

klärungen. Dieselbe ist betitelt: »Zur Existenz des Triäthylaminoxyds« und beginnt mit dem Satze: »Vor Kurzem hat Hantzsch die Angaben Bewad's betr. der Existenz des Triäthylaminoxyds in Zweifel gezogen.« Dies ist durchaus unrichtig; denn ich habe die Existenz des Triäthylaminoxyds in meiner von Lachmann auch angeführten Arbeit¹⁾ nicht nur nicht bezweifelt, sondern sie durch dessen Darstellung nach der Methode Bewad's aus Zinkäthyl und Nitroäthan vielmehr bestätigt.

Nicht die Existenz der Base, sondern die an sich untergeordnete Frage, ob sie wirklich unzersetzt siede, erschien mir »zweifelhaft« — oder, wie richtiger hätte gesagt werden sollen, revisionsbedürftig. Wenn Hr. Lachmann diesen allerdings unpräcis gewählten Ausdruck zum Anlass einer besonderen Berichtigung macht, so ist dagegen gewiss nichts zu erwähnen. Nur wäre es in diesem Falle wohl besonders am Platze gewesen, diese Veröffentlichung nicht mit einer unzutreffenden Ueberschrift zu versehen und einem unrichtigen Satze einzuleiten, der zu einer Entstellung des Sachverhaltes verleiten kann. In der That ist eine derartige Wirkung auch eingetreten. Denn ein Referat der Chemikerzeitung (1899, S. 44) über die Lachmann'sche Notiz enthält den folgenden Satz: »Im Gegensatz zu Hantzsch findet Verfasser die Angaben über die Existenz des Triäthylaminoxyds bestätigt.« Da sich der Referent der Chemikerzeitung in einer Bemerkung zu meiner Reclamation (l. c. S. 171) nicht mit Unrecht auf den Lachmann'schen Satz beruft, will ich hiermit ausdrücklich feststellen, dass derselbe jeder Berechtigung entbehrt.

262. J. Guinchard: Ueber die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen.

(Eingegangen am 31. Mai.)

[Mittheilung a. d. chem. Institut d. Universität Würzburg.]

Das älteste Beispiel, dass eine an sich farblose, der aliphatischen Reihe angehörige Substanz intensiv farbige Salze und farbige Lösungen erzeugen kann, bietet wohl die von v. Baeyer²⁾ entdeckte Violursäure, die dieser auffallenden Eigenschaft ihren Namen verdankt. Später kamen die Nitrolsäuren durch V. Meyer³⁾ hinzu, aus deren farblosen wässrigen Lösungen intensiv rothe Alkalilösungen und ebenso neuerdings durch A. Hantzsch⁴⁾ rothe Salze in festem

¹⁾ Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

²⁾ Ann. d. Chem. 127, 207. ³⁾ Ann. d. Chem. 175, 88; 180, 170.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2854.

Zustande erhalten werden. Aber auch andere Körper zeigen dieselbe Eigenthümlichkeit: Nitrosothiohydantoïn¹⁾, Methyl- und Phenylloximido-oxazolon²⁾, sowie einige analoge Oximidoketone der Imidazolongruppe³⁾ u. A. m. Nachdem für die Salze der Aethylnitrolsäure durch Hantzsch nachgewiesen worden war, dass sie andere Constitution besitzen, als die ursprüngliche Säure, dass sie also aus letzterer durch Atomverschiebung während des Ionisirens entstehen, waren analoge Erscheinungen auch bei der Bildung der anderen farbigen Salze aus den farblosen Muttersubstanzen zu erwarten. Die Bestätigung dafür wird in dieser Arbeit erbracht, welche auf Veranlassung von Prof. Hantzsch ausgeführt worden ist.

