

63. A. Hantzsch und F. Hein: Absorption und Konstitution der farbigen Alkalisalze aus Nitro-triphenylmethanen und verwandten Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1918)

Diese Arbeit knüpft an die von dem einen von uns mit Hedley¹⁾ ausgeführte optische Untersuchung über die Salzbildung des Mono-, Di- und Trinitro-methans an, und bezweckte in erster Linie die entsprechende Untersuchung der Salze aus Mono-, Di- und Trinitro-triphenylmethanen.

Daß das gelbliche *p*-Trinitro-triphenylmethan sich mit tief violetter Farbe in alkoholischem Kali auflöst, ist längst bekannt²⁾; ebenso verhalten sich aber auch viele andere mehrfach nitrierte aromatische Nitrokörper, während das Mononitroderivat nur gelbe Salze bildet. Wie gezeigt werden wird, findet auch hier eine der Salzbildung der Nitro-methane entsprechende Umlagerung statt, der zufolge sich — zunächst rein strukturell — eine Nitrogruppe unter chinoider Umlagerung in die *aci*-Nitrogruppe verwandelt: $\text{Ar}_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{Ar}_2\text{C} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NO}_2\text{Me}$, während durch Vermehrung der Zahl der *p*-Nitrogruppen die Farbvertiefung nicht über Violett hinausgeht. Im Anschluß an diese Nitro-triphenylmethansalze sind aber auch noch solche verwandte aromatische Nitrokörper auf Salzbildung untersucht worden, bei denen an Stelle der CH-Gruppe ein oder mehrere stickstoffhaltige Reste stehen, also die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ durch Alkali in die chinoiden Gruppe $\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{NO}_2\text{Me}$ umgelagert wird — nämlich einfach oder mehrfach nitrierte Diphenylamine, Hydrazobenzole und Diazoaminobenzole, deren einfachste Repräsentanten also den Formeln $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ und $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ entsprechen.

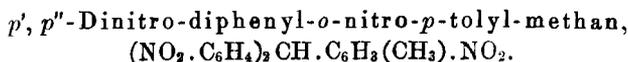
Der optischen Untersuchung vorangestellt sei der
Chemische Teil.

In der Reihe Mono-, Di- und Trinitro-triphenylmethan fehlt das Zwischenglied. Das einfache *p*-Dinitro-triphenylmethan ist nicht bekannt, aber wohl in den zähen, harzigen Nebenprodukten der Nitrierung des Triphenylmethans zum *p*-Trinitro-triphenylmethan enthalten, deren Trennung von E. und O. Fischer³⁾ und auch von uns vergeblich versucht worden ist. Auch aus *p*-Tolyl-diphenylmethan wurde durch Nitrierung nicht der gesuchte Dinitrokörper erhalten,

¹⁾ B. 41, 1195 [1908]. ²⁾ V. v. Richter, B. 21, 2476 [1888].

³⁾ A. 194, 254 [1878].

sondern ein Trinitroderivat, in dem also eine Nitrogruppe sich nicht in *para*-Stellung befinden kann.



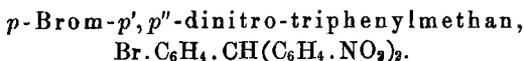
6 g *p*-Tolyl-diphenyl-methan, dargestellt aus Benzhydrol und Toluol vermittlems Zinntetrachlorid¹⁾, wurden allmählich unter Eiskühlung in 60 g rote, rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei sich der Kohlenwasserstoff unter vorübergehender Dunkelbraunfärbung glatt löst. Aus der gelben Flüssigkeit wurde durch Wasser das Nitrierprodukt in fast weißen Flocken gefällt, aus Äther krystallinisch erhalten und aus der heißen Acetonlösung nach Zusatz von Methylalkohol beim Abkühlen in schönen, weißen Kryställchen abgeschieden, die auch nach weiterem Umkrystallisieren konstant bei 131° schmelzen.

0.2418 g Sbst.: 22.14 ccm N (19.5°, 760 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.70.

Der Körper löst sich sehr leicht in Aceton und Chloroform, ziemlich in Äther und Benzol, aber fast gar nicht in Äthylalkohol, Methylalkohol und Ligroin. Mit Natriumalkoholat gibt er ein intens rotviolettcs Salz.

Während also die *p*-Methylgruppe den Eintritt einer dritten Nitrogruppe nicht verhindert, sondern sie nur in eine andere als die *para*-Stellung dirigiert, geschieht dies durch ein *p*-Bromatom; denn man erhält aus *p*-Brom-triphenylmethan das gewünschte Dinitroderivat.



5 g *p*-Brom-triphenylmethan werden in ca. 40 ccm warmem Eisessig gelöst und nach schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 40 ccm roter, rauchender Salpetersäure allmählich unter gutem Umschütteln versetzt. Die hierbei entstehende Trübung (wahrscheinlich wieder abgeschiedenes *p*-Brom-triphenylmethan) wird durch längeres Schütteln nach Zusatz der Salpetersäure und besonders durch gelindes Erwärmen wieder gelöst. Dann wird der durch Wasser abgeschiedene Nitrokörper aus möglichst wenig Eisessig nach längerem Stehen in Krystallen erhalten, die, mit Eisessig gewaschen und über Natronkalk getrocknet, bei etwa 148° schmelzen. Der aus dem Eisessigfiltrat durch Wasser gefällte Rückstand gibt, nach dem Trocknen wiederum in Eisessig gelöst, nochmals eine größere Menge Substanz. Die Rohausbeute beträgt ca. 1.5 g, also etwas über 25 % der angewandten

¹⁾ Bistrzycki, B. 37, 659 [1904].

Menge. Rein wird der Körper durch Lösen in wenig heißem Aceton und Fällen mit Methylalkohol in weißen Krystallblättchen vom Schmp. 165.5° erhalten.

0.1689 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 761 mm).

$C_{19}H_{13}O_4N_2Br$. Ber. N 6.78. Gef. N 7.03.

(Für Mononitrokörper ber. 3.80, für Trinitrokörper ber. 9.18.)

Auch *p*-Brom-*p',p''*-dinitro-triphenylmethan löst sich leicht in Aceton und Chloroform, mäßig in Alkohol und Äther, aber kaum in Methylalkohol.

