vorhanden wäre, könnte sich meines Erachtens kaum spontan in den echten Nitrokörper  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  zurückisomerisieren. Übrigens läßt sich auch die Konjugation mit dieser Formel weit weniger gut darstellen. Nach meiner Ansicht besitzt dieselbe nur die Bedeutung eines nicht isolierbaren Zwischenzustandes bei der Umwandlung in Hydroxamsäuren.

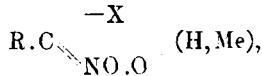
<sup>2)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 229.

und bildet ein »Hydroxonium«-Salz mit der Gruppe  $H...OH_2$ , von dem sich dann ein Wasserstoffatom als Ion abtrennt:

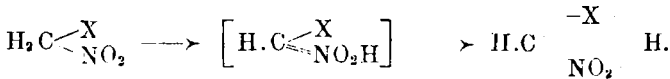


Ähnlich würde sich bei den Salzen das Metall erst hydratisieren und dann als Ion abtrennen.

Die optische Untersuchung hat weiterhin ergeben, daß niemals, wie wohl a priori denkbar gewesen wäre, einfache *aci*-Nitro-Körper mit einem ungesättigten Radikal, also von der Formel  $R.C \begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ NO.O \end{array} (H, Me)$  existieren. Die Konjugation, d. i. die Nebervalenzwirkung,



tritt also immer auf, sobald sie überhaupt möglich ist. Oder mit anderen Worten: Die sehr schwach selektiv absorbierenden echten Nitrokörper mit einer zweiten negativen Gruppe isomerieren sich als Pseudosäuren (durch Wasser oder Alkalien) niemals nur zur ersten Stufe der schwach allgemein absorbierenden einfachen *aci*-Nitro-Körper, sondern stets sofort zu der zweiten Stufe der häufig fast 1000-mal so stark und selektiv absorbierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körper, so daß in dem folgenden Umwandlungsschema das Mittelglied nicht existiert:



Konjugierte *aci*-Nitro-Körper sind weitaus beständiger als einfache; denn sie treten nicht nur in Salzen, wie diese, sondern auch bisweilen in Estern und freien Nitronsäuren auf; die Konjugation stabilisiert also wohl durch Herstellung des Sechsrings die Gruppe  $NOOH$ . Diese Beständigkeit geht so weit, daß viele konjugierte Nitronsäuren sich überhaupt nicht zu dem echten Nitrotyp isomerisieren können; die bisher bevorzugte Formulierung von freien Nitroverbindungen als echte Nitrokörper ist somit nicht nur unberechtigt, sondern bisweilen direkt unrichtig. Die Einflüsse, welche in einigen Fällen diese besondere Stabilität des konjugierten *aci*-Nitrotyps bewirken, ließen sich nicht ermitteln, da selbst nahe verwandte Verbindungen, wie Nitro-malonester und Nitro-cyan-acetamid,

sich in dieser Hinsicht verschieden verhalten; nur bezüglich der *aci*-Nitroester ergab sich, daß solche ausschließlich von Nitro-Verbindungen mit mindestens zwei weiteren negativen Radikalen existieren.

Die Natur der homogenen (festen oder flüssigen) Nitro-Körper konnte indirekt auf Grund folgender Tatsache ermittelt werden: Nitro-malonester ist zwar in dissoziierenden Medien partiell in der konjugierten *aci*-Form, in allen indifferenten Medien jedoch, wie auch in konzentrierter Schwefelsäure, als echter Nitro-Körper gelöst. Aber auch im homogenen, flüssigen Zustand ist er nach dem optischen Befunde ein echter Nitro-Körper. Da also durch indifferente Lösungsmittel die Konstitution einer Nitro-Verbindung gegenüber dem homogenen Zustand nicht verändert wird, so darf man schließen: Nitro-Körper haben in homogenem Zustand denselben Typus wie in indifferenten Medien. Wenn daher, wie später gezeigt werden wird, Fulminursäure und die Nitrobarbitursäuren in indifferenten Lösungsmitteln oder Schwefelsäure den konjugierten Typus darstellen, so sind sie demnach auch im homogenen Zustand als konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen aufzufassen.

Auf Grund der vorstehenden Darlegungen über die Konstitution im homogenen Zustande ergab sich nun, daß die homogene freie Nitro-Verbindung vorkommen kann:

a) nur als echter Nitrotyp; Nitrotyp: stabil; *aci* Typ: fehlt. Wasser bildet daraus die einfache oder konjugierte *aci*-Form

α) optisch nachweisbar überhaupt nicht (Mononitro-paraffine<sup>1)</sup>),

β) merklich, aber auch bei sehr starker Verdünnung ( $v = 10000$ ) nur partiell (Nitro-acetaldoxim),

γ) bei sehr starker Verdünnung praktisch vollständig (Dinitro-methan, Nitroform, Nitro-malonester);

b) sowohl als echter Nitrotyp, wie auch als konjugierter *aci*-Nitrotyp; Nitrotyp: stabil; *aci*-Typ: labil (Phenyl-nitromethan);

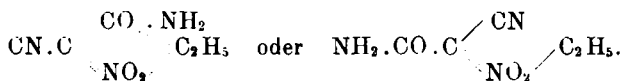
c) nur als konjugierter *aci*-Nitrotyp; Nitrotyp: fehlt; *aci*-Typ: stabil (Nitro-barbitursäuren, Fulminursäure = Nitro-cyan-acetamid).

Die Übereinstimmung der optischen und chemischen Resultate betreffs der Konstitution gewisser Nitro-Körper geht aus folgenden Beispielen hervor, die natürlich zugleich als Stützen für die Zuverlässigkeit der Absorptions-Methode gelten können:

<sup>1)</sup> Daß trotzdem etwas *aci*-Form, allerdings in äußerst geringer Menge, vorhanden ist, haben H. Ley und A. Hantzsch durch Leitfähigkeit nachgewiesen (B. 39, 3151 [1906]).

1. Phenyl-nitro-methan wird bekanntlich aus seinen Salzen als labiler *aci*-Nitro-Körper gefällt und verwandelt sich, auch in Lösung zufolge der bis fast auf Null sinkenden Leitfähigkeit<sup>1)</sup>, allmählich in den stabilen echten Nitro-Körper. Diese Erscheinung wird auch durch die Absorptionskurve und ihre allmählichen Veränderungen unter den genannten Bedingungen auf Tafel X sehr deutlich zum Ausdruck gebracht.

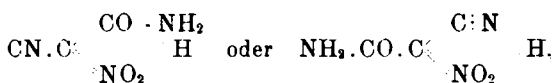
2. Der eine Ester der Fulminursäure (Nitro-cyan-acetamid) wurde von Nef durch seine Spaltung in Aldehyd und Desoxy-fulminursäure,  $H_2N.CO.C(NO_2).CN$ , als *aci*-Nitroester,  $NH_2.CO.C(:NOOC_2H_5).CN$ , erwiesen. In der Tat gibt dieser Ester auch nach Tafel XII das zu erwartende Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe, ist also im Sinne einer der beiden folgenden Nebervalenzformeln konstituiert:



3. Andererseits ist der Ester aus Nitroform-silber und Jodmethyl schon von Hantzsch und Rinekenberger<sup>2)</sup> als Trinitro-äthan,  $CH_2.C(NO_2)_3$ , folglich als echter C-Ester erkannt worden; im Einklang damit ist seine Absorptionskurve (Tafel VIII) identisch mit Kurve 1b der Tafel I.

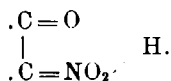
Aber auch umgekehrt ließ sich bisweilen die noch unsichere Konstitution von Nitro-Körpern durch die Absorptionsmethode bestimmen.

1. Die freie Fulminursäure zeigt in den verschiedensten Medien stets das Band der konjugierten *aci*-Nitro-Körper und besitzt somit unter allen Bedingungen eine der beiden Formeln:



enthält also keine echte Nitrogruppe.

2. Für die Nitro-barbitursäuren gilt ganz dasselbe; auch sie sind unter keinen Bedingungen echte Nitro-Körper, sondern stets konjugierte *aci*-Nitro-ketone mit der Gruppe



3. Quecksilber-nitroform absorbiert zwar in Wasser wie das Kaliumsalz, d. i. als konjugierter *aci*-Nitro-Körper, dagegen in

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und A. Veit, B. 32, 621 [1899].

<sup>2)</sup> B. 32, 628 [1899].

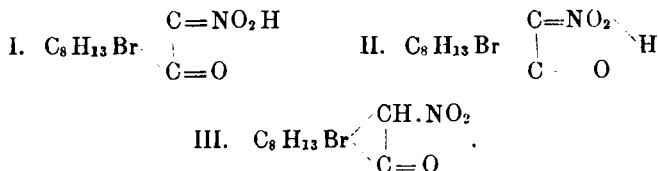


Chloroform-Lösung, ähnlich dem Nitroform, wie ein echter Nitro-Körper (Tafel VIII); dadurch wird die Ansicht von H. Ley<sup>1)</sup> bestätigt, daß Quecksilber-nitroform kein eigentliches Salz, sondern eine metallorganische Verbindung der Formel  $\text{Hg.C}(\text{NO}_2)_2$  ist, die, wie Nitroform selbst, erst durch Wasser isomerisiert wird.

4. Brom-nitro-malonester ist zufolge seiner Absorptionskurve (Tafel IX) ein echter Nitro-Körper,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}(\text{NO}_2)$ , so daß die ihm wegen seines Verhaltens gegen Alkalien von Willstätter<sup>2)</sup> erteilte Formel eines Bromoxyl-Derivates der *aci*-Reihe,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C:NOOBr}$ , nicht aufrecht zu erhalten ist.

5. Ebenso ist der durch Methylierung der Dimethyl-nitrobarbitursäure erhaltene Ester nicht, wie seine Entdecker Hantzsch und Salway<sup>3)</sup> wegen gewisser Analogien seiner Zersetzungsprodukte mit denen des Nefschens Fulminursäureesters glaubten, ein *aci*-Nitroester mit der Gruppe  $\text{CO.C}(:\text{NOOCH}_3).\text{CO}$ ., sondern nach seiner Absorptionskurve auf Tafel XIII ein echter Nitro-Körper mit der Gruppe  $\text{CO.C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2).\text{CO}$ .

6. Der sogenannte  $\pi$ -Brom-nitro-campher soll nach Lowry und Desch<sup>4)</sup> auf Grund seines magnetischen Drehungsvermögens ein *aci*-Nitro-Körper (Formel I) sein und sich in Lösung weitgehend zur Pseudosäure (III) isomerisieren:



Die nicht existenzfähige einfache *aci*-Nitro-Gruppe (I) müßte sich jedoch sofort in die konjugierte *aci*-Nitro-Gruppe (II) umlagern und als solche, selbst nach teilweiser Isomerisation zur Pseudosäure (III), noch stark selektiv absorbieren. Tatsächlich absorbieren aber nach den Messungen genannter Autoren die Lösungen des  $\pi$ -Brom-nitro-camphers (in Alkohol oder Äthylendichlorid) sehr schwach (Kurve 1a der Tafel I) und enthalten daher nur den echten Nitro-Körper (III)<sup>5)</sup>.

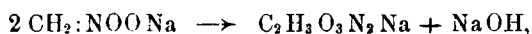
<sup>1)</sup> B. **32**, 1357 [1899]; **38**, 973 [1905].      <sup>2)</sup> B. **37**, 1775 [1904].

<sup>3)</sup> A. Hantzsch, B. **40**, 1526 [1907].

<sup>4)</sup> Soc. **95**, 807 [1909].

<sup>5)</sup> Die alkoholische Lösung absorbiert im Wellengebiet des Bandes der Salzlösung (Kurve 3) etwas stärker als die in Äthylendichlorid, was wohl auf einen geringen Wassergehalt der ersteren zurückzuführen sein wird.

7. Nitro-methan-natrium ist zufolge seiner Absorption in reinem Zustande überhaupt nicht zu erhalten. Seine Lösung zersetzt sich spontan und kondensiert sich entgegen anderen Angaben überwiegend zu Methazonsäure (Nitro-acetaldoxim):



wie die Veränderung der Absorptionskurve zeigt.