Alle soeben erwähnten, durch Bildung farbiger Salze ausgezeichneten Fettkörper sind α -Oximidoketone und enthalten die Gruppe CO.CNOH; aber das blosse Vorhandensein derselben genügt zur Bildung der betreffenden tiefrothen bis dunklvioletten Salze bezw. Ionen noch nicht; denn offene Ketone, wie Isonitrosoaceton CH₃.CO.CH:N.OH, Isonitrosoacetophenon C₆H₅.CO.CH:N.OH, u. s. w. geben höchstens gelbe Salze und gelbe Ionen. Die oben erwähnten Stoffe enthalten dagegen die Gruppe CO.CNOH innerhalb eines Ringes: die Bildung rother bis violetter Salze wird also bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe CO.CNOH innerhalb eines Ringes wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:

| | |
|-------------------|-----------------------------|
| R . C . CNOH . CO | R . C . CNOH . CO |
| NH O | N NH |
| Oximido-Oxazolone | Oximido-Imidazolone |
| CO . CNOH . CO | S . CNOH . CO |
| NH - CO - NH | C(: NH) NH |
| Violursäure | sog. Nitroso-Thiohydantoïn. |

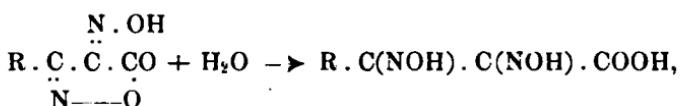
Von derartigen ringförmigen Oximidoketonen sind ausführlicher auf Salzbildung untersucht worden: Violursäure, Methyl- und Phenyl-Oximidooxazolon. Dieselben zeigen folgende gemeinsame Eigenschaften: Die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen sind im festen Zustande farblos bis schwach gelblich; ihre Alkalilösungen, also ihre Ionen sind stets intensiv farbig, ihre Alkalosalze sind im festen Zustande ebenfalls roth bis rothviolet, während allerdings gewisse andere Metallsalze (z. B. einige Silber- und Quecksilber-Salze) in fester Form fast farblos oder wenigstens nicht von der Farbe der Alkalosalze sind. Dieser letzterwähnten Erscheinung genauer nachzugehen, bleibt einer besonderen Untersuchung durch Prof. Hantzsch vorbehalten.

¹⁾ R. Maly, diese Berichte 12, 967.

²⁾ Nussberger, diese Berichte 25, 2142.

³⁾ Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. 50, 228; 51, 43.

Ein graduell verschiedenes Verhalten zeigen die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen in wässriger Lösung, da deren Farbe von violet (Violursäure) bis schwach röthlich (Phenyl- und Methyl-Oxazolon) variiert. Dass die Bildung farbiger Lösungen mit der Ionisation, d. h. mit der Bildung farbiger Ionen aus der nicht dissociirten, farblosen Wasserstoffverbindung zusammenhängt, hat Ostwald, sowie später Wagner¹⁾, gegenüber Magnanini für die Violursäure einwurfsfrei nachgewiesen; dasselbe gilt auch für die übrigen, oben genannten Stoffe, die danach um so schwächer farbige Lösungen bilden, je unvollständiger sie dissociiren. Freilich wird die Durchsichtigkeit dieser Verhältnisse für die Oximidoazolone dadurch getrübt, dass letztere sehr leicht in wässriger Lösung zu farblosen, gut leitenden, offenen Dioximidösäuren aufbrechen.



die auch farblose oder höchstens schwach gelbliche Salze bilden. Diese Sprengung des Ringes führt sogar, wie gezeigt werden wird, in rein wässriger Lösung zu einem Gleichgewichtszustand von viel offener Säure und wenig unverwandelter Oxazolon; erst durch Alkali wird die Aufspaltung vollständig, wodurch erklärt wird, was schon Nussberger fand, dass die farbigen Salzlösungen dieser Stoffe durch überschüssiges Alkali fast augenblicklich entfärbt werden. Ammoniak wirkt als viel schwächere Base bedeutend langsamer, sodass die farbigen Salzlösungen der Oximidoazolone durch Ammoniak kaum verändert werden.