Das *p*-Trinitro-triphenylmethan konnte aus Triphenylmethan wegen Mangel an genügender Menge von roter, rauchender Salpetersäure nicht mit dieser, wohl aber mit einer schwächeren Säure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure folgendermaßen dargestellt werden:

In ein Gemisch von 78 g 60-proz. Salpetersäure und 120 g konzentrierter Schwefelsäure trägt man bei etwa 0° 10 g feingepulvertes, sehr reines Triphenylmethan unter gutem Rühren und unter Eiskühlung allmählich ein, erwärmt alsdann, ohne das Rühren zu unterbrechen, im Wasserbad auf 40°, worauf sich das Reaktionsgemisch vermöge der Reaktionswärme über die Badtemperatur erhitzt, rührt alsdann nach Entfernung des Wasserbades, bis die Temperatur auf 20° gesunken ist, gießt dann in Wasser und reinigt den Trinitrokörper entweder nach E. und O. Fischer¹⁾ durch Auskochen mit Eisessig und durch Umkrystallisieren aus Benzol- oder auch durch Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Äther, wobei die harzigen Nebenprodukte herausgelöst werden. Der Rückstand wird in warmem Chloroform gelöst und durch Äther der reine Trinitrokörper vom Schmp. 207° in einer Ausbeute von 55 % des angewandten Triphenylmethans abgeschieden, doch nur dann, wenn dieses sehr rein und feingepulvert verwendet worden war und das Nitriergemisch sich nicht bis zur Entwicklung roter Dämpfe erhitzt hatte.

Die Salze aus Nitro-triphenylmethanen

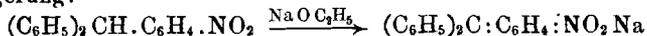
sind viel unbeständiger als die aus Nitromethanen; sie lassen sich ohne Zersetzung aus ihren Lösungen kaum isolieren und verändern sich selbst in ihren aus den Nitrokörpern durch alkoholisches Kali zu erhaltenden Lösungen mehr oder minder rasch, wohl unter dem Einfluß des bei ihrer Darstellung nicht zu vermeidenden Überschusses an Alkaliäthylat.

Wie zu erwarten, ist ihre Lichtabsorption infolge eines bei der Isomerisation chinoid gewordenen Benzolringes (also der Bildung des

¹⁾ A. 194, 254 [1878].

Komplexes :C₆H₄:NO₂Me) viel stärker als die der aliphatischen *aci*-Nitrosalze. So sind hier schon die Mononitrosalze gelb, die Dinitro- und Trinitrosalze violett. Durch die zweite Nitrogruppe wird also bereits das Maximum der Farbvertiefung erreicht, das durch die dritte Nitrogruppe nicht mehr gesteigert wird. Ebenso wird das Absorptionsspektrum durch die zweite Nitrogruppe sehr wesentlich, durch die dritte aber nur noch unwesentlich verändert.

Die Salzbildung des Mononitro-triphenylmethans¹⁾ ist noch dadurch bemerkenswert, daß sie ein direkt mit dem Auge zu verfolgendes Zeitphänomen ist. Die alkoholische Lösung bleibt nach Zusatz von Natriumäthylat zuerst noch farblos, wird dann allmählich gelb und erreicht das Maximum der Farbe und Absorption, das ist die totale Salzbildung, erst nach einiger Zeit. Diese langsame Salzbildung ist zugleich ein Beweis der gleichzeitigen intramolekularen Umlagerung:



und eignet sich sehr gut als Vorlesungsversuch zur Veranschaulichung dieser nur bei Pseudosäuren (und allerdings auch bei der Kohlensäure) zu beobachtenden Reaktion. Durch photographische Aufnahme ein und derselben Schichtdicke zu verschiedenen Zeiten wurde ermittelt, daß die Salzbildung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 15 Minuten praktisch beendet ist.

Die tiefvioletten Salze aus Di- und Trinitro-triphenylmethanen sind so empfindlich, daß sich die Lösungen der Nitrokörper in überschüssigem, alkoholischem Kali bei Zimmertemperatur schon nach 1 Std. merklich entfärben. Versuche zu ihrer Isolierung wurden aus diesem Grunde nicht vorgenommen, waren aber auch für die allein wichtige, später folgende optische Untersuchung nicht erforderlich.

p-Trinitro-triphenylmethan gibt übrigens nicht nur mit Natrium- und Kaliumalkoholat tieffarbige Salze, sondern auch mit Ammoniak und aliphatischen Aminen, aber nicht mit Pyridin. So löst es sich in alkoholischem Ammoniak blau und in homogenem Piperidin mit intensiv dunkelblauer Farbe auf. Der Farbunterschied zwischen den blauvioletten Lösungen in Alkalialkoholaten und der rein blauen Lösung in Piperidin ist auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen. So werden die violetten Lösungen in Natriumalkoholat durch Piperidin-zusatz blau, durch viel Alkohol aber wieder violett gefärbt und umgekehrt.

Daß auch Nitro-diphenylmethane sich optisch analog verhalten, geht daraus hervor, daß sich 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylmethan in alkoholischem Kali mit blauer Farbe löst²⁾.

¹⁾ Baeyer und Löhr, B. 23, 1622 [1890].

²⁾ V. v. Richter, B. 21, 2470 [1888].

Nitrierte Diphenylamine, Hydrazobenzole, Diazoaminokörper und ihre Salze.

(Nach Versuchen von Hrn. M. Hardtmann.)

p-Nitro-diphenylamin konnte merkwürdigerweise nach der von O. N. Witt¹⁾ anscheinend recht genau beschriebenen Methode nicht oder wenigstens nicht in befriedigender Ausbeute erhalten werden; fast stets entstand das primär gebildete Diphenylnitrosamin und höher nitrierte Derivate. Sehr schlechte Ausbeute ergab auch die Methode von I. Goldberg²⁾ aus *p*-Nitranilin und Brombenzol und gar keine die von Störmer³⁾ (aus Diphenylamin und Stickstofftrioxyd), womit natürlich nicht die Richtigkeit all dieser Angaben bestritten, sondern nur gesagt sein soll, daß die betreffenden Reaktionen unter nicht angegebenen, bezw. vielleicht schwer zu beschreibenden Bedingungen in anderer Richtung verlaufen.

