

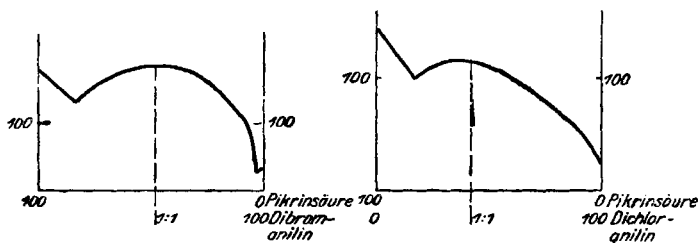
## 309. Eduard Hertel: Über Komplex-Isomerie.

(Eingegangen am 5. August 1924.)

Die Tatsache, daß Pikrinsäure mit gewissen aromatischen Basen hellgelbe, den Alkalipikraten ähnliche Verbindungen bildet, während sie sich mit anderen zu tiefer farbigen Körpern vom Typus der Verbindungen des *symm*-Trinitro-benzols mit aromatischen Basen vereinigt, führte P. Pfeiffer<sup>1)</sup> zu der Annahme, daß „eine neue experimentelle Durcharbeitung der Chemie der Pikrate die Auffindung interessanter Isomerie-Erscheinungen erhoffen“ ließe. Die erwartete Isomerie müßte durch verschiedenartige Absättigung der Restvalenzen der Pikrinsäure und der basischen Komponente zu erklären sein. In der Tat sind a priori zwei Möglichkeiten für das Zustandekommen solcher Verbindungen anzunehmen. Einerseits kann der Hydroxyl-Wasserstoff der Pikrinsäure sich durch Nebenvalenz mit dem Stickstoff der Base verbinden, dessen vierte Koordinationsstelle einnehmend. So würde ein Ammoniumsalz entstehen, ein echtes „Pikrat“:  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot O(H \dots NRH_2)$ . Andererseits erscheint aber auf Grund der Pfeifferschen Untersuchungen<sup>2)</sup> auch die Bildung eines Körpers möglich, der entsteht durch Absättigung der Nebenvalenzen der Nitrogruppen der Pikrinsäure durch das Valenzfeld, das die Residualaffinitäten des aromatischen Kerns der Base erzeugen:  $HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \dots RNH_2$ .

Es ist mir gelungen, einen solchen Fall von Komplex-Isomerie zu realisieren. Schon aus der Farbe der Lösungen, die Pikrinsäure und aromatische Basen enthalten, läßt sich in einigen Fällen auf das Vorhandensein beider Formen der Verbindungen schließen. Diese stehen vermutlich in einem Gleichgewicht miteinander analog den Gleichgewichten, die H. Ley und R. Grau<sup>3)</sup> in den Lösungen der komplex-tautomeren Systeme: Trinitrobenzoesäure, Diäthyl-anilin u. dgl. untersuchten.

Es fällt ferner auf, daß der Schmelzfluß vieler Pikrate aromatischer Basen sehr tiefdunkel ist, orangefarben bis tief rubinrot. Durch rasches Abkühlen solcher Schmelzen gelingt es in einigen Fällen, feste Körper von roter Farbe zu erhalten. Diese gehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer Temperatur schneller in die ursprüngliche gelbe Form über. Sie lassen sich nicht umkrystallisieren, da aus Lösungsmitteln immer die gelbe Form ausfällt. Auch beim langsamen Erkalten der Schmelzen krystallisiert im allgemeinen die gelbe Form aus. Die thermische Analyse ergab in allen untersuchten Fällen die Existenz nur einer Verbindung von der Zusammensetzung des Pikrats (1:1).



2. 4-Dibrom-anilin-Pikrinsäure

2. 4-Dichlor-anilin-Pikrinsäure

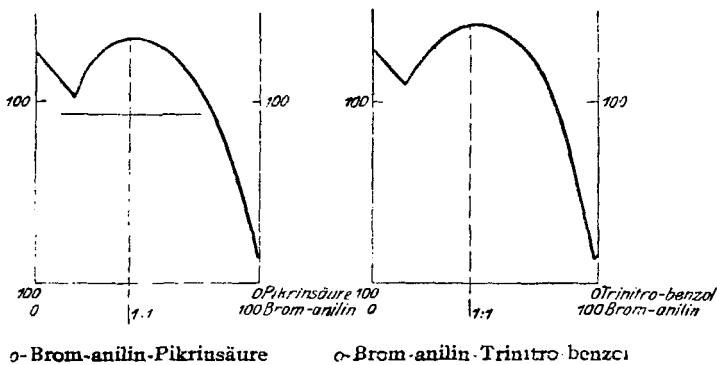
<sup>1)</sup> Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 226.

<sup>2)</sup> Pfeiffer, A. **404**, 1 [1914], **412**, 253 [1916].

<sup>3)</sup> Ley und Grau, Ph. Ch. **100**, 271 [1922].

Weist das Auftreten dieser roten Körper schon auf die Existenz der erwarteten Isomeren der Pikrate hin; so legt ihr Verhalten den Gedanken einer Erklärung für ihre geringe Stabilität nahe. Der Schmelzpunkt der tief-farbigsten Verbindungen des Trinitro-benzols mit halogensubstituierten Anilinen liegt verhältnismäßig tief (unter  $140^{\circ}$ )<sup>4)</sup>, während der Schmelzpunkt der typischen Pikrate dieser Aniline höher liegt ( $140-200^{\circ}$ ). Es ist deshalb wegen der weitgehenden Analogie der tief-farbigsten Pikrinsäure-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen des Trinitro-benzols anzunehmen, daß die Schmelzpunkte der roten Pikrinsäure-Verbindungen tiefer liegen als die der isomeren gelben. In der Tat konnte gezeigt werden, daß einige rote Körper, die aus den gelben durch rasches Abkühlen des Schmelzflusses erhalten wurden, schmolzen, wenn sie im Röhrchen in ein Bad gebracht wurden, dessen Temperatur  $20-30^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt der gelben Verbindung lag. Natürlich krystallisierte unmittelbar nach dem Schmelzen die gelbe Verbindung aus. Somit können die roten Körper nur dann im festen Zustande stabil sein, wenn der Umwandlungspunkt (gelb-rot) unterhalb des Schmelzpunkts der gelben Verbindungen liegt.

