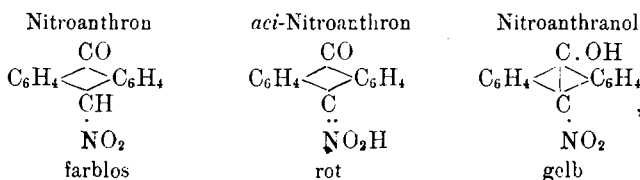


189. A. Hantzsch und A. Korczyński: Über Nitroanthron.

(Eingegangen am 22. März 1909.)

Außer dem farblosen stabilen echten Nitroanthron besteht bekanntlich nach Meisenheimer und Connerade¹⁾ noch ein labiler roter *aci*-Nitrokörper, der aus den roten Alkali-Lösungen beim Ansäuern erhalten werden kann und sich sehr leicht wieder zum farblosen Nitrokörper zurückisomerisiert. Ersterer ist natürlich die Pseudosäure, letzterer die echte Säure. Außerdem existiert aber, wie wir fanden, sogar noch eine dritte, und zwar gelbe, noch viel labilere Form. Diese kann am einfachsten als das dem ketoiden Nitroanthron isomere Phenol, also als echtes Nitroanthranol gedeutet werden, dessen Typus in den gelben Nitroanthranoläthern fixiert ist:



wozu noch zu bemerken ist, daß die obige ketoide Strukturformel des *aci*-Nitroanthrons eigentlich in eine chinoiden umzuformen wäre, in der die Bildung des roten Chromophors durch Vereinigung zwischen dem Carbonylsauerstoff und der *aci*-Nitrogruppe bzw. deren Wasserstoff-

atom etwa folgendermaßen $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{NO}_2\text{H} \end{array}$ darzustellen wäre.

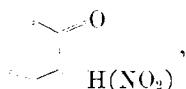
Die gelbe Form des Nitroanthrons ist leider so unbeständig, daß sie nicht genauer charakterisiert und nicht einmal optisch mit der beständigen roten Form verglichen werden konnte, da die beiden farbigen Modifikationen durch Licht, namentlich durch ultraviolettes, auch in Lösung sehr rasch in das farblose echte Nitroanthron verwandelt werden. Immerhin konnte wenigstens optisch die bemerkenswerte Tatsache festgestellt werden, daß das farblose Nitroanthron fast nur allgemeine Absorption, die gelbrote Alkali-Lösung aber sehr stark selektive (chinoiden) Absorption besitzt. Damit tritt also die chinoiden Natur der Salze aus Nitroketonen und Nitrophenolen²⁾ noch viel schärfer hervor, als nach Baly und Desch durch den Vergleich der freien

¹⁾ Ann. d. Chem. **330**, 177.

²⁾ Die Auffassung der farbigen Nitrophenole als »Chinoide« ist übrigens zuerst wohl von Nietzki, nämlich bereits in der ersten Auflage seiner »Chemie der organischen Farbstoffe«, 1888, S. 9, diskutiert werden.

Nitrophenole mit ihren Salzen, da die freien Nitrophenole bereits ziemlich stark selektiv absorbieren.

Die Existenz eines farblosen und zweier farbigen Nitroanthrone (des roten und gelben) und die völlige optische Verschiedenheit des ersteren von den Alkalilösungen des letzteren zeigt besonders deutlich, daß jeder bestimmten Farbe ein bestimmter, chemisch scharf definierter Typus entspricht, daß also der Farbenwechsel der Nitroanthrone nur durch Bindungswechsel und Isomerisation, nicht aber im Sinne von H. Kauffmanns Auxochromtheorie erklärt werden kann. Dasselbe wird daher auch für die den Nitroanthronen verwandten Nitrophenolderivate gelten. Auch von diesen sollten danach eigentlich drei Typen existieren, nämlich außer den echten Nitrophenolen und den chinoiden *aci*-Nitrophenolen noch ketoide Nitrokörper,



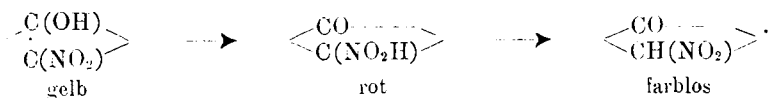
nur daß letztere wohl kaum isoliert werden dürften, weil der zentrische Benzolring ihrer Bildung einen viel größeren Widerstand entgegensetzt, als der leichter lösliche Meso-Anthracenring.

Experimentelles.

Rotes *aci*-Nitroanthron aus farblosem Nitroanthron läßt sich glatter, einfacher und sicherer als nach der bisweilen versagenden Vorschrift von Meisenheimer und Connerade dadurch erhalten, daß man den Nitrokörper in absolut ätherischer Lösung durch trocknes Ammoniak als orangefarbenes Ammonsalz fällt und letzteres, ohne abzufiltrieren, im Äther-Kohlensäure-Gemisch durch trocknen Chlorwasserstoff wieder zersetzt; die rein gelbe Lösung hinterläßt nach dem Abfiltrieren des Salmiaks beim Eindunsten über Stangenkali und Paraffin fast regelmäßig die rote Säure. Der Erfolg ist weniger von der Temperatur als vom peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit und von der Natur des Lösungsmittels abhängig. So ist Chloroform bereits weniger günstig als Äther; andere Medien, z. B. Methylenchlorid, entfärbten häufig bereits die ursprünglich stets gelbe Lösung und ergaben fast regelmäßig nur die ursprünglich farblose Pseudosäure.