Sicher und in guter Ausbeute wurde es nach Lellmann⁴⁾ aus Benzoyl-diphenylamin durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure erhalten, wenn nur das Benzoylderivat vorher sorgfältig gereinigt worden war. Die Verseifung des nitrierten Benzoyl-diphenylamins mit alkoholischem Kali lieferte dann glatt *p*-Nitro-diphenylamin vom Schmp. 132°.

Zur Darstellung von *p*-Nitro-diazoaminobenzol ist nur zu bemerken, daß man das aus reinem *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Anilin in Eisessiglösung erhaltene, gelöst bleibende Produkt erst durch Zusatz von wäßriger Natriumacetatlösung gut ausfällen kann.

p,p'-Dinitro-diazoaminobenzol wird aus *p*-Nitranilin und Amylnitrit⁵⁾ nur auf Zusatz von 1 Tropfen Essigsäure mit Sicherheit gewonnen, während ohnedem die Reaktion schwer in Gang kommt.

Salze aus Nitro-diphenylaminen.

p-Nitro-diphenylamin löst sich in Alkohol mit schwach gelber, aber schon in 1-proz. alkoholischem Kali mit intensiv roter Farbe, also mit tieferer Farbe als *p*-Nitro-triphenylmethan; doch wird die Lösung dieses *para*-chinoiden Salzes $C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : NO_2 K$ nach einiger Zeit bräunlich. Umso auffallender ist es, daß das isomere *ortho*-Nitro-diphenylamin, das sich gelbrot, also tieferfarbig in Alkohol löst, durch Alkalisieren diese Farbe nicht verändert, unter diesen Bedingungen also nicht in das *ortho*-chinoide Salz übergeht.

¹⁾ B. 11, 757 [1878]. ²⁾ B. 40, 4546 [1907]. ³⁾ B. 31, 2535 [1898].

⁴⁾ B. 15, 826 [1882]. ⁵⁾ Pawlewski, B. 27, 1565 [1894].

4,4'-Dinitro-diphenylamin bildet gleich dem Di-, Tri- und Hexanitro-triphenylmethan tief violette Salze; sehr merkwürdig ist es daher, daß die Salze aus Hexanitro-diphenylamin bekanntlich nur gelbrote und auch viel weniger intensive Farbe besitzen.

Die Alkalisalze des *p*-Dinitro-hydrazobenzols sind auch dunkelviolett.

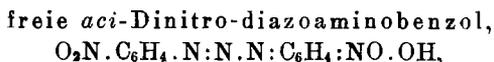
Die Salze des Mono- sowie des gelben Dinitro-diazoaminobenzols sind gleichfalls violettrot¹⁾. Nach den Versuchen des Hrn. M. Hardtmann sind aber die Salze des Dinitro-diazoaminobenzols im Unterschied zu allen übrigen so beständig, daß sie in der alkalischen Lösung sogar ohne Veränderung gekocht und daraus als metallisch schimmernde Blättchen von rotem Strich erhalten werden können. Das Natriumsalz soll nach R. Meldola²⁾ wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysierbar sein; in Richters Lexikon der organischen Verbindungen³⁾ wird es als ein Dimetallsalz $C_{12}H_7O_4N_5Na_2$ angeführt, obgleich das Dinitro-diazoaminobenzol, $O_2N.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.NO_2$, nur ein saures H-Atom enthält. Tatsächlich ist es auch ein Monometallsalz, $C_{12}H_8O_4N_5Na$, und auch leicht indirekt analysierbar: Das aus der kochend bereiteten Lösung des Nitrokörpers in wäßrig-alkoholischem Natron erhaltene, nur scharf abgepreßte, also nicht ausgewaschene, im Exsiccator gewichtskonstant gewordene Salz ergab nach Digerieren mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure bis zur Gelbfärbung durch Rücktitration der unverbrauchten Säure:

Ber. Na 7.47. Gef. Na 7.61.

Das Salz wird aber auch schon durch Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig hydrolysiert, denn das Filtrat von dem bis zur neutralen Reaktion ausgewaschenen ursprünglichen Salz enthält das gesamte Alkali:

Ber. Na 7.47. Gef. Na 8.14.

Diese Beständigkeit der Salze überträgt sich auch auf die zugehörige Säure. Das bisher noch unbekannte



ist wohl der stabilste Repräsentant dieser wenig zahlreichen chinoiden *aci*-Nitrokörper. Seine Existenz wurde wohl nur deshalb bisher übersehen, weil es sich in Lösung und auch schon bei Anwesenheit lösend wirkender Medien sehr rasch in den echten Nitrokörper zurückverwandelt und die früheren Beobachter meist diese Bedingungen nicht ausgeschlossen, also nicht rein wäßrige Lösungen von Alkalien bezw. Säuren verwendet haben.

¹⁾ E. Bamberger, B. 27, 1952 [1894].

²⁾ Soc. 51, 445 [1887].

³⁾ Bd. II, 2177 (3. Aufl., 1911).

So bleibt der freie *aci*-Nitrokörper beim Waschen des Natriumsalzes mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats zurück und ist dem Natriumsalz äußerlich so ähnlich, daß dessen totale Hydrolyse durch kaltes Wasser mit bloßem Auge gar nicht wahrzunehmen und deshalb wohl auch nicht bemerkt worden ist, da E. Bamberger (l. c.) nur erwähnt, daß das Salz mit kochendem Wasser den gelbgrünen Nitrokörper zurückbildet. Auch aus den heiß gesättigten und beim raschen Abkühlen noch übersättigten wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes fällt der *aci*-Nitrokörper beim Ansäuern in grünschimmernden Flocken aus und bildet sich sogar aus dem gelben, echten Nitrokörper, wenn man dessen natürlich sehr verdünnte, kochend gesättigte, rein wäßrige Lösung sehr rasch abkühlt, ebenfalls in Form amorpher, grünschimmernder Flocken. Hierdurch wird angezeigt, daß der echte Nitrokörper schon durch Wasser wenigstens teilweise in die *aci*-Form verwandelt wird. In trockenem Zustande und auch unter kaltem Wasser ist das *aci*-Dinitro-diazoaminobenzol wegen seiner minimalen Löslichkeit einige Zeit haltbar. So wird es in trockenem Zustande meist erst nach 10–14 Tagen wieder rein gelb, aber durch Alkohol sofort zum gelben, echten Nitrokörper zurückisomerisiert, und ist deshalb auch nur aus alkoholfreien Lösungen zu erhalten. Nur die Acetonlösung des gelben Nitrokörpers ist stark rotstichig, enthält also ein Gleichgewicht von echtem und *aci*-Dinitro-diazoaminobenzol. Beim langsamen Erhitzen wird der *aci*-Körper allmählich in den echten Nitrokörper umgewandelt und schmilzt dann, wie dieser, bei 233°, meist unter explosionsartiger Zersetzung; wenn man aber das Schmelzpunktsröhrchen in ein vorher erhitztes Bad von Schwefelsäure taucht und schnell weiter erhitzt, so tritt der gleiche Vorgang schon bei tieferer Temperatur ein — ein Zeichen dafür, daß die *aci*-Verbindung instabiler ist als der echte Nitrokörper.