Wenn nun auch nach Ostwald und J. Wagner die Bildung der farbigen Lösungen und farbigen Salze darauf zurückzuführen ist, dass aus den farblosen, undissozierten Substanzen farbige Ionen entstehen, so kann doch die Ionisirung nicht die einzige Ursache dieser Erscheinung sein. Denn es wäre alsdann nicht einzusehen, warum die Alkalosalze in festem, wasserfreiem Zustande, in welchem sie doch gleich den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen undissoziirt sind, farbig bleiben, während letztere farblos sind; umgekehrt sind aber auch die zum Zwecke dieser Beweisführung neu dargestellten, bisher unbekannten, echten Ester der Violursäure und der Oximidoazolone mit der Gruppe $\text{CNOCH}_3 \cdot \text{CO}$ farblos oder höchstens gelblich, also von den dunkelfarbigen Alkalosalzen verschieden und den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen analog. Wollte man also annehmen, dass die unveränderte Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ resp.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 314.

CO.C:N.OCH_3 , welche in den farblosen freien Oximidoketonen und in ihren Estern sicher vorhanden ist, auch in den farbigen Salzen gemäss der Constitutionsformel CO.C:N.OMe vorhanden sei, so würde man zu dem Widerspruch gelangen, dass der blosse Eintritt eines Alkalimetalls statt Wasserstoffs oder Alkyls zur Erzeugung einer farbigen Verbindung genüge. Thatsächlich bilden aber farblose Wasserstoffverbindungen in allen denjenigen Fällen auch farblose Alkalosalze, in denen die Constitution nicht geändert wird; andererseits ist bereits nachgewiesen, dass farblose Wasserstoffverbindungen von verwandter Constitution (Oxime), wie naunentlich die Nitrolsäuren, farbige Alkalosalze nur dann bilden, wenn gleichzeitig mit der Salzbildung eine intramolekulare Umlagerung erfolgt. Deshalb wird auch die Bildung der farbigen Ionen und Salze aus Oximidoketonen nicht nur physico-chemisch schlechthin durch einfache Ionengbildung, sondern gleichzeitig rein chemisch dadurch zu erklären sein, dass sich aus den farblosen Wasserstoffverbindungen Ionen von anderer Constitution bilden. Dass heisst mit anderen Worten gemäss der Entwickelungen von Hantzsch »zur Constitutionsbestimmung labiler Atomgruppen«: Die betreffenden, farblosen, ringförmigen α -Oxiimidoketone und die Violursäure sind sogenannte Pseudosäuren, welche sich nur unter Atomverschiebung ionisiren, deren Salze (oder wenigstens Alkalosalze) danach auch in undissoziirtem Zustande eine andere Constitution besitzen als die ursprünglichen Pseudosäuren. Für den vorliegenden speciellen Fall heisst das wiederum: Die in einem Ring befindliche Gruppe CNOH.CO muss durch Atomverschiebung Ionen eines stärker sauren salzbildenden Chromophors bilden, dessen Atomgruppierung in den Alkalosalzen auch in festem, undissoziirtem Zustande fixirt wird.

Für die Nitrolsäure mit der Gruppe CNOH.NO_2 hat der directe Beweis, dass die rothen Salze sich nicht von der unveränderten Nitrolsäure ableiten, von Prof. Hantzsch durch Vergleich der Leitfähigkeiten der freien »Säure« mit der ihrer Salze geliefert werden können. Danach erwies sich die Säure so äusserst schwach, dass ihre wirklichen Salze äusserst stark hydrolysiert sein müssten; das rothe Kaliumsalz war aber ein nicht hydrolytisch gespaltenes Neutralsalz, das danach einer weit stärkeren, isomeren, farbigen Säure zugehören muss, die aber im freien Zustande nicht existirt, sondern sich in die »Pseudosäure« zurückisomerisiert. Der analoge Beweis für die constitutive Verschiedenheit der farblosen Körper mit der Gruppe CNOH.CO und ihrer farbigen Salze konnte nun allerdings nicht direct geliefert werden, erstens weil die Violursäure sich nicht wie die Nitrolsäure in Wasser farblos und so gut wie undissoziirt löst, sondern schon durch Wasser violette Ionen in erheblicher Menge bildet und zweitens, weil die Oxiimidooxazolone in wässriger Lösung äusserst rasch in die ebenfalls farblosen,