Die Absorptionsmessung kann also insbesondere auch bei Auffindung von Zersetzungsprodukten gute Dienste leisten und, wie im vorliegenden Falle, mitunter eine umständlichere chemische Untersuchung ersetzen.

### Veränderungen der Absorptionsspektren von Nitro-Körpern und ihre Ursachen.

Die im allgemeinen Teil schematisierten Absorptionskurven der drei Gruppen von Nitro-Körpern werden natürlich bei den einzelnen Verbindungen durch die mit der Nitrogruppe verbundenen und an sich schwach absorbierenden Molekülreste und durch die verschiedenen Lösungsmittel etwas beeinflusst.

a) Die optischen Einflüsse des Molekülrestes treten bei den sehr stark absorbierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körpern ganz zurück. So bleibt die breite Form und die Lage des ihnen eigentümlichen Bandes (für  $\%_{10.000}$ -Lösungen Minimum bei ca. 12.6 mm, Maximum bei ca. 160 mm Schichtdicke) sogar bei aromatischen Derivaten (Phenyl-nitromethan, Nitro-phenol) unverändert. Dagegen machen sich diese sekundären Beeinflussungen, wie zu erwarten, stärker bemerkbar bei den sehr schwach absorbierenden echten Nitro-Körpern, die nur in relativ konzentrierten ( $\%_{10}$ - und  $\%_{100}$ -) Lösungen selektiv absorbieren. Das flache Band der Mononitroparaffine kommt durch Einführung mehrerer Nitrogruppen oder negativer Radikale etwas (wenn auch nur wenig) tiefer zu liegen und wird bei stärkerer Absorption des Molekülrestes zuerst in einen Sprung und weiterhin sogar unter Umständen in eine allgemeine Absorption verwandelt. Letzteres zeigt sich z. B. am Nitro-isobornsteinsäureester und an der Methyl-Verbindung der Dimethyl-nitro-barbitursäure (Tafeln IX und XIII), die beide echte Nitro-Körper sind.

### b) Die optischen Einflüsse der verschiedenen Lösungsmittel.

Wenn sich die chemische Konstitution des gelösten Stoffes durch die Lösungsmittel nicht verändern kann (wie z. B. bei den zwei soeben genannten Verbindungen), dann sind die Absorptionskurven

eines solchen Nitrokörpers in verschiedenen Medien einander außerordentlich ähnlich, oft sogar praktisch identisch. So absorbiert z. B. auch das durch Leichtlöslichkeit in Essigester bemerkenswerte Kaliumsalz des Tribrom-3.5-dinitro-phenols<sup>1)</sup> nach den hier nicht wiedergegebenen photographischen Aufnahmen von Dr. J. Lifschitz in Wasser, Alkohol und Essigester nur sehr wenig verschieden. Besitzt das Medium eine Eigenabsorption, so macht sich deren Einfluß auf die Absorption des gelösten Stoffes nicht erst bei denjenigen Wellenlängen bemerkbar, wo das reine Lösungsmittel für sich absorbiert, sondern sie verstärkt die Absorption der Substanz bereits im Bereich der benachbarten größeren Wellen, indem sie die Kurve etwas, jedoch nur unbedeutend, nach Rot verschiebt.

Dagegen ist die Natur des Lösungsmittels von beträchtlichem Einfluß auf die Absorption bei leicht isomerisierbaren, also chemisch veränderlichen Nitrokörpern, indem die verschiedenen Medien hier das Konzentrationsgleichgewicht der isomeren Formen in ganz verschiedener Weise beeinflussen.

Nächst den in allen Fällen total isomerisierenden Alkali-Lösungen ist das Wasser das einzige neutrale Medium, das gewisse echte Nitro-Körper bei genügender Verdünnung praktisch vollständig in konjugierte *aci*-Nitro-Körper verwandeln kann (Di- und Trinitro-methan, Nitro-malonester bei  $\nu = 10\,000$ ). Schon sehr viel schwächer wirkt in diesem Sinne der Methylalkohol, und praktisch kaum oder überhaupt nicht mehr nachweisbar reiner Äthylalkohol, Äther, Chloroform und konzentrierte Schwefelsäure. Hingegen genügt in indifferenten Medien für manche Nitro-Körper selbst ein sehr geringer Gehalt an Wasser, um sie partiell zu konjugierten *aci*-Nitro-Körpern zu isomeri-

<sup>1)</sup> Die bekannten gelben und roten chromoisomeren Formen des Kaliumsalzes aus Tribrom-3.5-dinitro-phenol sollen sich nach N. Rosanoff (B. 40, 330, 341 [1907]) dadurch von allen anderen Chromoisomeren unterscheiden, daß ihre Lösungen in Alkohol anfangs verschiedenfarbig sein und erst nach kurzer Zeit gleichfarbig werden sollen. Diese Angabe ist indes, wie Hr. Dr. H. Gorke schon vor längerer Zeit gefunden und Hr. Dr. J. Lifschitz neuerdings bestätigt hat, unrichtig. Beide Lösungen sind sofort optisch identisch. Vielleicht ist der Irrtum Rosanoffs dadurch veranlaßt worden, daß er einen durch metallisches Calcium entwässerten Alkohol verwendete, der hierbei aber leicht wechselnde Mengen anderer Verunreinigungen aufnimmt. Jedenfalls besteht also die einzige Ausnahme von der Regel nicht mehr, daß Chromoisomere mit unmeßbarer Geschwindigkeit in Lösung optisch identisch werden. Übrigens sei noch bemerkt, daß das bisher schwer zu isolierende gelbe Salz leicht durch rasches Verdampfen der Essigester-Lösung erhalten wird, und daß das reine Tribrom-3.5-dinitro-phenol nicht nach Rosanoff bei 185°, sondern entsprechend den früheren Angaben bei 194—195° schmilzt.

sieren. So beim Nitro-malonester, der in ganz absolutem Alkohol nur als echter Nitro-Körper gelöst ist, aber schon in käuflichem absoluten Alkohol merkliche Mengen des konjugierten *aci*-Typus enthält. Von Verdünnung zu Verdünnung verschiebt sich dann das Gleichgewicht noch mehr zu dessen Gunsten. Die dadurch bedingte Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes verschwindet also bei Anwendung völlig wasserfreien Alkohols. Auch Äther ist, weil er leicht Wasser anzieht, kein geeignetes Lösungsmittel für leicht isomerisierbare Nitro-Körper; ebenso sind Chloroform und Eisessig wegen ihrer beträchtlichen Eigenabsorption nur in beschränktem Maße verwendbar. Das beste Mittel, um den echten Nitrotypus zu konservieren oder herzustellen, ist jedoch konzentrierte Schwefelsäure.

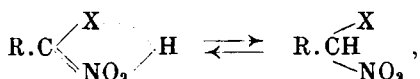
Sie besitzt keine störende Eigenabsorption und nimmt etwa beigemengtem Wasser jeden Einfluß auf das Gleichgewicht. Auch sind die echten Nitro-Körper darin bei gewöhnlicher Temperatur erstaunlich beständig; sogar Nitro-methan läßt sich darin unverändert photographieren, obwohl dessen Salze bekanntlich momentan von Säuren zersetzt werden. Die völlige Intaktheit von Nitrokörpern in schwefelsaurer Lösung läßt sich häufig dadurch nachweisen, daß, wenn man die  $\frac{1}{100}$ -Lösung mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht hat, die Kurve des Salzes mit absoluter Genauigkeit zum Vorschein kommt. Auch braucht man in vielen Fällen die freie Nitro-Verbindung nicht zu isolieren, sondern einfach die betreffenden Salze in Schwefelsäure lösen, die zu dem Zwecke meist mit  $\frac{1}{2}$ —1 Volumteil Wasser verdünnt werden kann. Denn solche Lösungen lieferten gleiche Absorptionskurven wie die in absoluter Säure und erbrachten so den Beweis, daß auch bei den stärkst sauren Nitro-Körpern, z. B. dem Nitroform, bereits in derart verdünnter Schwefelsäure der Endzustand in der Verschiebung des Gleichgewichts erreicht, d. h. praktisch nur echter Nitro-Körper vorhanden ist.

Aber auch umgekehrt vermag konzentrierte Schwefelsäure die absolute Stabilität gewisser konjugierter *aci*-Nitro-Körper, also deren Unfähigkeit anzuzeigen, in Form echter Nitro-Körper aufzutreten. Dies gilt z. B. für die Nitro-barbitursäuren und die Fulminursäure, deren typisches *aci*-Nitro-Band in Schwefelsäure ebenso wie in Wasser oder Alkali erhalten bleibt. Man ersieht hieraus, daß im Gegensatz zu der bisherigen Ansicht der konjugierte *aci*-Nitrotypus sogar den stabileren Zustand darstellt als der echte Nitrotypus; denn es gibt keinen isomerisierbaren echten Nitro-Körper, der nicht auch (wenigstens in Alkalilösung) in der *aci*-Form auftreten könnte; es gibt aber konjugierte *aci*-Nitro-Körper, die niemals, auch nicht in Schwefelsäure, zu den echten Nitro-Körpern isomerisiert werden.

c) Verschiebung der Absorption konjugierter *aci*-Nitro-Körper als Folge chemischer Veränderungen.

Wie bereits in der schematischen Tafel I angezeigt ist, kann sich das tiefe Band der konjugierten *aci*-Nitro-Gruppe entweder vertikal (nach oben) oder horizontal (nach dem Rot zu) verschieben. Ersteres bedeutet eine Veränderung der Intensität (Quantität), letzteres eine Veränderung der Qualität der Absorption. Beide Erscheinungen werden durch ganz verschiedene chemische Änderungen der gelösten Nitro-Körper hervorgerufen. Wir betrachten zuerst den einfacheren Fall.

1. Die Vertikalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes aus seiner normalen Lage nach oben (Tafel I, Kurve 3a), d. h. sein Auftreten bei größeren Schichtdicken, ist bedingt durch Gleichgewichtsänderungen zwischen konjugiertem *aci*-Nitro-Körper (echter Säure) und echtem Nitro-Körper (Pseudosäure):



und bedeutet natürlich, daß in dem Gleichgewicht die Konzentration des sehr stark absorbierenden *aci*-Nitro-Körpers zugunsten des sehr schwach absorbierenden echten Nitro-Körpers abgenommen hat. Man kann sogar aus der Lage des verschobenen Bandes die Mengenverhältnisse der beiden Formen annähernd schätzen. Die Verhältnisse lassen sich am besten am Beispiel des Dinitro-methans näher verfolgen, weil hier das tiefe Band der konjugierten *aci*-Form und der flache Sprung des echten Nitro-Körpers in der horizontalen Richtung so weit auseinander liegen, daß auch bei gleichzeitigem Auftreten beider Formen jede Absorption in ihrer charakteristischen Gestalt zu erkennen ist.

Bei  $n_{10000}$  sind die Kurven für die wäßrigen Lösungen des freien Dinitro-methans und seiner Salze identisch (Tafel VII, Kurve 2). Dies bedeutet natürlich, daß gleich den Salzen auch der freie Nitro-Körper vollständig in der konjugierten *aci*-Form vorliegt, daß das Gleichgewicht also total nach deren Seite verschoben ist. Während das Kaliumsalz bei dieser Verdünnung vollständig ionisiert ist, berechnet sich für die Säure aus der Affinitätskonstante  $k = 0.000268^1$ ) der dissoziierte Teil bei  $25^\circ$  zu rund 75 %. Der vierte Teil aller Säuremoleküle ist also noch im ungespaltenen Zustand vorhanden. Da nun Säure- und Salzlösung gleiche Absorption zeigen, so übt die

<sup>1)</sup> A. Hantzsch und A. Veit, B. 32, 626 [1899].