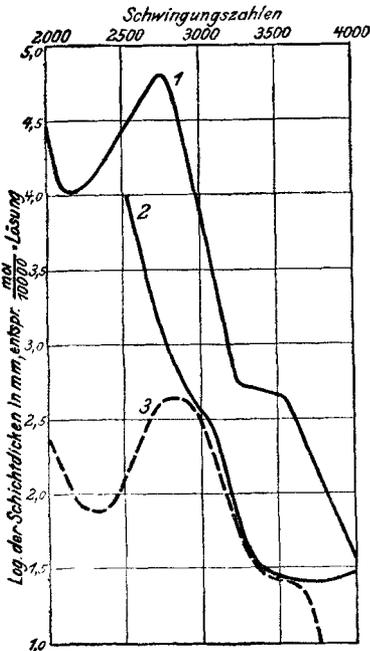
Die Lichtabsorption der Nitrokörper und ihrer Salze zu ermitteln, war deshalb die Hauptaufgabe dieser Arbeit, weil dadurch festgestellt werden konnte, ob und wie weit die bei der Salzbildung der einfachsten Nitrokörper, des Mono-, Di- und Trinitromethans, beobachteten Eigentümlichkeiten auch bei diesen komplizierten Nitrokörpern der Benzolreihe auftreten.

Vorher ist zu bemerken, daß alle alkalischen Lösungen wegen ihrer Zersetzlichkeit möglichst rasch und unter Kontrolle ihrer optischen Konstanz während der Zeit des Photographierens aufgenommen worden sind; ferner, daß die des Trinitro-triphenylmethans sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol nur bei Anwesenheit einer gewissen Menge Benzol herstellen ließen, und daß deshalb auch die Di- und Mononitrokörper in diesen Alkohol-Benzol-Gemischen optisch

untersucht wurden — wobei noch festgestellt wurde, daß die Absorption dieser tieffarbigem Salzlösungen durch die des Benzols nicht merklich beeinflußt wird. So wurden zunächst aus einem Gemisch von 200 ccm Alkohol und 50 ccm Benzol $n_{1/500}$ -Lösungen der Nitrokörper hergestellt und dann mit 250 ccm einer $n_{1/2}$ -Lösung von Natrium in Alkohol zur $Mol_{1/1000}$ -Lösung der Salze vermischt; ähnlich wurden auch die $Mol_{1/10000}$ -Lösungen bereitet, aber so, daß auch in diesen die Konzentration des Natriumäthylats $n_{1/4}$ betrug. Alsdann war auch die Salzbildung von der Konzentration unabhängig, also vollständig.

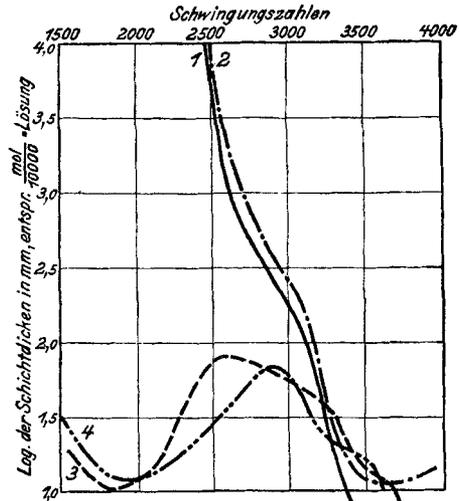
Tafel I zeigt, daß das fast allgemein absorbierende Mononitrotriphenylmethan bei der Salzbildung stark selektiv wird, und daß die Gruppe $>C:C_6H_4:NO_2Me$ durch ein chinoides Band charakterisiert wird, das dem des Chinons ähnlich ist und nur sehr viel tiefer liegt.

Tafel I.



1. Chinon in C_2H_6O .
2. *p*-Mononitrotriphenylmethan in C_2H_6O .
3. Na-Salz in $C_2H_6O + C_6H_6$.

Tafel II.



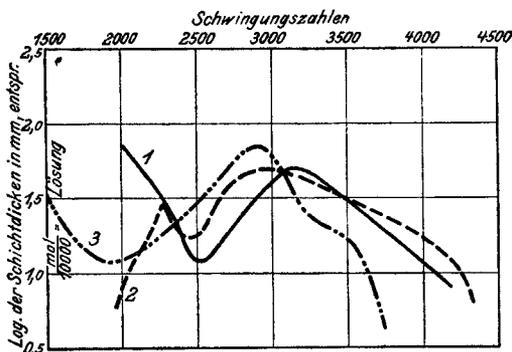
1. Trinitro-triphenylmethan in Chloroform.
2. Brom-dinitro-triphenylmethan in Alkohol.
3. Na-Salz des Trinitro-triphenylmethans in Alkohol und Benzol.
4. Na-Salz des Brom-dinitro-triphenylmethans in Alkohol und Benzol.

Di- und Trinitro-triphenylmethan absorbieren nach Tafel II sehr ähnlich wie der Mononitrokörper, ihre violetten Salze sind aber von den gelben Mononitrosalzen durch viel stärkere und andersartige Ab-

sorption sehr wesentlich, unter einander aber nur unwesentlich verschieden, — worauf in der Diskussion besonders Bezug genommen werden wird.

Tafel III läßt erkennen, daß die tief dunkelroten, bezw. violett-roten Salzlösungen der gelben *p*-Mono- und *p,p'*-Dinitro-diphenylamine im Ultraviolett ein ziemlich gleich verlaufendes flaches Band besitzen,

Tafel III.