offenen, aber gut leitenden Oximidocarbonsäuren verwandelt werden. Wohl aber ist hervorzuheben, dass zu Folge besonderer Messungen alle echten Oxime nicht nur, was bekannt ist, äusserst schwache Säuren sind, sondern dass sie auch nicht, wie andere Hydroxylverbindungen, z. B. Phenole, durch Nachbarschaft stark negativer Gruppen merklich sauer werden. Hierbei braucht nur wieder auf die Aethylnitrolsäure als Nitroaldoxin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \leqslant \end{matrix} \text{N} \cdot \text{OH}$, hingewiesen zu werden, die trotz der Nachbarschaft der stark negativen Nitrogruppe den Namen einer »Säure« zu Folge ihrer minimalen Leitfähigkeit — ungefähr doppelt so gross als die des Leitfähigkeitswassers — kaum verdient. Man kann deshalb mit Recht schliessen: Die echten Salze der Oximidoketone und der Violursäure mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOMe}$ müssten, wenn sie existirten, außerordentlich stark hydrolysiert sein, gleich allen echten Oximsalzen. Dies ist nun aber nach meinen Messungen nicht der Fall: die farbigen Salze aus diesen Oximidoketonen zeigen neutrale Reaction und die für alle nicht hydrolytisch gespaltenen Neutralsalze charakteristische Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung. Ebenso werden die Lösungen der violetten Salze weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure entfärbt. Aus allen diesen Gründen können also die farbigen Salze nicht echte Oximsalze mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOMe}$ sein. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es endlich auch bemerkenswerth, dass die betreffenden Oximidoketone im Gegensatz zu echten, bei der Ionisirung und Salzbildung nicht constitutiv veränderten Säuren ein abnormes elektrisches Verhalten zeigen.

Wie bereits in der oben citirten Arbeit von Hantzsch »zur Bestimmung labiler Atomgruppierungen« bemerkt worden ist, wächst der Dissociationsgrad und somit auch die Dissociationsconstante, aber auch der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit bei Pseudosäuren (die in undissoziirtem Zustande eine andere Constitution besitzen als in dissociirtem Zustande und in Form der Alkalosalze) abnorm stark mit wachsender Temperatur, während umgekehrt bei echten, constitutiv unveränderlichen Sauerstoffsäuren die Dissociationsgrade und Dissociationsconstanten wenigstens zwischen 0° — 40° nur wenig variiren, bei noch höheren Temperaturen sogar zurückgehen und ihre Temperaturcoeffizienten der Leitfähigkeit ebenfalls mit steigender Temperatur sinken. Dies geht ganz besonders deutlich aus dem genauen Vergleich der hier untersuchten, farbige Ionen bildenden Pseudosäuren, und zwar namentlich der Violursäure mit einer bei mittleren Temperaturen etwa gleich starken echten Säure, nämlich der Lävulinsäure, hervor. Den im experimentellen Theil enthaltenen Messungen und Berechnungen seien die folgenden Daten entnommen:

Temperaturcoefficienten (c) auf μ_0 bezogen; $c = \frac{\mu_t - \mu_0}{\mu_0 \cdot t}$

| | Oximido-Oxazolon | Violursäure | Lävulinsäure |
|----------------------------|------------------|-------------|--------------|
| $c_{0^\circ - 14.5^\circ}$ | — | 0.0456 | 0.0297 |
| $c_{0^\circ - 25^\circ}$ | 0.0742 | 0.0485 | 0.0283 |
| $c_{0^\circ - 35.5^\circ}$ | 0.1030 | 0.0516 | 0.0277 |
| $c_{0^\circ - 54.1^\circ}$ | — | 0.0555 | 0.0249 |

Wie man sieht, sind die Temperaturcoefficienten der Oximido-körper nicht nur abnorm gross, sondern sie wachsen auch mit der Temperatur abnorm stark, während die der Lävulinsäure umgekehrt langsam zurückgehen.

Die Abnormität der Dissociationsconstanten der farbige Ionen bildenden Pseudosäuren gegenüber dem normalen Verhalten der echten Säure tritt in der folgenden Tabelle noch schärfer hervor.