Ionisation auch hier keinen wesentlichen Einfluß auf diese aus. Dies wird auch durch das Verhalten der Fulminursäure (siehe Tafel XII) bestätigt, wonach sogar die in Äther völlig undissoziierte Säure optisch so gut wie identisch mit dem völlig dissoziierten Salz ist. Aber schon bei  $1/1000$  hat sich die Absorption des Dinitro-methans (Kurve a) gegenüber der einer  $1/10000$ -Lösung und des Salzes (Kurve 2) nach oben verschoben. Dadurch wird angezeigt, daß in der konzentrierteren Lösung ein Teil des Dinitro-methans als schwach absorbierende Pseudosäure  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$  vorliegt, so daß die Gesamtabsorption nicht mehr den vollen Betrag der reinen *aci*-Form erreicht. Die Schichtdicken 10, 8 . . . einer  $1/1000$ -Lösung absorbieren also geringer als die Schichtdicken 100, 80 . . . einer  $1/10000$ -Lösung; ein dadurch bedingtes Ineinanderschieben der Bänder ist das Merkmal für die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes. Versetzt man nun gar die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt, je nach dem Grade des Ansäuerns, eine gewaltige Rückverwandlung der *aci*-Form zur Pseudosäure, wie die mit b—d bezeichneten Kurven erkennen lassen. In konzentrierter Schwefelsäure endlich ist, wie auch in Äther und Chloroform, praktisch nur die Pseudosäure enthalten (Kurve 1).

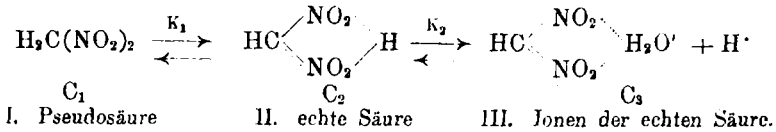
Es ist selbstverständlich, daß die Tiefe oder Persistenz des Bandes (der Abstand von Maximum und Minimum in senkrechter Richtung) bei der Verschiebung nach oben abnehmen muß, wenn sich die Absorption des mit der konjugierten *aci*-Form im Gleichgewicht befindlichen echten Nitro-Körpers teilweise darüberlagert. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß eine ähnliche kombinierte Absorptionskurve der echten Nitro-Form und der konjugierten *aci*-Form künstlich, d. h. durch Mischung eines echten Nitro-Körpers und eines konjugierten *aci*-Nitro-Körpers in Lösung erhalten werden kann, indem man z. B. eine gemeinsame alkoholische Lösung von Dimethyl-nitro-barbitursäure (konjugierte *aci*-Form) und Nitro-malonester (echte Nitro-Form) in geeigneten Konzentrationen photographiert.

In Hinsicht auf zwei kürzlich erschienene Arbeiten über das colorimetrische Verdünnungsgesetz<sup>1)</sup> sei hier auf die Ursache der bereits im allgemeinen von H. Ley<sup>2)</sup> erörterten Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes am Beispiel wäßriger Dinitro-methan-Lösungen etwas näher eingegangen. Unter der berechtigten Annahme, daß die Konzentration etwa vorhandener Ionen der Pseudosäure äußerst

<sup>1)</sup> J. Piccard, A. 381, 347 [1911] und A. Hantzsch, A. 384, 135 [1911].

<sup>2)</sup> H. Ley, Farbe und Konstitution organischer Verbindungen. Leipzig 1911. S. 61.

gering und zu vernachlässigen ist, hat man in einer solchen Lösung folgendes Gleichgewicht<sup>1)</sup>:



Die Konzentrationen der drei Formen seien  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$ . Während das Konzentrationsverhältnis der Formen I und II, wenn sie für sich allein im Gleichgewicht existieren könnten, von der Verdünnung unabhängig sein würde, wie aus der Umlagerungskonstante  $K_1 = \frac{C_2}{C_1}$

ohne weiteres hervorgeht, ergibt sich für das Gleichgewicht der Formen II und III eine in der Dissoziation begründete Abhängigkeit von der Konzentration, wie in der Gleichung der Dissoziationskonstanten:

$$K_2 = \frac{C_3^2}{C_2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$$

durch den Faktor  $v$  zum Ausdruck kommt.

Nichtsdestoweniger könnte dann, wenn beide Formen nur für sich allein im Gleichgewicht existieren würden, das Beersche Gesetz nicht ungültig sein, weil der dissoziierte und undissoziierte Teil praktisch gleichfarbig sind. Erst durch Vereinigung der Gleichgewichte I—II und II—III zu dem oben formulierten Doppel-Gleichgewicht verliert das Beersche Gesetz seine Gültigkeit, insofern die Verschiebung des (für die Farbe gleichgültigen) Dissoziationsgleichgewichts rückwirkend das Gleichgewicht I—II zwischen der schwach absorbierenden Pseudosäure und der stark selektiv absorbierenden echten Säure zugunsten der letzteren, also der größeren Farbigkeit, verschiebt. Das Band der  $\frac{1}{10000}$  wäßrigen Lösung von Dinitro-methan liegt dementsprechend tiefer als das einer  $\frac{1}{1000}$ -Lösung von zehnmal kleinerer Schichtendicke.

Auch die Beziehungen zwischen Isomerisation und Dissoziation werden durch die oben angeführten Gleichgewichte veranschaulicht. Im allgemeinen wird der isomerisierte Anteil einer Pseudosäure dem ionisierten Anteil der echten Säure nicht gleich, sondern größer sein; oder mit anderen Worten: Die Isomerisation wird als der primäre Vorgang weitgehender erfolgen und eher vollständig sein, als die Ionisation. Dies ist in der Tat beim Dinitro-methan der Fall, da dessen  $\frac{1}{10000}$ -Lösung praktisch völlig zur konjugierten *aci*-Form isomerisiert, aber nur zu rund  $\frac{3}{4}$  ionisiert ist. Nur in gewissen Grenzfällen, wie z. B. für Violursäure-Lösungen, scheint das Verbindungsglied, die undissoziierte echte Säure, praktisch aus dem Gleich-

<sup>1)</sup> H. Loy und A. Hantzsch, B. 39, 3151 [1906].

gewicht herauszufallen, da nach J. Wagner<sup>1)</sup> der farbige Anteil der Violursäure gleich groß ist wie der ionisierte Anteil.

2. Die Horizontalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes (Tafel I, Kurve 3b) bedeutet eine Veränderung der Qualität der Absorption und hängt aufs engste zusammen mit der von A. Hantzsch und A. Salway<sup>2)</sup> entdeckten

Chromoisomerie von Salzen gewisser *aci*-Nitro-Körper, die sich am besten an den Nitro-barbitursäuren und ihren Salzen entwickeln läßt. Nitro-barbitursäure und Dimethyl-nitro-barbitursäure sind farblos und werden auch von indifferenten Medien und Schwefelsäure farblos, dagegen von ionisierenden Medien (Alkohol und Wasser) gelb gelöst, bilden also gelbe Alkoholate, Hydrate und Ionen. Die schon hiermit angedeutete Existenz einer farblosen und einer gelben Reihe tritt in den Salzen farbloser Kationen noch deutlicher hervor. Sie sind teils farblos, wie alle Salze der Nitro-barbitursäure und das Silber- und Ammonium-Salz der Dimethyl-nitro-barbitursäure, teils gelb, wie sämtliche übrigen Salze der letzteren. Zuzufolge der optischen Untersuchung zeigen alle, auch die farblosen Lösungen und sogar die der Säuren in konzentrierter Schwefelsäure, das typische Band der konjugierten *aci*-Nitro-Körper. Die Säuren treten also in Lösung unter keinen Umständen (auch nach den obigen Darlegungen nicht im festen Zustand) als echte Nitro-Körper auf. Sie sind aber auch in den farblosen Lösungen ebensowenig wie die farblosen Salze einfache *aci*-Nitro-Körper mit der Gruppe  $\text{CO.C}(\text{:NOOMe})\text{.CO}$ , als welche sie schwach allgemein absorbieren sollten, sondern stets konjugierte *aci*-Formen mit der Gruppe  $\text{CO.C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} (\text{H, Me})$ .

Die Unterschiede zwischen der farblosen und der gelben Reihe können also nicht, wie der eine von uns (Hantzsch) früher glaubte, darauf beruhen, daß die Konjugation in den farblosen Salzen noch nicht, sondern erst in den gelben Formen auftreten solle<sup>3)</sup>. Vielmehr

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 12, 314 [1893].

<sup>2)</sup> B. 40, 1523 [1907].

<sup>3)</sup> Dieses Beispiel zeigt wohl besonders deutlich, daß man aus der bloßen An- oder Abwesenheit der (sichtbaren) Farbe ohne Berücksichtigung der auch das Ultraviolett umfassenden Gesamtabsorption keine Schlüsse auf Konstitutionsänderung ziehen darf. Denn einige Salze der Dimethyl-nitro-barbitursäure sind farblos wie Nitro-methannatrium, andere Salze und die Ionen sind gelb. Und doch gehören nicht, wie bisher angenommen, konstitutiv die beiden farblosen Formen gegenüber den gelben zusammen, sondern vielmehr die farblosen und gelben Salze und Ionen der Dimethyl-nitro-barbitursäure als konjugierte *aci* Nitro-Körper gegenüber dem farblosen nicht konjugierten *aci*-Nitro-methan-Salz, wie die Tafeln XIII, XIV und IV beweisen.



ist in beiden Reihen die banderzeugende Atomgruppierung bereits vorhanden, und die gelben Nitro-barbitursäure-Lösungen unterscheiden sich von den farblosen nur durch die Horizontalverschiebung der Absorptionsbänder, bei der aber der Charakter der Absorption völlig erhalten bleibt. Wir haben also dieselben beiden optisch verschiedenen Typen in Lösung, die in Form der farblosen und gelben Reihe im festen Zustande existieren. Die Chromoisomerie dieser »Isonitro-ketone« wird bei der großen, optischen Ähnlichkeit beider Reihen wohl kaum anders als durch Valenz-isomerie zu erklären sein, wie sie A. Hantzsch<sup>1)</sup> auf Grund ähnlicher Verschiebungen der Absorptionskurven bei den Lösungen polychromer Salze aus Isonitroso-ketonen angenommen hat. Solche Valenzisomere unterscheiden sich danach nur durch Verschiebung der Haupt- und Nebervalenzen, d. i. durch »Allodesmie«. Zu den bisher betrachteten konjugierten *aci*-Nitroketon-Salzen (I) gesellen sich also die valenzisomeren, konjugierten Nitroenol-Salze (II):



Welche Formel den farblosen Salzen und Säuren und welche den gelben Salzen und Ionen zukommt, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Die Horizontalverschiebung des konjugierten *aci*-Nitro-Bandes ist nicht etwa auf die Nitro-barbitursäuren beschränkt, sondern tritt ähnlich auch bei den stets farblosen Lösungen von Fulminursäure (Nitrocyan-acetamid) und Phenyl-cyan-nitro-methan auf und ist natürlich hier gleichfalls durch Valenzisomerie zu erklären. Nur weil in den letzteren Fällen die Verschiebung nicht bis ins sichtbare Spektralgebiet hinübergreift, bleiben hier auch die stärker absorbierenden Formen noch farblos.

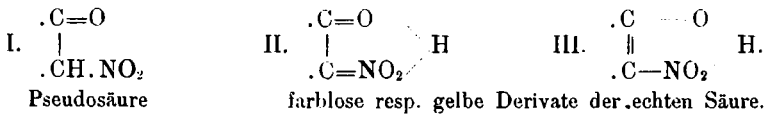
Derartige Valenzisomere sind dagegen nicht möglich bei Gleichheit der beiden in Konjugation tretenden Gruppen, also z. B. nicht bei Derivaten des Di- und Trinitro-methans,  $R.C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} Me$ . Tatsächlich ist auch die typische Horizontalverschiebung des Bandes bei keiner einzigen dieser Lösungen beobachtet worden, wodurch die Richtigkeit der obigen Betrachtungen wesentlich gestützt wird.

Von den soeben besprochenen Verschiebungen der Absorption — entweder vertikal oder horizontal — ist gewöhnlich nur eine für jeden

<sup>1)</sup> B. 43, 82 [1910].

Nitro-Körper eigentümlich, während die andere dann fehlt. Welche Verschiebung vorliegt, erkennt man meist beim Ansäuern der Salzlösung. Rückt die Kurve dabei nach oben, so fehlt die valenzisomere *aci*-Nitro-Verbindung; verschiebt sie sich nach rechts, so fehlt die strukturisomere echte Nitro-Verbindung (Pseudosäure).