- | | |
|--------------------------------------|-----------------|
| 1. <i>p</i> -Mononitro-diphenylamin | } als Na-Salze. |
| 2. <i>p,p'</i> -Dinitro-diphenylamin | |
| 3. Brom-dinitro-triphenylmethan | |

während sie sich im sichtbaren Spektralbereich wesentlich von einander unterscheiden. Zweifellos liegen bei diesen nitrierten Diphenylaminen verwickeltere Verhältnisse vor, was schon aus den bereits erwähnten Tatsachen ersichtlich wird, daß das bräunrote *o*-Nitro-diphenylamin in seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Alkali überhaupt nicht seine Farbe verändert, also keine Salze bildet, und daß die Hexanitro-diphenylaminsalze, wie schon der bloße Augenschein lehrt, nur orangerot und viel weniger intensiv sind als die Salze des *p*-Mono- und *p,p'*-Dinitro-diphenylamins.

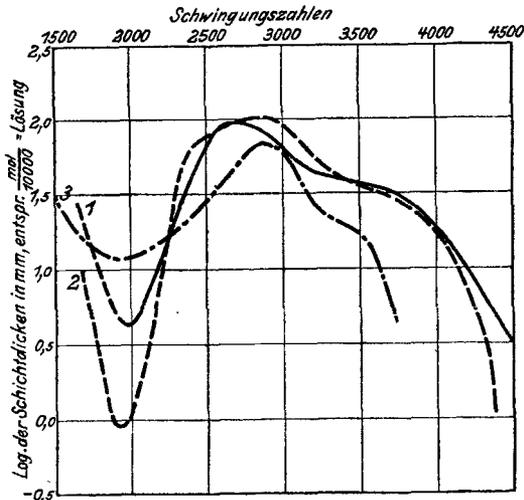
Nach Tafel IV (S. 502), die (ebenso wie Tafel III) zum Vergleich die Kurve der *p,p'*-Dinitro-triphenylmethansalze enthält, sind schon die Salze aus Mononitro-diazoaminobenzolen, $C_6H_5.N:N.N:C_6H_4:NO_2Me$, den letzteren so ähnlich, daß die zweite Nitrogruppe in den *p*-Dinitro-diazoaminobenzolsalzen die Absorption nur noch im sichtbaren Spektralgebiet verstärkt, aber sonst kaum verändert.

Diskussion.

Der optische Vergleich der Salze der Nitro-phenylmethane mit den Salzen der einfachsten Nitromethane zeigt in beiden Reihen dieselben merkwürdigen optischen und somit auch chemischen Veränderungen mit zunehmender Zahl der Nitrogruppen, natürlich mit dem

fast selbstverständlichen Unterschied, daß die Salze der Triphenylmethan-Reihe wegen ihrer drei Phenylgruppen sehr viel stärker absorbieren, und daß außerdem bereits die Mononitrosalze wegen der gerade bei ihnen durch ihre langsame Salzbildung nachgewiesenen Umlagerung zu der chinoiden Gruppe $>C:C_6H_4:NO_2Me$ ein selektives und chinonähnliches Band aufweisen.

Tafel IV.



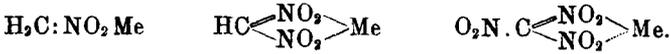
1. *p*-Mononitro-diazoaminobenzol¹⁾
 2. *p, p'*-Dinitro-diazoaminobenzol¹⁾
 3. Brom-dinitro-triphenylmethan
- } als Na-Salze.

Wie der eine von uns²⁾ schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat, besitzen die farblosen Salze aus Mononitromethan noch keine selektive Absorption in dem zugänglichen Gebiet des Ultraviolett; dagegen sind die gelben Salze aus Dinitromethan durch ein tiefes Farbband charakterisiert, das sich bei den Salzen aus Trinitromethan nicht mehr vertieft und auch nicht mehr wesentlich verändert. Dies bedeutet: Erst die zweite Nitrogruppe erzeugt im Verein mit der ersten den wesentlichen optischen Effekt, also die gelbe, chromophore Gruppe; beide Nitrogruppen beteiligen sich also an der Salzbildung; die dritte Nitrogruppe ist dagegen hierfür unwesentlich — oder: die chromophore Gruppe wird durch Konjunktion von zwei — aber auch nur von zwei Nitrogruppen gebildet.

¹⁾ Der im sichtbaren Spektralbereiche befindliche Teil des Bandes ist nur schätzungsweise angegeben.

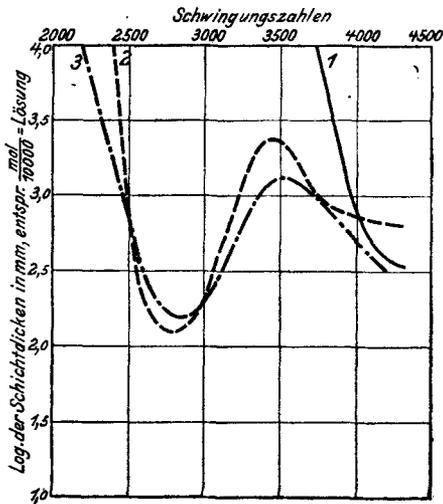
²⁾ s. Hedley, B. 41, 1195 [1908].

Diese Verhältnisse werden durch die neben einander gestellten Absorptionskurven der drei Salzreihen auf Tafel V und am einfachsten durch die folgenden »Komplex- oder Konjunktionsformeln« wiedergegeben:



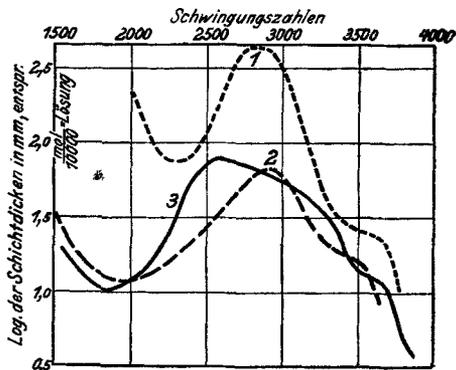
Ganz analog verhalten sich auch die Nitro-triphenylmethane beim Übergang in ihre Salze. Diese Ähnlichkeit ist schon dem Auge wahrnehmbar: Die Mononitrosalze sind gelb, die Dinitro- und Trinitrosalze aber beide violett; der Vergleich ihrer Spektren auf Tafel VI zeigt, daß auch hier die Absorption durch Eintritt der zweiten Nitrogruppe sehr wesentlich verschoben und vertieft, durch die dritte Nitrogruppe aber nicht mehr wesentlich verändert wird. Sogar die sechs Nitrogruppen des Hexanitro-triphenylmethans¹⁾ wirken bei der Salzbildung nicht merklich stärker, da sich auch dieser Nitrokörper in Alkalien nur mit blauvioletter (nicht grüner) Farbe löst. Damit erhalten also die Salze aus Nitro-triphenylmethanen die den Salzen aus Nitro-methanen ganz entsprechenden Formeln:

Tafel V.