Dissociationsconstanten.

| | Oximido-Oxazolon | Violursäure | Lävulinsäure |
|--------------|------------------|-------------|--------------|
| | 100 k | 100 k | 100 k |
| 0° | 0.00080 | 0.00144 | 0.00211 |
| 25° | 0.00347 | 0.00273 | 0.00239 |
| 35.5° | 0.00586 | 0.00333 | 0.00229 |

Bei den zwei Pseudosäuren wachsen die Constanten sehr stark mit wachsender Temperatur, sodass Violursäure bei 35.5° etwa $2\frac{1}{2}$ -mal, das Oxazolon sogar fast 7-mal stärker ist als bei 0° . Dass dieses abnorme Wachsthum nicht auf Zersetzung zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass bei sinkender Temperatur auch die Dissociationskonstante der Violursäure wieder auf ihren ursprünglichen Werth herabsinkt.

Die mit der Temperatur abnorm stark vermehrte Bildung der farbigen Ionen lässt sich auch sehr schön direct beobachten; entsprechend dem starken Wachsen des Dissociationsgrades bei mittleren Temperaturen werden Lösungen von Violursäure beim Erwärmen sehr viel stärker violet, um beim Erkalten die ursprüngliche hellere Nuance wieder anzunehmen; und eine Lösung von Methyloximido-oxazolon, die bei 0° schwach rosa gefärbt ist, wird bei mittlerer Temperatur deutlich roth. Dass die Oxazolonlösung bei 0° viel weniger farbig ist, als die der Violursäure, obgleich die Leitfähigkeit nicht um so viel geringer ist, erklärt sich einfach daraus, dass die Oxazolon-Ionen überhaupt nicht so stark gefärbt sind, als die Violursäure-Ionen -- wie denn auch die festen Salze der Oxazolone viel heller sind als die Violurate.

Die soeben nachgewiesenen Abnormitäten sind bei den so gut wie völlig dissociirten farbigen Salzen aus Violursäure und α -Oximi-

doketonen nicht zu erwarten; in der That sind auch deren Temperaturcoeffizienten und Dissociationsgrade von denen aller echten Salze nicht verschieden. Umgekehrt wird natürlich die Färbung der Lösungen der freien Säuren durch alle Stoffe zurückgedrängt, die den Dissociationsgrad zurückdrängen; also nicht nur durch stärkere Säuren, sondern auch durch Alkohol, wie denn auch die alkoholischen Lösungen dieser Pseudosäuren farblos oder höchstens gelblich sind. Dagegen geben die Salze, soweit sie in Alkohol löslich sind, wie zu erwarten, violette Färbungen.

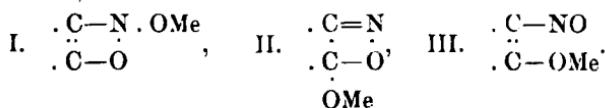
Der Uebergang der farbigen Atomgruppierung der in den Salzen fixirten echten Säuren in die farblose der ursprünglichen Pseudosäuren vollzieht sich mit einer weder durch das Auge zu verfolgenden, noch elektrisch messbaren, also mit einer sehr grossen Geschwindigkeit; denn alle violetten Lösungen der Violurate entfärben sich durch überschüssige Mineralsäuren selbst bei 0° augenblicklich; ebenso zeigt eine Lösung von (1 Kaliumviolurat + 1 HCl) sofort die Leitfähigkeit von (KCl + Violursäure); ein langsames Zurückgehen der Leitfähigkeit wie z. B. im System

$\text{CH}_3\text{CH:NOONa} + \text{CH} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{CH:NOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, entsprechend der lang-samen Umlagerung von Isomitroäthan in echtes Nitroäthan, lässt sich also nicht beobachten; viel mehr liegen die Verhältnisse hier so, wie bei der ebenfalls blitzartig rasch erfolgenden Rückbildung der farblosen Nitrolsäure aus ihren farbigen Salzen.