Nicht immer jedoch sind die Verhältnisse so einfach. Vom Nitromalonester z. B. existieren sowohl die Pseudosäure, als auch zwei valenzisomere *aci*-Formen, und zwar die letzteren in den farblosen Salzen und den gelben Hydraten und Ionen, so daß hier Struktur- und Valenz-isomerie in Sinne folgender Formeln anzunehmen ist:



Wenn trotzdem in den Kurven (Tafel IX) die dem Gleichgewicht der Formen II und III entsprechende Horizontalverschiebung nicht zu beobachten ist, so liegt das daran, daß die farblosen Salze nicht ohne gleichzeitige Hydratisierung in Lösung gebracht werden können, daß der farblose Typus in wäßriger Lösung also nicht erhalten bleibt.

### Der Einfluß der Temperatur

sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Daß die gelben Lösungen von Nitro-Verbindungen mit wachsender Temperatur ihre Farbe vertiefen, ist schon lange bekannt<sup>1)</sup> und dem bloßen Auge wahrnehmbar; die Erscheinung hängt mit der Verschiebung des Gleichgewichts Pseudosäure  $\rightleftharpoons$  echte Säure zusammen. Bei chemisch unveränderlichen Nitro-Körpern dagegen, z. B. dem Fulminursäureester, Schmp. 155°, ist der bathochrome Einfluß der Temperaturerhöhung äußerst gering. Die bei Zimmertemperatur und bei 64° aufgenommenen Kurven differieren im Maximum nur um etwa 30 Wellenlängen, so daß die Verschiedenheit fast noch innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt.

### Nitro-phenole als konjugierte *aci*-Nitro-Körper.

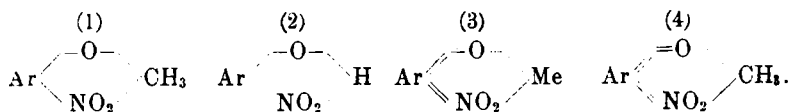
*p*-Nitro-phenol (Tafel XV) soll nach Baly<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern seine starke Selektivabsorption im wesentlichen dem Benzolkern verdanken. Die im Nitro-benzol durch die Nitrogruppe aufgehobene Selektivabsorption des Benzols soll durch positive Gruppen, wie durch das Hydroxyl im Nitro-phenol, verstärkt wieder hergestellt

<sup>1)</sup> A. Hautzsch, B. 32, 585 [1899].

<sup>2)</sup> Soc. 97, 571 [1910].

werden. Diese Ansicht ist indeß nicht haltbar. *p*-Nitro-phenol gibt nämlich nach Baly in Wasser und indifferenten Medien ein tiefes Band, das dem der konjugierten *aci*-Nitrogruppe in rein aliphatischen konjugierten *aci*-Nitro-Körpern, z. B. in den Nitro-barbitursäuren, völlig ähnlich ist und auch bei genau den gleichen Schichtdicken und Schwingungszahlen wie dieses auftritt (Kurven 1 und 2). Wir beobachten also an diesem Benzol-Derivat den gleichen optischen Effekt wie bei Körpern, die gar keinen Benzolring enthalten. Somit kann aber der Benzolkern die typische selektive Absorption hier nicht veranlassen; ihre Ursache ist vielmehr, wie bei allen von uns untersuchten Nitro-Körpern, das Vorhandensein einer konjugierten *aci*-Nitrogruppe. *p*-Nitrophenol ist also ein konjugierter *aci*-Nitro-Körper, für dessen Absorption die Wechselbeziehung zwischen Nitro- und Hydroxyl-Gruppe das wesentliche ist, der Benzolring dagegen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Der Benzolkern hat also nicht den ihm von Baly und auch von Waliaschko<sup>1)</sup> zugeschriebenen ausschlaggebenden Einfluß auf die Absorption des Nitrophenols; man kann sogar, da Nitro-barbitursäure gleich stark absorbiert, in diesem Falle nicht einmal von einer auxochromen Wirkung des Benzolringes sprechen.

Die Horizontalverschiebung des Bandes beim Alkalisieren der Lösung (Kurve 3) zeigt sich ebenfalls am Nitro-phenol, und zwar in genau derselben Weise, nur etwas stärker, wie bei den Nitro-barbitursäuren; auch hier läßt sie sich durch Annahme von Valenzisomerie erklären. Da nun die strukturell unveränderlichen *p*-Nitro-phenoläther (Kurve 4) optisch fast identisch mit dem *p*-Nitro-phenol sind, so wird in beiden der konjugierte Nitro-phenol-Typus vorliegen (Formeln 1 und 2). Die Salze absorbieren in Lösung sehr viel stärker; sie enthalten daher sicher mindestens ganz überwiegend die isomeren *aci*-Nitro-keton-Salze (Formel 3), deren Typus in den roten, chinoiden *aci*-Nitrophenol-estern (Formel 4) fixiert ist:



Leider ließ sich das Spektrum der sehr labilen *aci*-Nitro-phenoläther auch nicht annähernd aufnehmen, da ihre dunkelroten Lösungen, namentlich bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, sehr rasch durch Zersetzung verblaßten.

<sup>1)</sup> *Z* 42, 961 [1910].

Die obigen Ausführungen gelten aber vollständig nur für die symmetrische *para*-Reihe, in der danach »Brückenbindungen« angenommen werden können, z. B. im Sinne der folgenden Formeln für das benzöide Nitro-anisol und den chinoiden *aci*-Äther:



Die Absorptionskurven der *o*- und *m*-Nitrophenol-Derivate sind (nach Baly) viel komplizierter und scheinen durch Übereinanderlagerung einfacher Kurven entstanden zu sein. Wahrscheinlich hat der Benzolkern auf die Absorption dieser weniger symmetrischen Körper doch einen gewissen Einfluß, so sicher ihm in den *para*-Derivaten eine wesentliche Bedeutung nicht zukommt.

#### Analogie zwischen Nitro-Körpern und Ketonen.

Zum Schluß noch eine bemerkenswerte Parallele zwischen Ketonen und Nitro-Körpern, sowie speziell zwischen Acetessigester und Nitro-ketonen. Die Nitrogruppe verhält sich nämlich hinsichtlich ihrer Isomerisation der Carbonylgruppe optisch außerordentlich ähnlich.

1. Alle echten Nitro-Körper absorbieren gleich dem Aceton und den Dialkyl-acetessigestern (strukturell unveränderlichen Ketoformen) schwach selektiv bei gleich starker Konzentration.

2. Einfache *aci*-Nitro-Körper  $>\text{C}:\text{NOOMe}$  absorbieren gleich der einfachen Enolform des Acetessigesters (dem Äthoxy-crotonsäureester) schwach allgemein bei gleichstarker Konzentration. Ähnlich werden sich wohl auch alle anderen aus Ketonen durch einfache Isomerisation entstandenen Enole oder Enolsalze verhalten, in denen wie bei dem (nicht isolierten) *trans*-Enol des Acetessigesters

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{eine}$$

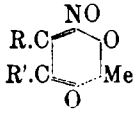
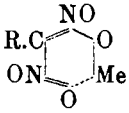
Konjugation nicht möglich ist.

3. »Konjugierte« *aci*-Dinitro-Körper und Nitro-ketone absorbieren gleich den Salzen aus Acetessigester und Diketonen stark selektiv bei gleichstarker, sehr großer Verdünnung.

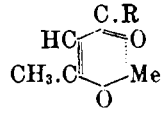
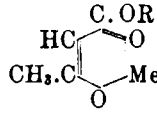
Auf Tafel II und III sind diese 3 typischen und paarweise überraschend ähnlichen Absorptionen der beiden Körperklassen zum Vergleich nebeneinander gestellt. Als Ursache der stark selektiven Absorption 3 wird man die in allen diesen »konjugierten« Formen anzunehmende Ringbildung anzusehen haben; können doch auch die Salze aus Acetessigester und Diketonen, entsprechend der für sie von

Hantzsch<sup>1)</sup> aufgestellten Nebenvalenz-Formel als »konjugierte« *aci*- oder Enol-Salze bezeichnet werden.

Konjugierte *aci*-Nitro-Formen aus Dinitro-Körpern Nitro-ketonen

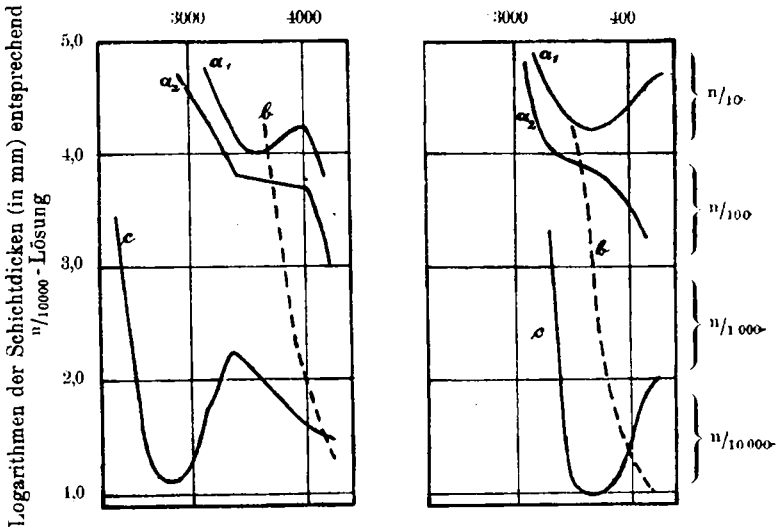


Konjugierte Keto-Enol-Form aus Acetessigester Diketonen



Tafel II und III.

Schwingungszahlen.



Nitrokörper

und

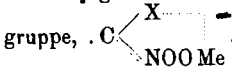
Acetessigester.

a ——— echte Nitrogruppe, C. NO<sub>2</sub>

a<sub>1</sub>: Nitroäthan; a<sub>2</sub>: Dinitromethan.

b - - - - - einfache *aci*-Nitrogruppe, C: NOOR, Nitroäthannatrium.

c ······ »konjugierte« *aci*-Nitro-



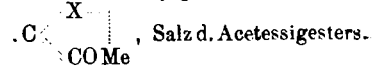
Salz des Dinitromethans.

a ——— Ketogruppe, CO

a<sub>1</sub>: Aceton; a<sub>2</sub>: Diäthylacetessigester.

b - - - - - einfache Enolgruppe, C(OR), Äthoxycetonsäureester.

c ——— »konjugierte« Enolgruppe,



, Salz d. Acetessigesters.

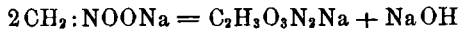
Oben ist festgestellt worden, daß eine *aci*-Nitrogruppe neben einem negativen Radikal ohne Konjugation nicht existieren kann. Hiernach wird auch die Enolgruppe neben anderen negativen Gruppen nicht ohne Nebenvalenz bestehen, also der nach dem einen von uns<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 43, 3049 [1910].



Absorption beibehält, sich die Lösung von Nitro-methan-natrium rasch verändert und sodann ein neues Band erzeugt. Dieses bisher unerklärte Phänomen konnte nach vielen Versuchen auf rein optischem Wege klargestellt werden. Nach mehrtägigem Stehen der Lösung hatte sich das Band bis  $n_{10000}$  gesenkt und dabei so vertieft, daß es auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen der konjugierten *aci*-Nitrogruppe hatte; von da ab blieb seine Lage konstant (Kurve b). Nun sind als Zersetzungsprodukte einer wäßrigen Nitro-methan-natrium-Lösung nur solche Stoffe angegeben, denen eine starke selektive Absorption nicht zukommt: Ameisensäure, Formaldehyd, untersalpetrige Säure, Hydroxylamin, Formhydroxamsäure u. ä. So schien zunächst noch die Knallsäure in Betracht zu kommen. Allein die daraufhin untersuchte Absorption von Knallnatrium erwies sich als allgemein und sehr schwach — 50 mm  $n_{10}$ -Lösung absorbierte noch jenseits der Schwingungszahl 4000 — und schloß damit diese Möglichkeit aus.