1. Nitro-methan-
2. Dinitro-methan-
3. Trinitro-methan- } als Na-Salze.

Tafel VI.

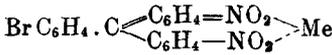


1. Mononitro-triphenylmethan
2. Dinitro-brom-triphenylmethan
3. Trinitro-triphenylmethan } als Na-Salze.

¹⁾ v. Baeyer und Villiger, B. 36, 2779 [1903].

Mononitrosalze
 $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : NO_2, Me$
 gelb, einfach chinoid

Dinitrosalze



Trinitrosalze

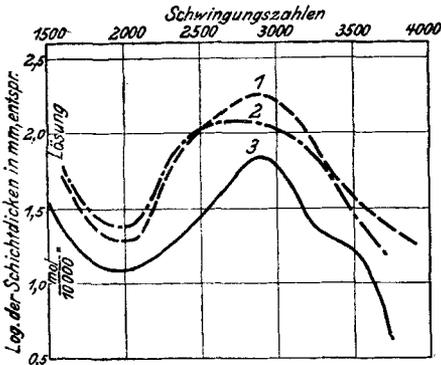


violett, konjugiert-chinoid.

Dieselbe Eigentümlichkeit zeigt sich aber auch bei der Salzbildung anderer, bereits früher untersuchter aromatischer Polynitro-

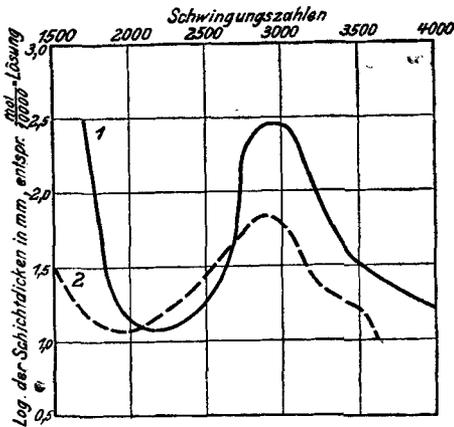
körper; ihre Salze sind gleichfalls violett und deren Spektren denen der violetten Polynitro-triphenylmethansalze so ähnlich, daß man in ihnen einen analogen chromophoren Komplex mit einem chinoiden Benzolrest und zwei, aber auch nur zwei konjugierten, an der Salzbildung beteiligten Nitrogruppen annehmen muß. Dies gilt zunächst nach Tafel VII für die Salze aus Di- und Trinitro-phenyl-malonester und Dinitro-phenyl-essigester, deren Kurven fast genau so, nur etwas höher verlaufen als die der Salze aus *p*-Brom-dinitro-triphenylmethan. Ferner trifft dies auch nach Tafel VIII für die violetten Salze von der Strukturformel

Tafel VII.

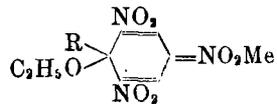


1. K-Salz aus Dinitrophenyl-malonester in C_2H_6O .
2. K-Salz aus Trinitrophenyl-malonester in H_2O .
3. Na-Salz aus Brom-dinitro-triphenylmethan in Alkohol und Benzol.

Tafel VIII.

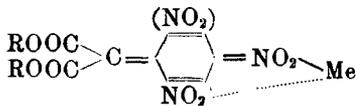


1. Na-Salz aus Trinitro-benzol + $NaOC_2H_5$.
2. Na-Salz aus Brom-dinitro-triphenylmethan.

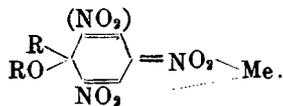


zu, die aus Trinitro-benzol oder Trinitro-anisol und alkoholischem Kali entstehen.

Überall nimmt also die zweite, nicht aber die dritte Nitrogruppe an der Bildung des Chromophors teil; auch die letzteren Verbindungen sind konjugierte *aci*-Dinitrosalze, in deren Formeln die eventuell noch vorhandene dritte Nitrogruppe als unwesentlich eingeklammert ist:

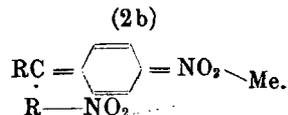
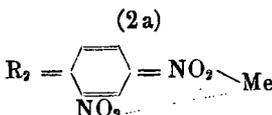
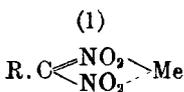


Salze aus Di- und Trinitro-phenyl-malonestern



Salze aus Trinitro-benzolen.

Alle diese Salze sind also trotz ziemlicher konstitutiver Verschiedenheit einander doch optisch überaus ähnlich durch das Vorhandensein eines breiten, tiefgelegenen Farbbandes mit dem Maximum bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 2000$, dem im Ultraviolett bei $\frac{1}{\lambda} = 2500\text{--}3000$ ein ebenfalls tiefliegendes Minimum folgt. Allen diesen Salzen muß also trotz ihrer bisweilen recht verschiedenen Struktur ein und dieselbe chromophore Gruppe gemeinsam sein, deren Zusammensetzung sich aus der Formel der am einfachsten konstituierten Salze ergibt, also aus der der Salze von mehrfach nitrierten Phenyl-malonestern und von Trinitro-benzolen. Erstens ist wesentlich, daß diese violetten Salze wie die gelben Salze aus mehrfach nitrierten Methanen zwei (aber auch nur zwei) durch das Metallatom mit einander konjugierte Nitrogruppen enthalten; zweitens aber außerdem noch als Ursache der Farbvertiefung von Gelb nach Violett, daß sie einen, aber auch nur einen Benzolring enthalten, der mit einer *aci*-Nitrogruppe direkt verbunden und dadurch chinoid geworden ist. Für die Bindung der zweiten Nitrogruppe bestehen dagegen keine bestimmten Bedingungen; sie kann sowohl direkt an denselben Benzolring gebunden sein wie in den Salzen aus Trinitro-benzolen und Polynitrophenyl-malonestern, als auch durch einen dazwischen geschobenen zweiten Benzolring eingefügt werden wie in den Salzen aus Polynitro-triphenylmethanen. In Analogie mit dem gelben Chromophor der aliphatischen Di- und Trinitrosalze (1) entspricht also der violette chromophore Komplex der aromatischen Polynitrosalze einer der beiden Formeln (2a) bzw. (2b):