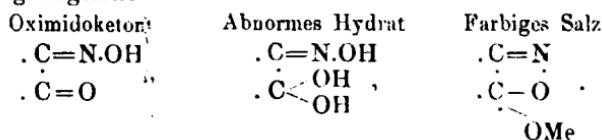
Die Analogie zwischen den farblosen Oximidoketonen bzw. der Violursäure und den farblosen Nitrolsäuren zeigt sich nicht nur in der Bildung farbloser Ester von gleicher Constitution und farbiger Salze von verschiedener Constitution, sondern auch durch das Vorhandensein gelber saurer Salze. Dem leicht in seine Componente spaltbaren gelben, sauren, nitrolsauren Kalium $\text{CH}_3\text{CN}_2\text{O}_3\text{K}$, $\text{CH}_3\text{CN}_2\text{O}_3\text{H}$ entsprechen saure Kaliumsalze der Oxazolone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{H}$, die ebenfalls schon durch Wasser gespalten werden und sich daher mit rother Farbe lösen. Dagegen sind die erwähnten, farblosen, echten Ester mit der Gruppe $\text{CN}\text{OCH}_3\text{CO}$ nicht nur in Wasser farblos löslich, sondern die Farblosigkeit bleibt auch nach Zusatz von Alkali bestehen — zugleich als Zeichen dafür, dass sie sehr schwer verseifbar sind.

Die Constitution der farbigen Ionen und Salze aus Violursäure und Oximidoketonen muss sich ausschliesslich durch Atomverschiebung innerhalb der alten hierher gehörigen Körpern gemeinsamen Gruppe CNOH.CO ableiten lassen, zumal die durch Oeffnung des Oxazolonringes entstehenden Salze der oben erwähnten Dioximidosäuren farblos sind. Die Ursache dieser durch Wasser eingeleiteten, aber nur durch Basen total werdenden Veränderung liegt, genau wie bei der Bildung der farbigen Salze

aus Nitrolsäure mit der Gruppe $\text{CNOH} \cdot \text{NO}_2$ darin, dass die Oximgruppe nur minimal sauer ist und auch durch negative Gruppen, welche an dem oximtragenden Kohlenstoffatom sitzen, nicht wesentlich negativer wird, wie das Beispiel der kaum sauren Aethylnitrolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{NO}_2$, am besten zeigt. Dagegen lassen sich durch Mitwirkung des benachbarten Carbonyls folgende drei Structurformeln für die chromophore Gruppe dieser farbigen Salze construiren, deren zugehörige (im freien Zustande nicht existirende) echte Säure allen Analogien zu Folge wesentlich stärker sein müsste, als die isomere »Pseudosäure«, das Oximidoketon:



Die Formeln I und II leiten sich von einer Säure ab, deren Hydroxyl sich in einem aus lauter negativen Atomen bestehenden, wasserstofffreien Ring befindet und dadurch (ähnlich wie bei der Chloranilsäure) an Negativität gewinnt; die Formel III enthält ein den negativ substituierten Phenolen vergleichbares, also ebenfalls sauer gewordenes Hydroxyl; alle drei Formeln genügen der Tendenz des Alkalimetalls, sich an einen möglichst negativen Complex zu binden. Eine Entscheidung zu Gunsten einer dieser Formeln kann zur Zeit noch nicht getroffen werden. Doch spricht für Formel II, dass dieselbe mit der der ursprünglichen Oximidoketone durch die bisweilen beobachteten »abnormen Hydrate« verbunden und aus letzterer einfach durch Anhydrisirung abgeleitet werden kann:

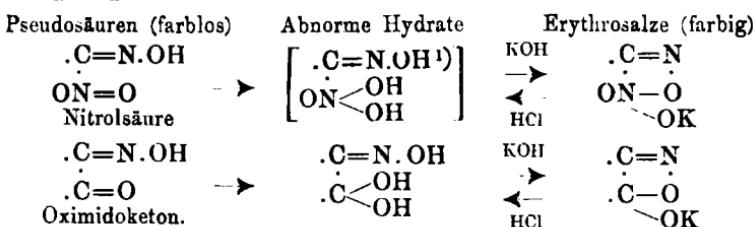


Auch lässt sich durch Formel II die weitgehende Analogie zwischen α -Oximidoketonen mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ und den Nitrolsäuren mit der Gruppe $\text{NO}_2 \cdot \text{CNOH}$ besonders gut darstellen.