Als Umsetzungsprodukt konnte schließlich durch die Absorptionsmessung ein Stoff ermittelt werden, der aus Nitro-methan und konzentrierter Kalilauge schon erhalten worden, auf dessen Bildung aus rein wäßriger Nitro-methan-salz-Lösung aber noch nirgends hingewiesen ist: die Methazonsäure. Wie nämlich der optische Vergleich einer Lösung von methazonsaurem Natrium (Tafel V, Kurve 2) mit der des Umwandlungsproduktes ergab, zeigen die Absorptionskurven beider dieselben Bänder; der Boden liegt jedesmal bei  $1/\lambda = 3400$ . Daß die beiden Bänder nicht genau bei gleichen Schichtdicken auftreten, sondern daß das Band des Umwandlungsproduktes höher liegt, ist leicht zu erklären; entsprechend der Gleichung:



würde bei glatter Umsetzung aus einer  $n_{10000}$ -Nitromethan-Lösung eine  $n_{20000}$ -Methazonsäure-Lösung hervorgehen, so daß sich die Schichtdicken der fraglichen Lösungen bei gleicher Absorption wie 2:1 verhalten müßten; dieses Verhältnis wird deshalb nicht ganz erreicht, weil die Methazonsäure nicht quantitativ, sondern daneben noch ein farbiges Nebenprodukt gebildet wird.

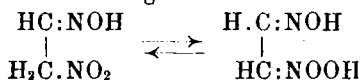
Eigentümlich verhält sich auch das isolierte Nitro-methan-natrium. Sowohl das direkt aus Alkohol gefällte Alkoholat, als auch das über Schwefelsäure vom Alkohol befreite Salz, sowie das aus ätherischem Nitro-methan durch metallisches Natrium erhaltene Salz gibt, in Wasser oder 50-proz. Alkohol gelöst, niemals die allgemeine Absorption der direkt aus wäßrigem Nitro-methan durch Alkalisieren bereiteten Salzlösung (Voll-Kurve 1), sondern bereits ein kleines Band. Diese Bänder sind zwar nicht absolut identisch, liegen aber, was in der Figur durch eine schematische Kurve (a) angedeutet ist, alle nahe

beieinander (um Schichtdicke 1000 mm) und gehören sämtlich dem definitiven Umwandlungsprodukt an, da der Boden stets bei derselben Schwingungszahl ( $1/\lambda = 3400$ ) liegt und sich beim Stehen der Lösung zu dem oben erwähnten tiefer gelegenen, konstanten Band *b* senkt. Reines, methazonsäure-freies, festes Nitro-methan-natrium konnte überhaupt nicht erhalten werden; denn selbst wenn man Nitro-methan in absolutem Alkohol mittels Natriumäthylat fällt und dann sofort durch Verdünnen mit Wasser auflöst, so erhält man doch stets bereits ein Band anstatt der zu erwartenden allgemeinen Absorption. Das einmal isolierte feste Salz hält sich im braunen Exsiccator tagelang gewichtskonstant und gibt auch dann nahezu dieselbe Kurve wie das frisch gefällte; es zersetzt sich also im festen Zustande nur sehr langsam in methazonsaures Salz.

Wenn endlich, wie die Kurven zeigen, schon die alkalisierte und sofort photographierte Lösung des Nitro-methans stärker absorbiert als die entsprechende des Nitro-äthans, so geht daraus hervor, daß die Umsetzung von Nitro-methan-natrium zu methazonsaurem Salz augenblicklich einsetzt, daß also völlig reines Nitro-methan-natrium überhaupt nicht besteht.

#### Methazonsäure (Nitro-acetaldoxim) (Tafel V).

Die nach Steinkopf<sup>1)</sup> dargestellte Methazonsäure weist in ätherischer Lösung (Kurve 1) das charakteristische flache Nitro-Band bei  $n_{100}$  auf, enthält also den echten Nitro-Typ; die mit überschüssigem Alkali versetzte wäßrige Lösung (Kurve 2) gibt dagegen das woblausgeprägte tiefe Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei  $n_{10000}$ . Durch Wasser wird das Gleichgewicht



zwar beträchtlich im Sinne des konjugierten *aci*-Nitro-Typs verschoben, aber doch selbst bei einer so großen Verdünnung wie  $n_{10000}$  noch nicht vollständig. Aus diesem Grunde befolgen die wäßrigen Lösungen der Säure das Beersche Gesetz nicht (Kurven *a* und *b*); so liegt auch das Band der freien Säure erheblich höher, zeigt also weniger konjugierte *aci*-Nitro-Moleküle an, als das der Salzlösung, die natürlich ausschließlich die letzteren enthält.

#### Nitro-essigsäure<sup>2)</sup> (Tafel VI)

weist, in Äther oder Alkohol gelöst, an der Grenze von  $n_{10}$  und  $n_{100}$  das charakteristische flache Band (Kurve 1) der echten Nitrogruppe auf

<sup>1)</sup> B. 42, 2030 [1909].

<sup>2)</sup> Steinkopf, B. 42, 3928 [1909].



und ist wohl (in Analogie zum Nitro-malonester) auch im festen Zustand ein echter Nitro-Körper. In überschüssigem Alkali erscheint natürlich sofort das typische Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei  $n_{10000}$  (Kurve 2). Daß das Salz in rein wäßriger Lösung allmählich in Carbonat und Nitro-methan-kalium und letzteres weiter in methazon-saures Salz übergeht, läßt sich sehr gut optisch verfolgen: Die wäßrige Lösung von nitro-essigsauerm Kalium zeigt anfangs, wie in Umsetzung begriffenes Nitro-methan-natrium, bei  $n_{100}$  ein Bändchen, das sich bei mehrtägigem Stehen senkt und vertieft (Kurve 3); es ist identisch mit dem Band der Methazonsäure (Tafel V, Kurve *a*) und durch die Lage des Bodens bei  $1/\lambda = 3400$  deutlich unterschieden von dem Band der Nitro-essigsäure in starkem Alkali (Kurve 2), dessen Boden bei  $1/\lambda = 3650$  liegt.

#### Dinitro-methan (Tafel VII).

Die Absorptionsverhältnisse sind zum Teil schon von E. Hedley<sup>1)</sup> untersucht worden, konnten aber in einigen Punkten nicht bestätigt werden. Ganz allgemein ist zunächst zu berichtigen, daß auf den Hedleyschen Kurventafeln die Schichtdicken durchweg um eine Zehnerpotenz zu hoch angegeben sind. Beispiel: Boden des Bandes von  $n_{10000}$ -Dinitro-methan-kalium nach Hedley bei 126 mm Lösung, tatsächlich bei 12.6 mm. Der freie Nitrokörper absorbiert in  $n_{10000}$  wäßriger Lösung, was aus Hedleys Angaben nicht hervorgeht genau wie die Salzlösung, also als völlig isomerisierte *aci*-Nitro-Verbindung, und erst bei höheren Konzentrationen deutlich schwächer. In der farblosen Lösung in konzentrierter Schwefelsäure findet sich dagegen an der Grenze von  $n_{10}$  und  $n_{100}$  der für echte Nitrokörper charakteristische Sprung, entsprechend der Formel  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ . Zwischen diesen beiden Endzuständen konnten alle möglichen Gleichgewichte durch wechselnden Säurezusatz zur wäßrigen Lösung erhalten werden (Kurven *b—d*). Beachtenswert ist endlich, daß die  $n_{10000}$  wäßrige Lösung (zufolge der Dissoziationskonstanten) noch rund ein Viertel des *aci*-Nitro-Körpers im undissoziierten Zustand enthält, obgleich sie optisch mit der des vollständig dissoziierten Salzes identisch ist. Dies bestätigt, daß die Dissoziation keinen nachweisbaren Einfluß auf die Absorption hat.

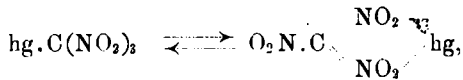
#### Nitroform (Tafel VIII).

Auch beim Nitroform kehren die Absorptionskurven der zwei Nitro-Typen in aller Schärfe wieder.

<sup>1)</sup> B. 41, 1195 [1905].

Der echte Nitro-Typ liegt vor in den Lösungen des Nitroforms in Schwefelsäure und in Chloroform (Kurve 1) und zeigt sich durch den charakteristischen Sprung bei  $\frac{1}{100}$  an; die Kurven sind praktisch identisch. Auch das farblose homogene Nitroform muß man danach in Analogie zum Nitro-malonester als echtes Trinitromethan auffassen. In wäßriger Lösung zeigt das Nitroform wie seine Salze das tiefe Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei  $\frac{1}{10000}$  (Kurve 2), und zwar sind beide Absorptionen identisch. In verdünnter wäßriger Lösung ist also das freie Nitroform völlig zum konjugierten *aci*-Nitro-Typ isomerisiert. Merkwürdigerweise absorbiert *aci*-Nitroform trotz seiner drei Nitrogruppen stellenweise schwächer als *aci*-Dinitromethan, wie ein Blick auf die Kurven der beiden Salzlösungen bei  $\frac{1}{10000}$  zeigt.

Der C-Ester, Trinitro-äthan,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3$ , absorbiert wie Nitroform in Schwefelsäure. Da jedoch das Trinitro-äthan den unveränderlichen echten Nitro-Typ darstellt, das Nitroform aber daneben Spuren vom konjugierten *aci*-Nitro-Typ enthält, ergibt sich ein geringer Unterschied im oberen Verlaufe der Kurven. Daß das farblose, relativ schlecht leitende Quecksilber-nitroform gemäß der Auffassung von H. Ley<sup>1)</sup> kein eigentliches Salz ist, sondern das Metall an C gebunden enthält, ersieht man daraus, daß es in der indifferenten farblosen Chlorofomlösung zwar (wohl wegen der Eigenabsorption von Quecksilber) etwas stärker, aber sonst ganz ähnlich wie Trinitroäthan absorbiert (Kurve 4). Dagegen zeigen die Lösungen in nicht wasserfreiem Äther und noch mehr die in Alkohol (Kurve 5) durch Auftreten eines Bandes bereits ein Gleichgewicht an zwischen den Formen:



während endlich die sehr verdünnte wäßrige Lösung des Salzes praktisch ebenso stark wie die des Kaliumsalzes (Kurve 2) absorbiert, also die vollständige Isomerisation zu dem konjugierten *aci*-Nitro-Salz zum Ausdruck bringt. In konzentrierteren wäßrigen Lösungen jedoch besteht noch merklich das obige Gleichgewicht, wie Ley und Kissel<sup>1)</sup> schon früher am Farbunterschied gleichmolekularer Lösungen von Kalium- und von Quecksilber-Salz nachgewiesen haben.

Das Silbersalz, das mit 1 oder  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser kristallisiert und frisch bereitet in Äther löslich ist, zeigt in dieser schwach gelblichen Lösung ein schwach entwickeltes, hochliegendes *aci*-Nitro-Band (Kurve 6). Man kann hieraus schließen, daß sowohl im festen

<sup>1)</sup> B. 32, 1357 [1899]; 38, 973 [1905].

Salz, als auch in der gleichgefärbten, nicht wasserfrei zu erhaltenden Ätherlösung ein Gleichgewicht zwischen der echten Nitro-Verbindung mit C-Bindung des Metalls und dem konjugierten *aci*-Nitro-Salz besteht. Die stark gelbe wäßrige Lösung absorbiert, wenigstens bei großer Verdünnung, vollständig wie das Kaliumsalz, enthält also nur das *aci*-Nitro-Salz.

Übrigens zersetzt sich die ätherische Lösung des Salzes bei der Belichtung des Eisenbogens ziemlich rasch, während die wäßrige weniger empfindlich ist.