Unwesentlich, also zum chromophoren Komplex nicht gehörig sind dagegen alle übrigen etwa noch vorhandenen sogen. chromophoren Gruppen, z. B. mehr als zwei Nitrogruppen, wie in den Salzen aus Trinitro-benzol-Derivaten und aus Tri- und Hexanitro-triphenylmethan; ebenso auch die Anwesenheit von mehr als einem Benzolring, wie in den Salzen aus nitrierten Di- und Triphenylmethanen. Unwesentlich ist sogar — wenigstens innerhalb weiter Grenzen — die gegenseitige Stellung und Entfernung der beiden konjugierten Nitrogruppen, da sie sich z. B. in den Salzen aus Trinitro-benzolen in einem Benzolring in *meta*-Stellung, aber in den Salzen aus nitrierten Triphenylmethanen an zwei Benzolringen in *para*-Stellung befinden. Belanglos ist es endlich auch, ob der eine notwendige Benzolring wirklich chinoid ist, wie in den meisten Salzen, oder nur »chinolid«, wie in den Salzen aus Trinitro-benzolen. Wohl aber kann, was für die aliphatische Reihe durch die Arbeiten über die Salze aus Nitroketonen und Nitro-barbitursäure usw.¹⁾ erwiesen worden ist, auch in diesen Salzen der Benzolreihe eine Nitrogruppe ohne wesentliche Änderung der Lichtabsorption durch eine Carbonylgruppe ersetzt werden. Denn wie die Salze aus Nitroketonen mit der gelben chromophoren Gruppe $C \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{Me}$ den Salzen mit der gelben chromophoren Gruppe $C \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array} \text{Me}$ optisch sehr ähnlich sind, so bildet auch nach Opolski²⁾ und seinen Mitarbeitern der Mononitrophenylessigester, $O_2N.C_6H_4.CH_2.COOR$, violette Salze, die wohl nur die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CH.CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{Me} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$ besitzen können. Und da nach demselben Autor und nach J. Lifschitz³⁾ auch *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzylcyanide, $O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$, violette Salze bilden, kann auch die Cyangruppe die Funktion der zweiten Nitrogruppe übernehmen.

Verallgemeinert ergibt sich also: Die farbigen Komplexe dieser organischen Stoffe werden nicht durch Mitwirkung aller, sondern nur einiger weniger chromophoren Gruppen, also durch selektive Konjunktion gebildet, und zwar bei den violetten Salzen aus Polynitrobenzolderivaten nur aus einer chinoiden *aci*-Nitrogruppe: $C_6H_4:NO_2Me$, und einer zweiten (anscheinend beliebig gestellten) Nitrogruppe, die mit der ersten durch das Metall konjugiert wird.

¹⁾ Hantzsch, B. 40, 1523 [1907].

²⁾ B. 49, 1606 [1916]. ³⁾ B. 48, 1732 [1915].

Die entgegengesetzte Ansicht, die von H. Kauffmann durch seine Theorie der »Valenzzersplitterung« vertreten und in seiner Valenzlehre (S. 362 und 456—458) auch speziell in ihrer Anwendung auf die Salze von Polynitrokörpern der Auffassung des einen von uns gegenübergestellt wird, entspricht also nicht den Tatsachen. Dies zu betonen, ist deshalb nötig, weil H. Kauffmann die obigen einfachen Konjunktionsformeln für die Salze aus Di- und Trinitro-methanen durch sehr komplizierte Valenzzersplitterungsformeln ersetzen zu dürfen geglaubt hat, auf Grund der Hypothese, daß »vom Metallatom Valenzlinien nicht nur zu einer, sondern zu allen Nitrogruppen (d. i. deren Sauerstoffatomen) führen«, was, um die sehr viel Raum einnehmenden Formeln Kauffmanns hier nicht wiederzugeben, kürzer annähernd so ausgedrückt werden kann, daß das Metall im Mononitrosalz mit zwei, im Dinitrosalz mit vier und im Trinitrosalz mit sechs Sauerstoffatomen verbunden sein soll. Da aber mit wachsender Valenzzersplitterung auch die Lichtabsorption zunehmen soll, so sollte sie sich mit steigender Zahl der Nitrogruppen wenigstens annähernd regelmäßig verstärken. Wie aber die Tafeln V und VI jedem Beobachter auf den ersten Blick veranschaulichen, wächst die Lichtabsorption im Gegenteil ganz unregelmäßig; sie wird sehr stark und prinzipiell verändert beim Übergang vom Mono- zum Dinitrosalz, bleibt aber beim Übergang zum Trinitrosalz im wesentlichen gleich und wird nur so schwach verändert, wie es zu erwarten ist, da doch das Trinitrosalz mit dem Dinitrosalz nicht optisch identisch sein kann, sondern ein wenig stärker absorbieren muß.

H. Kauffmanns »ganz andere Formelbilder, als sie Hantzsch und Hedley¹⁾ abgeleitet haben«, sind also lediglich deduktiv aus seiner Theorie, nicht aber induktiv aus den Tatsachen abgeleitet; sie drücken das Wesentlichste derselben, die diskontinuierlichen optischen Effekte bei zunehmender Zahl der chromophoren Nitrogruppen und die Bildung bestimmter chromophorer Komplexe, nicht aus und sind deshalb abzulehnen.

Daß Farbe und Lichtabsorption auch bei den *aci*-Nitrosalzen weniger von der Valenzzersplitterung, als rein chemisch durch verschiedene Anordnung der Atome beeinflußt werden, zeigt die Existenz chromoisomerer Salze aus Polynitrokörpern, — so z. B. von gelben, roten, violetten und grünen Salzen aus *p*-Nitrophenyl-nitro-methan, $O_2N.C_6H_4.CH_2.NO_2$ ²⁾, und auch von grünen und violetten Salzen aus *p*-Nitrophenyl-acetonitril, $O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ ³⁾. Die Art dieser Isomerie wird erst später erörtert werden.