Oximidoketone und Nitrolsäuren sind beide farblos, beide bilden auch farblose Aether und Säurederivate vom unveränderten Oximtypus; beide erzeugen aber durch Alkalien farbige (rote bis violette) Erythrosalze von anderer Constitution, und zwar dadurch, dass das Alkalimetall unter Atomverschiebung an die dem CNOH benachbarte Gruppe NO_2 , bzw. CO (nach obiger Formel II) tritt; beide Reihen bilden endlich gelbe, sogenannte saure Salze, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Und wenn schliesslich die erythro-nitrolsauren Salze in isomere leukonitrolsaure übergehen, welche von

Hantzsch als Nitroso-Isonitrosalze, $\text{R} \cdot \text{C} \left(\begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{NO} \end{array} \right) \cdot \text{OMe}$, angesehen

werden, so kann diese Umlagerung vielleicht damit verglichen werden, dass die Erythrosalze des Methyl- und Phenyl-Oximidoxazolous durch Alkalien in ebenfalls farblose Salze offener Oximidosäuren verwandelt werden. Man kann also geradezu sagen, dass die Kohlenoxydgruppe der Oximidoketone und die Nitrogruppe der Nitrolsäuren bei der Salzbildung analog fungiren, was sich durch folgende Nebeneinanderstellung zeigt:



Die in beiden farbigen Salzreihen enthaltene Atomgruppierung entspricht einem stark gespannten, und daher nur durch das Alkalimetall stabil erhaltenen Zustande, die deshalb beim Versuch, das Metall durch eine weniger positive Gruppe, wie Wasserstoff oder Alkyl, zu ersetzen, nicht erhalten bleibt, sondern die Gruppierung der ursprünglichen Pseudosäure wieder herstellt.

Ein gradueller Unterschied zeigt sich nur darin, dass der saure, farbige Complex, der aus Violursäure und α -Oximidoketonen gebildet werden kann, etwas beständiger ist, als der aus den Nitrolsäuren hervorgehende. Denn die feste, farblose »Pseudo«-Violursäure wird schon durch Wasser, also beim Lösungsvorgang, partiell, d. i. entsprechend ihrem Dissociationsgrade zur echten Violursäure ionisiert; die Nitrolsäuren werden erst durch Alkalien in erythronitrolsäure Salze verwandelt. Violursäure-Ionen sind also auch neben Wasserstoff-Ionen, Erythronitrolsäure-Ionen aber nur neben Alkalimetall-Ionen existenzfähig.

Dass der in den farbigen Violursäurelösungen enthaltene, nicht dissociierte Anteil als ursprüngliche Pseudosäure, also ohne Constitutionsänderung gelöst sein wird, geht daraus hervor, dass einerseits nach J. Wagner die Farbintensität von Violursäurelösungen ihrem Dissociationsgrade proportional ist und dass andererseits der Typus dieser echten farbigen Säure, wie sich aus der Existenz farbiger Alkalosalze im festen Zustand ergiebt, auch im undissozierten Zustande farbig bleibt. Hieraus folgt, dass undissozierte echte Violursäure ebenfalls farbig sein müsste; die wirklich existirende farblose Violursäure sollte also »Pseudoviolursäure« heißen.

¹⁾ Bei den Nitrolsäuren zwar fehlend, aber bei andern Nitrokörpern nachgewiesen, z. B. in Form eines Alkoholats; vergl. Hantzsch und Rinckemberger, diese Berichte 32, 637.

Violursäurelösungen bestehen also höchst wahrscheinlich aus einem Gleichgewicht zwischen dissociirter, echter (farbiger) Violursäure und undissoziirter, farbloser Pseudoviolursäure. Undissociirte, echte, farbige Violursäure ist zwar als Verbindungsglied zwischen diesen beiden Stoffen anzunehmen, aber nicht als solche existenzfähig. Reell im undissoziirten und festen Zustande sind nur Pseudoviolursäure einerseits und echte Violurate andererseits.