#### Nitro-malonester (Tafeln IX und XVI),

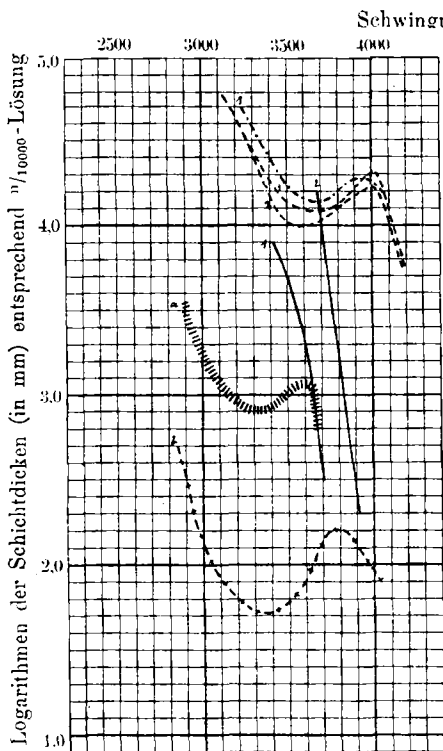
liefert aus alkoholischer Lösung durch Ammoniakgas das Ammonium-Salz und dieses durch doppelte Umsetzung das Kaliumsalz. Beide Salze sind farblos und besitzen nur in größeren Krystallen einen schwach gelblichen Schimmer. Gleich wie die Salze gibt auch der freie Nitro-Ester in wäßriger Lösung bei  $\frac{1}{10000}$  ein tiefes Band (Tafel IX, Kurve 2), ist also bei genügender Verdünnung vollständig zu dem konjugierten *aci*-Nitro-Typ isomerisiert. Dagegen absorbiert er schon in  $\frac{1}{1000}$ -Lösung schwächer als die Salze, besteht also in konzentrierteren Lösungen als Gleichgewicht von echter und *aci*-Nitro-Verbindung, das man durch wachsenden Zusatz von Mineralsäure immer mehr im Sinne des echten Nitro-Körpers verschieben kann (Tafel IX, Kurven 3 und a).

Methylalkohol (Tafel XVI, Kurve 6) vermag nur einen sehr kleinen, aber noch deutlich merklichen Bruchteil des *aci*-Typs aus dem echten Nitro-Typ zu bilden. In allen anderen Lösungsmitteln ist der echte Nitro-Ester ausschließlich vorhanden, wie der charakteristische Sprung bei  $\frac{1}{100}$  beweist; die entsprechenden Kurven in Schwefelsäure, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol (Tafel XVI) sind nur wenig von einander verschieden. Auch der homogene Nitro-malonester besteht nur aus der wahren Nitro-Verbindung. Denn mit Hilfe des für geringe Schichtdicken eingerichteten Gefäßes von Dr. K. Schaefer<sup>1)</sup> findet man ein flaches Band, das auf  $\frac{1}{10000}$ -Lösung bezogen, ungefähr die in Kurve 1 (Tafel XVI) angedeutete Lage einnimmt. Der charakteristische Verlauf der Absorption kommt auch hier in aller Deutlichkeit zum Ausdruck.

Nitro-methyl-malonester,  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ , läßt merkwürdigerweise den Sprung in seiner Absorptionskurve (Tafel IX, Kurven 4 und 5) vermissen, wiewohl seine Konstitution als Kohlenstoffester (Nitro-isobornsteinsäureester) durch die Verseifung zu Nitro-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. wiss. Photogr. 7, 212 ff. [1910].

Tafel IV.



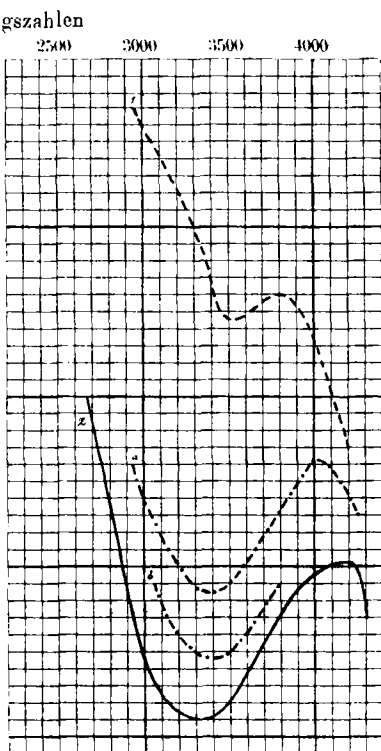
1. Nitro-methan. 2. Nitro-äthan.

- 1 - - - in  $C_2H_5OH$ . 2 - - - in  $C_2H_5OH$ .  
 1 - - - in  $SO_2H_2$ . 2 - - - in  $H_2O +$   
 1 in  $H_2O +$  1 Mol  $NaOH$ .

a - - - - - Lösungen d.  
 isoliert. Salzes.

b - - - - - dieselben  
 nach längerem  
 Stehen (Metha-  
 zonsäure).

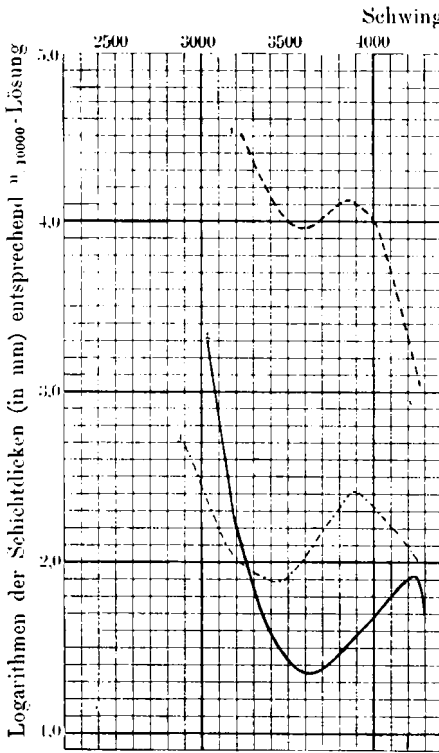
Tafel V.



Methazonsäure (Nitro-acet-  
 aldoxim).

- 1 - - - Säure in Äther.  
 2 - - - Salz + 40 Mol  $NaOH$ .  
 - - - - - Säure in Wasser { a)  $n/1000$   
 b)  $n/10000$

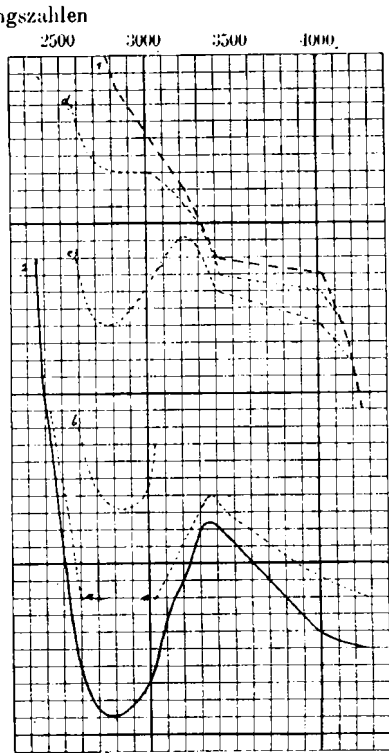
Tafel VI.



**Nitro-essigsäure.**

- 1 - - Säure in Äther od.  $C_2H_5.OH$ .
- 2 - - K-Salz oder Säure + überschüss. Base in  $H_2O$ .
- 3 - · - · Salz in rein wässriger Lösung nach 11 Tagen (Methazonsäure).

Tafel VII.



**Dinitro-methan.**

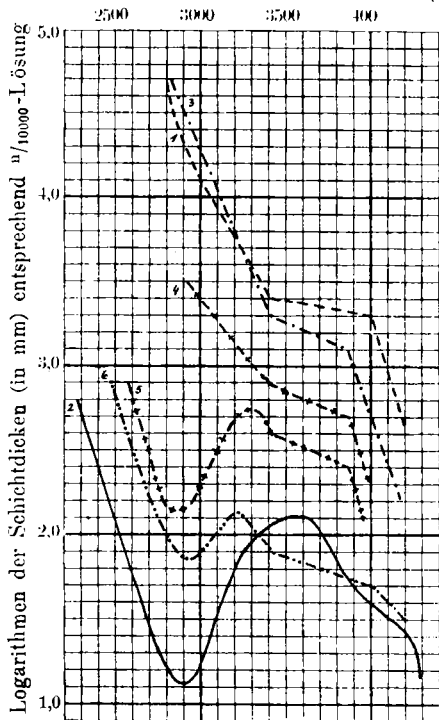
- 1 - - - in  $SO_4H_2$ .
- 2 - - - Säure ( $n'_{10000}$ ) oder Salz in  $H_2O$  (oder  $NaOH$ ).

Gleichgewichte, und zwar

- freie Säure  $\left\{ \begin{array}{l} a) \text{ in Wasser } (n'_{1000}). \\ b) \text{ in Wasser + 4 Mol } SO_4H_2 (n'_{1000}). \\ c) \text{ in Wasser + 17 Mol } SO_4H_2 (n'_{100}). \\ d) \text{ in } 2n'_{1/1} - SO_4H_2. \end{array} \right.$

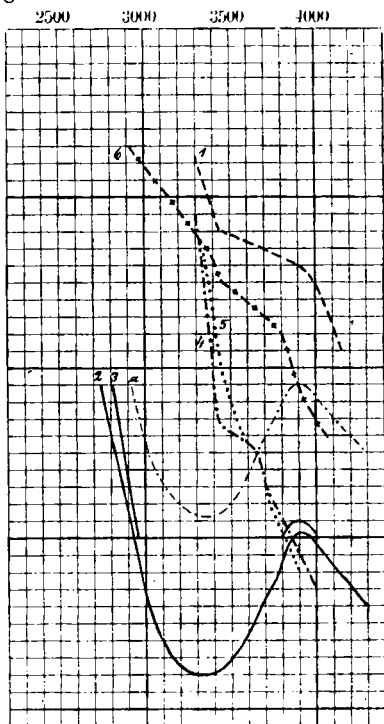
Tafel VIII.

Schwingungszahlen

**Nitroform (Trinitro-methan).**

- 1 - - - - in  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .
- 2 - - - - K-, Hg-, Ag-Salz in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_{10000}$ ).
- 3 - - - - C-Methylderivat (Trinitro-äthan) in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
- 4 - + - + Hg-Verbindung in  $\text{CHCl}_3$ .
- 5 - + - - Hg-Verbindung in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
- 6 - · - · - Ag-Salz in Äther.

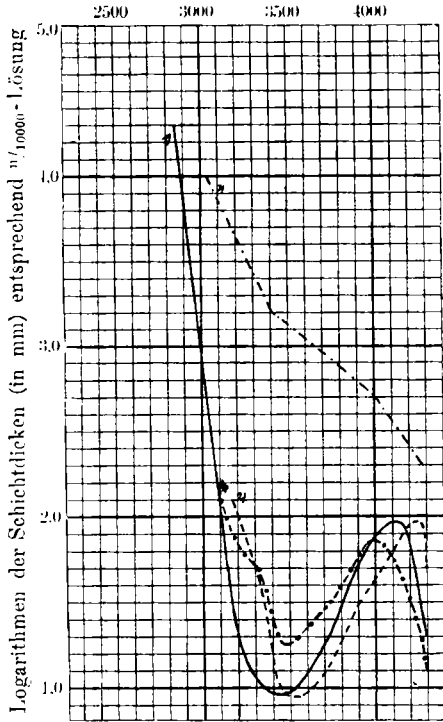
Tafel IX.

**Nitro-malonester.**

- 1 - - - - in  $\text{SO}_4\text{H}_2$
- 2 - - - - Salz oder freier Ester ( $n_{10000}$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3 - - - - freier Ester in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_{1000}$ ).
- a - - - - freier Ester in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_{1000}$ ) + 8 Mol  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .
- 4 - - - - Methylderivat (Nitroisobbernsteinsäureester) in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
- 5 - - - - dasselbe in  $\text{CHCl}_3$ .
- 6 - + - + Brom-Nitromalonester in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Tafel X.

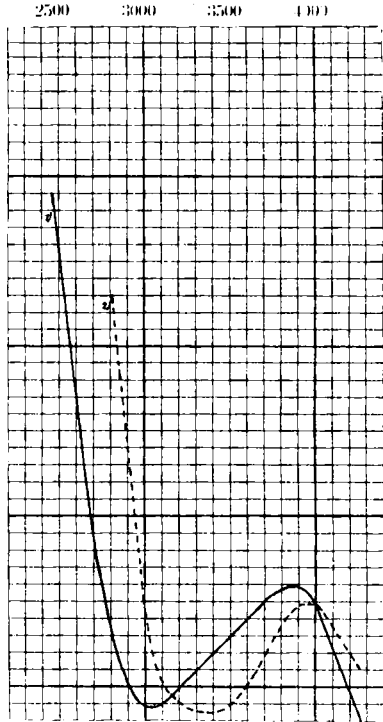
Schwingungszahlen

**Phenyl-nitro-methan.**

- 1 ——— Na-Salz in  $H_2O$ .
- 2 - - - - Na-Salz in  $H_2O + HCl$ .
- 3 - · - · dasselbe nach 2 Tagen.
- 4 ·○·○· freie *aci*-Form in Äther.