¹⁾ B. 41, 1195 [1908]. ²⁾ A. Hantzsch, B. 40, 1533 [1907].

³⁾ J. Lifschitz, B. 48, 1732 [1915].

Die Salze aus nitranilin-ähnlichen Pseudosäuren sind natürlich auch, wie schon aus der früher nachgewiesenen Existenz von dunkel-farbigem *aci*-Nitroestern mit der Gruppe $C:NO \cdot OCH_3$ ¹⁾ und sogar von freien *aci*-Nitrokörpern beim Hexanitro-hydrazobenzol ²⁾ und beim Dinitro-diazoaminobenzol hervorgeht, analog den Salzen aus Nitrophenylmethanen, chinoid konstituiert mit der Gruppe $N:C_6H_4:NO \cdot OMe$, die also den Hauptbestandteil ihres Chromophors ausmacht. Doch ist ihre Lichtabsorption weniger einfach, da auch die nicht als Nitrogruppen vorhandenen Stickstoffatome sich optisch stark betätigen, also an der Bildung des Chromophors teilnehmen. Dies zeigt sich schon darin, daß die Salze aus *p*-Mononitro-diphenylamin, $C_6H_5 \cdot N:C_6H_4:NO_2 \cdot Me$, dunkler farbig sind und stärker absorbieren als die aus *p*-Mononitro-triphenylmethan. Ebenso wirken mehrere zwischen die beiden Nitrobenzolreste eingeschobene Stickstoff-Atome ganz anders als mehrere Kohlenstoffatome in gleicher Stellung. Schon symmetrisches Dinitroäthan und Dinitropropan ³⁾ geben überhaupt keine konjugierten Salze mehr. Dagegen wird durch zwei und sogar drei dazwischengeschobene N-Atome die Konjunktion nicht verhindert, sondern sogar begünstigt, also der Chromophor verstärkt und stabilisiert. Denn *p*-Dinitro-diazoaminobenzol, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bildet nach Tafel IV Salze von stärkerer Absorption als Di- und Trinitro-triphenylmethan und vermag sich sogar unter den oben mitgeteilten Bedingungen zu dem freien, konjugierten *aci*-Nitrokörper zu isomerisieren. Wahrscheinlich hängt diese Wirkung zwischen-geschobener N-Atome (im Gegensatz zu der der C-Atome) damit zusammen, daß sie asymmetrische Moleküle mit schiefen N-Atomen bilden und dadurch die Konjunktion von endständigen Nitrogruppen in langen Ketten durch räumliche Annäherung ermöglichen; im Sinne der Formel $N \left\langle \begin{array}{l} N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ N : C_6H_4 : NO_2 \end{array} \right\rangle H$.

Wegen dieses formell nicht einfach darstellbaren Einflusses derartiger Stickstoffatome auf den Chromophor haben wir auch von der weiteren optischen Untersuchung dieser Reihe, besonders aber von dem Vergleich der von O. N. Witt ⁴⁾ beschriebenen blauviolettten Salze aus Dinitro-hydrazobenzol mit denen aus Hexanitro-hydrazobenzol abgesehen; nur darauf sei bei diesem Anlaß aufmerksam gemacht, daß nach alledem die den Dinitrosalzen von O. N. Witt

¹⁾ A. Hantzsch und St. Opolski, B. 41, 1745 [1908].

²⁾ A. Hantzsch und J. Lister, B. 43, 1685 [1910].

³⁾ F. Keppler und V. Meyer, B. 25, 1711 [1892].

⁴⁾ B. 45, 1139 [1912]; vergl. auch Werner und Stiasny, B. 32, 3264 [1889].

zuerteilte Formel $O_2N.C_6H_4.NK.NK.C_6H_4.NO_2$ natürlich durch die chinoide Formel $KO_2N:C_6H_4:N.N:C_6H_4:NO_2K$ zu ersetzen ist. Und wenn die obige nichtchinoide Formel der Alkalisalze mit der Gruppe $-NK-NK-$ durch deren Überführung in das Dimethylderivat $O_2N.C_6H_4N(CH_3).N(CH_3).C_6H_4.NO_2$ anscheinend begründet worden ist, so sei demgegenüber immer wieder darauf hingewiesen, daß die Ableitung der Strukturformeln von Salzen aus den Formeln der aus ihnen hervorgehenden Alkylderivate sich bisher in allen Fällen als irreführend erwiesen hat.

64. A. Hantzsch: Zur Absorption und Konstitution der einfachsten Triphenylmethan- und Azo-Farbstoffe, sowie verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1918.)

In dieser Arbeit wird auf Grund der Lichtabsorption der einfachsten und wichtigsten Farbstoffe sowie ihres optischen Vergleichs mit anderen nächst verwandten farbigen Stoffen gezeigt werden, daß ihre bekannten, von E. und O. Fischer aufgestellten chinoiden Formeln nicht, wie dies z. B. von Rosenstiel und neuerdings auch von Frank Baker¹⁾ angenommen worden ist, durch wesentlich andere Formeln zu ersetzen, sondern nur zu konjugiert-chinoiden Formeln zu erweitern sind, und zwar ganz analog wie dies für die tief violetten Salze aus mehrfach nitrierten Triphenylmethanen in der vorangehenden Arbeit nachgewiesen worden ist. So ist auch wegen dieser Analogie die Untersuchung über die Farbstoffe aus Aminotriphenylmethanen in direktem Anschluß an die Arbeit über Nitrotriphenylmethane erst jetzt veröffentlicht worden, obgleich sie, wie mit Bezug auf F. Kehrmanns jüngst erschienene Arbeit »Über die Absorptionsspektren der einfachsten Triphenylmethanfarbstoffe«²⁾ bemerkt werde, schon vor mehreren Jahren vollendet worden ist, — und zwar mit Hilfe meines früheren Privatassistenten Dr. Erich Hartmann und meines früheren, leider gefallenen Assistenten Dr. Friedrich Heyde, deren wertvoller Mitwirkung ich auch an dieser Stelle dankbar gedenken möchte.

Die zur optischen Untersuchung dienenden Farbstoffe wurden stets bis zur optischen Konstanz umkristallisiert oder auch, namentlich wenn dies, wie z. B. bei dem schwer zu reinigenden Fuchson-

¹⁾ Soc. 91, I, 1490 [1907].

²⁾ Kehrman und Sandoz, B. 51, 915 [1918].