Gelbes Nitroanthranol entsteht schon nach der oben beschriebenen Methode bisweilen neben der roten Form: seine Menge überwiegt um so mehr, je rascher man die gelbe Lösung abdampft, je besser man sie abkühlt und je mehr man sie vor Feuchtigkeit schützt. Nitroanthranol bildet schöne kanariengelbe Nadeln, die sich von der meist nebenher ausgeschiedenen roten Form ganz scharf absondern.

Sie sind nur im Kältegemisch haltbar; bei gewöhnlicher Temperatur isomerisieren sie sich, und zwar anscheinend plötzlich zu dem roten Isomeren, das natürlich schließlich in den farblosen Nitrokörper übergeht. Dadurch charakterisiert sich zugleich die gelbe Form als die labilste; das bewegliche Wasserstoffatom wechselt also im Molekül zweimal seinen Platz, ehe es sich am Kohlenstoffatom zur Ruhe setzt:

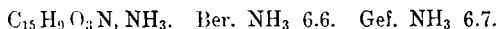


Daß diese Umlagerungen völlig glatt verlaufen und insbesondere nicht das nach Meisenheimer leicht hierbei entstehende Anthrachinon erzeugen, geht daraus hervor, daß auch die farblos gewordene Substanz sich völlig klar in Ammoniak löst. Die Zusammensetzung der gelben Form ließ sich nach obigem nur indirekt dadurch ermitteln, daß diese Übergänge ohne Gewichtsverlust erfolgten.

Der Umstand, daß entgegen der Ostwaldschen Regel die rote, also tiefer farbige Form beständiger ist, als das gelbe Isomere, verliert dadurch etwas an Auffälligkeit, daß dies nur für den festen, nicht aber für den gelösten Zustand gilt. Denn da die gelbe und rote Form von Äther mit derselben rein gelben Farbe aufgenommen werden, ist danach in dieser Lösung die gelbe Form vorwiegend, wenn nicht ausschließlich vorhanden.

aci-Nitroanthronsalze bestehen wie die *aci*-Nitrophenolsalze teils als gelbe, teils als rote Salze, teils als orange Mischsalze.

Rot ist das bereits bekannte Natriumsalz, sowie das Ammonsalz, das am besten aus farblosem Nitroanthron durch Absorption von Ammoniakgas gewonnen werden und durch Bestimmung des absorbierten Gasvolums zugleich analysiert werden konnte.



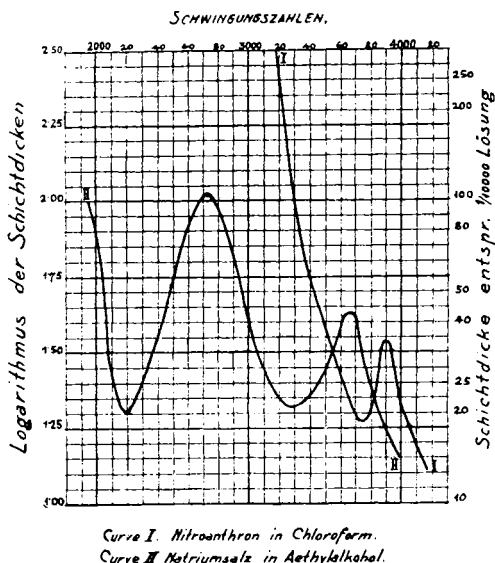
Orange werden Kalium- und Rubidiumsalz aus wäßrig-alkoholischen und benzolisch-alkoholischen Lösungen erhalten, ebenso das Methylamin- und Dimethylaminsalz.

Gelb ist das aus Chloroformlösung durch Zusatz von Petroläther beim Verdunsten kystallisierende Benzylaminsalz, obgleich seine Lösung blutrot ist. Das trockne Salz zersetzt sich ziemlich rasch.



Die Versuche zur Isolierung eines roten *aci*-Nitroanthronäthers scheiterten an seiner Unbeständigkeit bezw. an der des Silbersalzes.

Die folgenden Photographien der Ultraviolett-spektra zeigen den außerordentlichen Unterschied zwischen dem ketoiden Nitroanthron (I) und den chinoiden *aci*-Nitroanthronsalzen (II).



Zu den durch Aufnahme in Ultraviolett hervortretenden zwei Banden der chinoiden Salze kommt sogar durch Photographie im sichtbaren Spektrum noch ein drittes Band hinzu, das in dem Diagramm nicht mit aufgenommen worden ist.

190. Emil Fischer und Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Waldenschen Umkehrung. IV.¹⁾

[Aus dem Chem. Inst. d. Univ. Berlin; vorgetr. in d. Sitzung von Hrn. E. Fischer.]

(Eingegangen am 24. März 1909.)

Alle bisherigen Versuche über die Veränderung der Konfiguration bei Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom wurden mit α -Derivaten von Säuren ausgeführt, weil sie besonders leicht zugänglich und auch reaktionsfähiger sind als ihre Isomeren. Für die theoretische Deutung der Waldenschen Umkehrung scheint es aber

¹⁾ Vergl. frühere Mitteilungen, diese Berichte **40**, 489 [1907]; **41**, 889 [1908]; **41**, 2891 [1908].