Tafel XI.

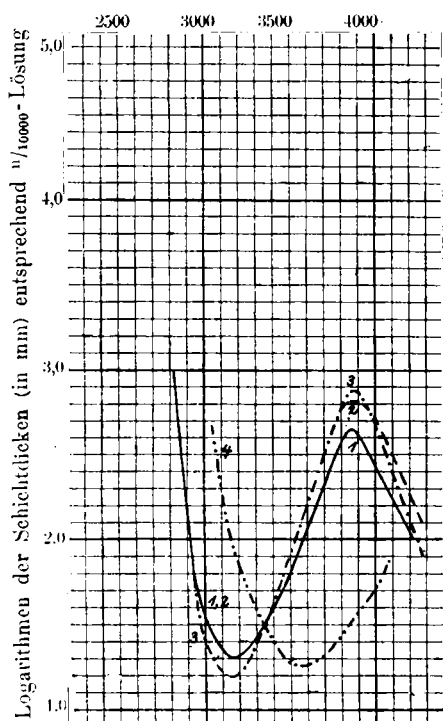
Schwingungszahlen

**Phenyl-cyan-nitro-methan.**

- 1 - - - - Na-Salz in  $H_2O + NaOH$ .
- 2 - - - - *aci*-Ester in  $C_2H_5.OH$ .

Tafel XII.

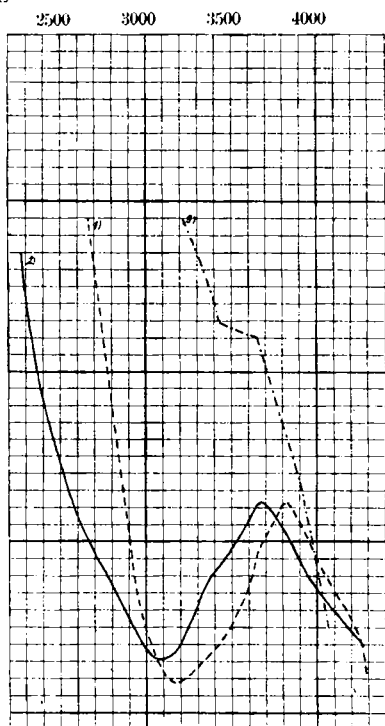
Schwingungszahlen



**Fulminursäure**  
(Nitro-cyan-acetamid).

- 1 ——— Salz in  $H_2O$ .  
 2 - - - - Säure in  $SO_4H_2$  oder Äther.  
 3 - · - · Ester, Schmp.  $155^\circ$ , in  $H_2O$ .  
 4 - · · - Ester, Schmp.  $133^\circ$ , in  $H_2O$ .

Tafel XIII.

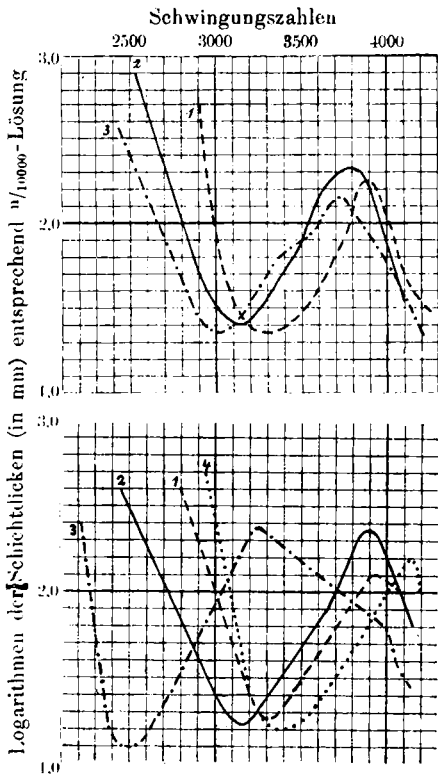


**Dimethyl-nitro-barbitur-**  
**säure.**

- 1 - - - - Säure in  $SO_4H_2$ .  
 2 - · - · Säure oder Salz in  $H_2O$   
 (mit oder ohne NaOH).  
 3 - · · - C-Methylderivat in  $C_2H_5 \cdot OH$ .



**Tafel XIV und XV.**



**Tafel XIV** (oben).

**Nitro-barbitursäure.**

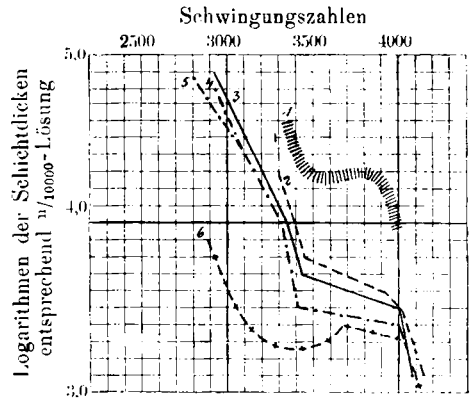
- 1 - - - - in  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .
- 2 - - - - in  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3 - - - - in  $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ .

**Tafel XV** (unten):

**p-Nitro-phenol** nach Baly.

- 1 - - - - in Petroläther.
- 2 - - - - in  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 3 - - - - in alkohol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ .
- 4 - - - - Nitro-phenetol in Petroläther.

**Tafel XVI.**



**Nitro-malonester.**

- 1 ||| ||| homogener Ester (angenehm).
- 2 - - - - in  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .
- 3 - - - - in Äther.
- 4 - - - - in  $\text{CHCl}_3$ .
- 5 - - - - in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .
- 6 - + + + in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

propionsäureester erwiesen ist. Es wurde jedoch schon oben bemerkt, daß unter Umständen die schwach selektive Absorption der echten Nitrogruppe bei komplizierter zusammengesetzten Nitro-Körpern infolge der dann nicht mehr zu vernachlässigenden Eigenabsorption des Moleküls verdeckt wird.

Besser fügt sich der Brom-nitro-malonester,  $(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr}$ .  $\text{NO}_2$ , in das zu Anfang gegebene Schema der Absorptionsverhältnisse. Sicher ist er nach seiner Kurve (Tafel IX) weder ein einfacher noch ein konjugierter *aci*-Nitro-Körper, sondern ein echter Nitro-Körper, so daß die ihm wegen seines Verhaltens gegen Alkalien zuerteilte Formel  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C:NO}\cdot\text{OBr}^1$  nicht aufrecht erhalten werden kann.

#### Phenyl-nitro-methan (Tafel X)

zeigt in beiden isomeren Formen die charakteristischen, so sehr verschiedenen Absorptionen.

Das Natriumsalz, in eisgekühltem und kohlenstoffreiem Wasser gelöst, zeigt bei  $\nu_{10,000}$  das typische Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe (Kurve 1). Die durch genau 1 Mol. Salzsäure erhaltene Lösung des freien *aci*-Nitro-Körpers ist von gleich starker, nur etwas nach rechts verschobener Absorption, die aber infolge der Isomerisation zum echten Phenyl-nitro-methan langsam zurückgeht, um erst in dem Absorptionsgebiet der echten Nitro-Körper konstant zu werden. Sie zeigt alsdann den »Sprung« des echten Nitro-Typus, entsprechend der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$  (Kurve 3). Da die Umwandlung aber nicht quantitativ und unter geringer Trübung erfolgt, zeigt die neu entstandene Kurve nicht absolut genau die Absorption des reinen echten Phenyl-nitro-methans an.

Auch in frisch bereiteter ätherischer Lösung des festen *aci*-Phenyl-nitro-methans gab sich die labile konjugierte *aci*-Form durch das typische Band zu erkennen; nur war es hier bereits etwas nach oben verschoben (Kurve 4), weil sich durch die spontane Isomerisation schon eine erhebliche Menge des echten Nitro-Körpers gebildet hatte.

#### Phenyl-cyan-nitro-methan<sup>2)</sup> (Tafel XI)

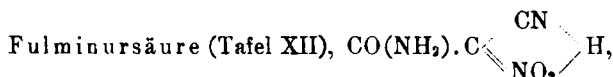
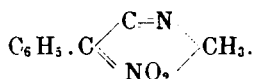
interessiert besonders deshalb, weil sein *aci*-Nitro-Ester<sup>3)</sup> existiert. Der freie Nitro-Körper ist so zersetzlich, daß von seiner optischen Untersuchung abgesehen wurde.

<sup>1)</sup> Willstätter und Hottenroth, B. **37**, 1775 [1904]; Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. **1**, II, 224 (II. Aufl.); W. Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2240 [1910].

<sup>2)</sup> W. Wislicenus, B. **35**, 1757 [1902].

<sup>3)</sup> Hantzsch, B. **40**, 1540 [1907].

Das Natriumsalz (Kurve 1) zeigt natürlich in Wasser das tiefe Band der konjugierten *aci*-Nitrogruppe bei  $n_{10000}$ ; aber auch der Ester (Kurve 2) weist dasselbe Band, nur etwas nach rechts verschoben, auf und charakterisiert sich dadurch als ein *aci*-Nitroester von der Formel



ist erst vor kurzem von M. Conrad und Schultze<sup>1)</sup> definitiv als Nitro-cyan-acetamid erwiesen und von den Autoren begrifflicherweise als echter Nitrokörper  $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$  formuliert worden.

Die optische Untersuchung zeigt aber, daß die Verbindung unter keiner Bedingung als echter Nitrokörper, sondern stets in der oben formulierten konjugierten *aci*-Form auftritt. Aus dem früher angeführten Grunde wird diese Form auch der festen Säure zukommen, das isomere wahre Nitro-cyan-acetamid also überhaupt nicht existieren.

Die aus dem Kallumsalz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in dessen ätherische Suspension gewonnene Säure ist auch in organischen Solvenzien löslich. Die Kurven, in Äther und Schwefelsäure sind identisch und nur wenig von derjenigen der wäßrigen Lösung verschieden (Kurven 1 und 2); allen drei ist das hier besonders ausgeprägte Band des konjugierten *aci*-Nitro-Typs bei  $n_{10000}$  gemeinsam. Das Natriumsalz zeigt die gleiche Absorption wie die Säure in Wasser. Dadurch, daß die praktisch völlig dissoziierte *aci*-Form der Salzlösung optisch kaum verschieden von der undissoziierten *aci*-Form der ätherischen Säurelösung absorbiert, wird wieder bestätigt, daß durch bloße Ionisation die Absorption nicht verändert wird.

Besonderes Interesse dürfen die zwei Ester<sup>2)</sup> der Fulminursäure beanspruchen, die sich durch ihre stark selektive Absorption in  $n_{10000}$ -Lösung beide als konjugierte *aci*-Nitroester erwiesen haben. Während aber der Ester vom Schmp. 155° etwa die gleiche Kurve zeigt wie Salz und Säure (Kurve 3), absorbiert der isomere Ester vom Schmp. 133°, den schon Nef<sup>3)</sup> durch Verseifung als *aci*-Ester erkannte, bei erheblich geringeren Wellenlängen (Kurve 4). Die am Beispiel der Nitro-barbitursäuren erörterte, durch bloße Horizontalverschiebung der Bänder hervorgerufene Chromoisomerie bei konjugierten *aci*-Nitro-

<sup>1)</sup> B. 42, 735 [1909].

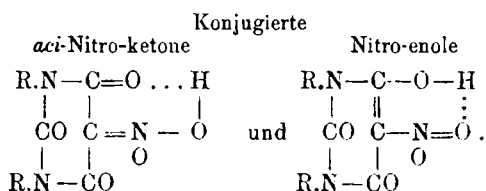
<sup>2)</sup> Seidel, B. 25, 431, 2756 [1892].    <sup>3)</sup> A. 280, 331 [1894].

Körpern tritt also hier erstmalig bei zwei wohldefinierten Estern auf; daher läßt gerade die Untersuchung dieser Körper, die fortgesetzt wird, eine weitere Klärung der Frage erhoffen.