Das ist nun bei der Verbindung der Pikrinsäure mit *o*-Brom-anilin der Fall. Ihr Umwandlungspunkt liegt mehr als  $30^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt der roten Verbindung. So ist es möglich, beide Isomeren zu fassen. Aus der heißgesättigten alkohol. Lösung, die Pikrinsäure und *o*-Brom-anilin in äquimolekularen Mengen enthält, krystallisiert beim Erkalten das gelbe Pikrat aus. Aus Chlor-benzol, das beide Komponenten in äquimolekularen Mengen enthält, und aus dem Schmelzfluß des äquimolekularen Gemisches krystallisiert oberhalb  $95^{\circ}$  die rote Verbindung in langen Nadeln aus. Beim Abkühlen der roten Verbindung unter  $95^{\circ}$  geht sie in die gelbe über, während sich diese beim Erwärmen über  $95^{\circ}$ , ohne vorher zu schmelzen, in die rote umwandelt. Halogen- und Pikrinsäure-Bestimmung ergaben die Zusammensetzung 1:1 der gelben Verbindung; dieselbe Zusammensetzung ergaben Analyse und Schmelzpunktsdiagramm für die rote Verbindung. Der gelben Verbindung analog sind die Verbindungen der Pikrinsäure mit starken Basen, der rote Körper entspricht den tiefer farbigen Verbindungen des *o*-Brom-anilins mit *symm.* Trinitro-benzol, Pikramid und Trinitro-anisol.



Es sei noch eine merkwürdige Erscheinung erwähnt, die sich beim Zusammenreiben der trocknen Komponenten in fein pulverisiertem Zustande

<sup>4)</sup> Sudborough und Beard, Soc. **97**, 773; C. **1910**, I 2077, 2078.

beobachten ließ. Das System: Pikrinsäure — *o*-Brom-anilin nahm hierbei karminrote Farbe an, die aber bei Zimmertemperatur langsam, bei 65° augenblicklich in Gelb übergang. Ebenso ließ das Übergießen des Systems mit Dämpfen von Äther, Aceton, Essigester usw. den Umwandlungsvorgang momentan verlaufen, welcher Vorgang nicht rückgängig gemacht werden kann. Ganz analog erhält man beim Verreiben des Systems: Trinitrobenzol — *o*-Brom-anilin zunächst einen roten Körper, der ebenfalls im Laufe der Zeit, schneller bei erhöhter Temperatur in den stabilen hellorangefarbenen übergeht. Auch hier bewirken Dämpfe von Äther, Aceton u. dgl. eine große Beschleunigung des Umlagerungsvorganges. Nach Wegnahme der Dämpfe tritt aber die karmoisinrote Farbe wieder auf. Das einmal auf 60° erhitzte System nimmt die rote Farbe nicht wider an.

### Beschreibung der Versuche.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit substituierten Anilinen wurden hergestellt, indem die Komponenten, in äquimolekularen Mengen in siedendem Alkohol gelöst, zusammengegeben, eingeengt und abgekühlt wurden. Aus der heiß gesättigten Lösung wurden die Verbindungen unter Rühren bei rascher Abkühlung als feines Krystallmehl abgeschieden, abgesaugt und je nach Empfindlichkeit und Höhe des Schmelzpunkts bei 70—100° getrocknet. Als Analysemethoden kamen zur Anwendung: Bestimmung der Pikrinsäure als Ammoniumpikrat oder als Acridinpikrat, nach Anschütz, Halogen-Bestimmung nach Carius und die thermische Analyse.

1. *o*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Umwändl.-Pkt. 95°, Schmp. 128.5°.
  2. *m*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 180°.
  3. *p*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 180°.
  4. *o*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 134°.
  5. *m*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 177°.
  6. *p*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 178°.
  7. 2.4-Dichlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 106°.
  8. 2.4-Dibrom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 124°.
  9. 2.6-Dibrom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 123—124°.
- Die rot erstarrte Masse schmilzt bereits bei 95°.

10. 2.4.6-Tribrom-anilin-Pikrinsäure: Keine Verbindung, kein Maximum der Schmelzpunktskurve, Schmelze jedoch rot bis orangestichig rot, erstarrt bei raschem Abkühlen zu orangefarbenem Produkt, das sich beim Erhitzen entfärbt.

Zur weiteren Verfolgung der obenbeschriebenen Erscheinungen habe ich umfassendere Untersuchungen bereits begonnen. Als Teil einer größeren Arbeit sei Obiges vorläufig mitgeteilt.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im August 1924.

### 310. Hans Pringsheim und Adolf Gorgas: Über Bestandteile des Holzgeist-Öles (II.)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1924.)

In der ersten Mitteilung behandelten wir diejenigen Bestandteile des Holzgeist-Leichtöles, die mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung krystallinische Additionsverbindungen bilden. Inzwischen haben wir den von Bisulfit unangegriffenen Teil dieses Öles, der zwischen 90—130° siedet und etwa 40% des Gesamtöles ausmacht, in vier Körper zerlegt, die seine ausschließlichen Bestandteile darstellen dürften.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: B. 56, 2034 [1923].