#### Nitro-barbitursäuren (Tafel XIII und XIV).

Auch diese Körperklasse verhält sich optisch sehr eigenartig. Bekanntlich sind die Säuren in festem Zustande farblos und bilden z. T. farblose, z. T. aber auch gelbe, feste Salze. Die Lösungen der Salze und Säuren in Wasser sind intensiv gelb, solche in stark sauren Medien, wie Eisessig und konzentrierte Schwefelsäure, farblos. Die Verhältnisse wurden vorwiegend an der Dimethyl-nitro-barbitursäure untersucht, da ihr Molekül im Gegensatz zu der Nitro-barbitursäure nur ein bewegliches Wasserstoffatom, das der Gruppe  $\text{CNO}_2\text{H}$ , enthält. Optisch unterscheiden sich die Kurven der gelben, wäßrigen und der farblosen, schwefelsauren Lösung der Säure (2 und 1) nur durch eine geringe Verschiebung in der links-rechts-Richtung; im übrigen weisen beide das der konjugierten *aci*-Nitrogruppe eigene tiefe Band bei  $^{\mu}/_{10000}$  auf. Die Dimethyl-nitro-barbitursäure existiert also, wie die Fulminursäure, in Lösung, und damit auch im festen Zustand, nur in der konjugierten *aci*-Form; damit wird die Vermutung Hollemans<sup>1)</sup> bezüglich der *aci*-Nitrostruktur dieser Säure in allerdings etwas veränderter Weise bestätigt. Die Salze absorbieren, ohne oder mit überschüssiger Base, identisch mit der Säure in Wasser (Kurve 2).

Die Existenz von farblosen und gelben Lösungen und festen Salzen, sowie die Verschiebung des Bandes in der links-rechts-Richtung wurden schon im allgemeinen Teil auf Valenzisomerie zurückgeführt im Sinne der zwei Formeln:



Gegenüber der stark selektiven Absorption von Säure und Salz ist um so bemerkenswerter, daß ein von A. Salway<sup>2)</sup> aus dem Silber-salz durch Jodmethyl erhaltenes farbloses Methyl-Derivat, das wegen der Bildung von etwas Formaldehyd analog dem Fulminursäureester für einen *aci*-Nitroester angesehen wurde, nach Kurve 3 nur sehr schwach

<sup>1)</sup> R. 16, 162 ff. [1897].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, B. 40, 1526 [1907].

allgemein absorbiert. Danach ist dieses Methylierungsprodukt kein *aci*-Nitroester, wie z. B. die Fulminursäureester, sondern ein echter Nitro-Körper mit der Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{CO}$ .

Die Nitro-barbitursäure ist ihrem Dimethyl-Derivat in allen Punkten ähnlich. Sie existiert ebenfalls nur in der konjugierten *aci*-Nitro-Form, denn sie liefert in allen Lösungsmitteln das tiefe Band (Kurven 1, 2). Während aber die wäßrigen Lösungen der Dimethylnitro-barbitursäure und ihrer Salze die gleiche Absorption zeigen, tritt in der wäßrigen Lösung der Nitro-barbitursäure auf Zusatz von Alkali eine Farbvertiefung ein (Kurve 3). Diese Tatsache hängt ohne Zweifel mit der Fähigkeit dieser Säure zusammen, Enolsalze durch Umlagerung von  $\text{NH} \cdot \text{CO}$  in  $\text{N} : \text{CO} \text{Me}$  zu bilden.

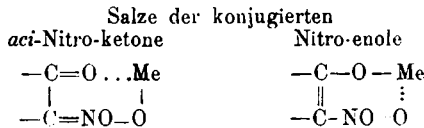
#### Zusammenfassung.

Außer den sehr schwach selektiv absorbierenden aliphatischen echten Nitro-Körpern und den sehr schwach allgemein absorbierenden einfachen *aci*-Nitro-Körpern, die nur in den Salzen der Mononitro-paraffine,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO} \text{O} \text{Me}$ , auftreten, existieren sehr stark selektiv absorbierende »konjugierte« *aci*-Nitro-Körper, und zwar ohne Ausnahme dann, wenn die *aci*-Nitrogruppe :  $\text{NO} \text{OH}$  vermittelt eines Kohlenstoffatoms mit ungesättigten negativen Gruppen, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{CN}$  oder auch mit dem Benzolring verbunden ist. Konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen bestehen nicht nur in Form von Salzen, sondern häufig auch in freiem Zustande oder als Ester. Der starke optische Effekt der genannten Radikale ist grundsätzlich verschieden von ihrer sehr geringen optischen Wirkung in echten Nitro-Körpern und muß auf ihre chemische Beteiligung an der Bindung des Wasserstoffs bzw. Metalls oder Alkyls zurückgeführt werden, was am einfachsten durch Annahme von Nebenvalenz-Bindung zwischen dem Metall (Wasserstoff oder Alkyl) und dem ungesättigten Sauerstoff- oder Stickstoffatom der ungesättigten Radikale geschieht. Alle konjugierten *aci*-Nitro-Körper enthalten danach als Chromophor einen Sechsring von analoger Konstitution, z. B. die *a-aci*-Nitroketone den Komplex:  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{C} = \text{O} \\ \text{NO} \cdot \text{O} \end{array} > (\text{Me}, \text{H})$ . Auch Phenyl-*aci*-nitromethan und seine Salze sind »konjugiert«, so daß also auch der Benzolring gleich den negativen aliphatischen Gruppen durch eine Nebenvalenz wirkt. Die typische Selektivabsorption der konjugierten *aci*-Nitrogruppe ist so stark, daß sie durch den an ihr haftenden übrigen Molekülrest nicht wesentlich verändert wird, auch nicht durch Vermehrung der sogen chromophoren Gruppen, wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  usw.

Gewisse konjugierte *aci*-Nitro-Körper, nämlich Fulminursäure und die Nitro-barbitursäuren, sind als solche »absolut stabil«: sie lassen sich überhaupt nicht (auch nicht durch konzentrierte Schwefelsäure) in echte Nitro-Körper überführen, ein Zeichen, daß die konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen gegenüber den echten Nitro-Körpern sogar den begünstigteren Zustand darstellen. Ein-

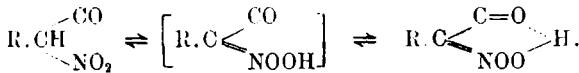
fache *aci*-Nitro-Körper mit ungesättigten Gruppen ohne Konjugation, also z. B. einfache *aci*-Nitro-Ketone  $\text{CO}-\text{C}:\text{NOOH}$ , sind nicht nachzuweisen. Bei der Isomerisation echter Nitro-Körper tritt also die Nebenvalenz-Wirkung, wenn sie überhaupt möglich ist, stets sofort auf.

Bei gewissen konjugierten *aci*-Nitro-Verbindungen besteht Chromoisomerie. Hierher gehören die farblosen und gelben Salze der Nitro-barbitursäuren, deren Verschiedenheit nach obigem nicht mehr wie früher durch Auffassung der farblosen Formen als einfache *aci*-Nitro-Salze und der gelben Formen als konjugierte *aci*-Nitro-Salze erklärt werden kann. Da sich die gelben von den farblosen Formen nur durch Verschiebung des beiden gemeinsamen konjugierten *aci*-Nitro-Bandes nach längeren Wellen unterscheiden, so ist die Chromoisomerie auch hier (wie bei den Salzen aus Isonitroso-ketonen) am einfachsten als Valenzisomerie zu deuten, z. B. für die Salze aus Nitro-ketonen wie folgt:



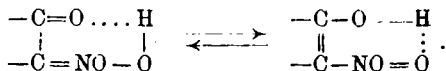
Die Ionen der konjugierten *aci*-Nitro-Körper sind, falls die Ionisation nicht sekundär Veränderungen im Molekül hervorruft, mit der undissoziierten Säure optisch identisch. Dissoziations-Gleichgewichte sind also optisch nicht wahrnehmbar, wohl aber zwei verschiedene Isomerie-Gleichgewichte:

1. Gleichgewichte zwischen echtem Nitro-Körper (Pseudosäure) und konjugiertem *aci*-Nitro-Körper — unter Überspringung der Zwischenform des einfachen *aci*-Nitro-Typs —, z. B.



Sie charakterisieren sich durch Veränderung der Intensität der Absorption, also wenn man von der Absorption der reinen konjugierten *aci*-Form ausgeht, graphisch durch eine Vertikalverschiebung ihres Bandes nach oben, das danach erst bei größeren Schichtdicken auftritt. Beispiele hierfür sind Dinitro-methan, Trinitro-methan, Mercuri-Trinitro-methan, Nitro-malonester, Methazonsäure. Die Lage dieser Gleichgewichtskurven ist von der Natur der Medien abhängig. Indifferente Medien und stark saure, einschließlich der konzentrierten Schwefelsäure, enthalten praktisch nur echte Nitro-Körper; die alkalischen Lösungen natürlich nur konjugierte *aci*-Nitro-Körper. In Wasser und Methylalkohol sind beide Formen in deutlich wahrnehmbarer Menge vorhanden. Zunahme der Temperatur und der Verdünnung verschieben das Gleichgewicht zugunsten der konjugierten *aci*-Form, die bei genügender Verdünnung ausschließlich vorliegt. Ein solches Isomerie-Gleichgewicht zwischen Pseudosäure und echter Säure zeigt sich durch die Ungültigkeit von Beer's Gesetz an. Die Isomerisation in wäßriger Lösung erfolgt im allgemeinen weitgehender als die Dissoziation, so daß neben dissoziierter auch undissoziierte echte Säure vorhanden ist.

2. Gleichgewichte zwischen chromoisomeren, d. i. valenzisomeren, *aci*-Nitro-Körpern; angezeigt durch Veränderung der Qualität der Absorption, und zwar, wenn man von der schwächer absorbierenden (farblosen) Form ausgeht, graphisch durch eine Verschiebung des *aci*-Nitro-Bandes nach dem Rot bei konstanter Höhe desselben. So bildet die farblose *aci*-Nitro-barbitursäure in ihren gelben wäßrigen Lösungen ein Valenzisomerie-Gleichgewicht:



Die meisten Nitro-Körper bilden nur eins von diesen beiden Gleichgewichten. Gewisse konjugierte *aci*-Nitro-Verbindungen isomerisieren sich also zu echten Nitro-Körpern, aber nicht zu Chromoisomeren; andere zu Chromoisomeren, aber nicht zu echten Nitro-Körpern. Zu den nur in chromoisomeren Formen existierenden konjugierten *aci*-Nitro-Körpern gehören auch die *p*-Nitro-phenole und ihre Derivate, die wegen ihrer großen optischen Ähnlichkeit mit den Nitro-barbitursäuren die Bedeutungslosigkeit des Benzolrings für das Zustandekommen der selektiven Absorption, wenigstens für die *para*-Reihe, deutlich beweisen.

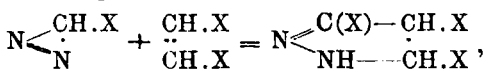
Zwischen den negativ substituierten Nitro-Verbindungen einerseits und den negativ substituierten Ketonen (z. B. Acetessigester) andererseits besteht eine weitgehende optische und chemische Analogie, auch hinsichtlich ihrer Isomerisation, wonach den konjugierten *aci*-Nitro-Körpern die »konjugierten« Enolsalze entsprechen.

#### 14. Eduard Buchner: Widerlegung der Ansichten C. Bülow's über die Pyrazolin-carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Januar 1912.)

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Ester mit Äthylenbindung habe ich vor längerer Zeit<sup>1)</sup> für das Beispiel des Fumar-säureesters wie folgt formuliert<sup>2)</sup>:



wonach bei der Kondensation im vorliegenden Fall Pyrazolin-tricarbonsäureester entsteht. Im letzten Heft dieser Berichte<sup>3)</sup> hat nun Carl Bülow nur auf Grund theoretischer Erwägungen eine

<sup>1)</sup> A. 273, 226 [1893].

<sup>2)</sup> Die Carbmethoxygruppe sei durch X bezeichnet.

<sup>3)</sup> B. 44, 3710 [1911].