Experimentelles.

Oximidomethylisoxazolon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}(\text{N} \cdot \text{O}) \cdot \text{CO})_2$, zuerst von

Cérésole und Koeckert¹⁾ erhalten, entsteht völlig rein nach Jovitschitsch's²⁾ Angaben. Seine Constitution wurde von Hantzsch und Nussberger³⁾ festgestellt, ebenso seine Fähigkeit, mit Alkalien rothe Salzlösungen zu geben, die durch überschüssige Alkalien fast augenblicklich zu farblosen Salzen einer Methylglyoximcarbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$, aufgebrochen, also entfärbt werden. Ammoniak, als schwaches Alkali, bewirkt diese Aufspaltung und Entfärbung viel langsamer. Die bisher nicht isolirbaren rothen Erythrosalze lassen sich ähnlich wie die roten Salze aus Aethylnitroslsäure durch Arbeiten in alkoholischer Lösung bei tiefer Temperatur in fester Form erhalten.

$\text{N} \cdot \text{O}$
Rothes Kaliumsalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$ $\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{OK}$,
 $\text{N} \quad \text{O}$

fällt bei Zusatz von etwas mehr, als 1 Mol.-Gew. Kaliummethylat zur alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxazolon in einer Kältemischung sofort und in guter Ausbeute als rosarotes Pulver aus, das mit Alkohol und Aether rasch gewaschen und im Vacuum getrocknet wird.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. K 23.5. Gef. K 23.9.

Das ursprünglich geruchlose Salz zersetzt sich selbst im Exsiccator allmählich unter Blausäureentwicklung. Schon mit sehr wenig Wasser, bzw. beim Stehen an der Luft giebt es eine rosarote Lösung, die sich aber auch nach einigen Tagen entfärbt. Das Salz löst sich auch etwas in absolutem Aethylalkohol, besser in absolutem Methylalkohol; diese alkoholischen Lösungen sind haltbarer als die wässrigen.

Gelbes saures Kaliumsalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K} + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, entsteht auf dieselbe Weise wie das rothe Salz, aber durch Anwendung

¹⁾ Diese Berichte 17, 821. ²⁾ Diese Berichte 28, 2675, 2683.

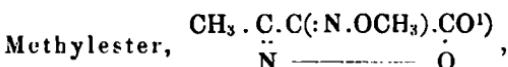
³⁾ Diese Berichte 25, 2142.

von nur $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Kaliumäthylat; es zeigt ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitverhältnisse, giebt aber in Folge der Spaltung in seine Componenten rothe, wässrige Lösungen, genau wie das gelbe saure Salz aus Aethylnitrolsäure.

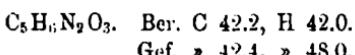
Ber. K 13.3. Gef. K 13.6.

Ammoniumsalze. Auch zwei entsprechende Ammoniumsalze existiren; beim Einleiten von Ammoniak in die absolut ätherische oder alkoholische Lösung bezw. benzolische Suspension wird zuerst ein gelbes saures Salz gefällt, das bei andauernder Einleitung von Ammoniak in ein rothes Salz übergeht.

Silbersalz. Das zuerst von Jovitschitsch auf ziemlich mühsame Weise rein dargestellte rothe Silbersalz entsteht bequemer und ebenso rein durch Fällung des rothen Kaliumsalzes mit Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung. Die Angaben Jovitschitsch's bezüglich seiner Explosivität seien dadurch ergänzt, dass es sogar bei der Reaction mit unverdünntem Jodmethyl, die zum Zwecke der Alkylierung vorgenommen wurde, bisweilen ziemlich heftig explodirt.



ist trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen nur in einem einzigen, farblosen Zustande und auch nur in sehr geringer Menge erhalten worden. Gleichviel, ob man Silbersalz und Jodmethyl direct vorsichtig digerirt, wobei, wie oben erwähnt, die sehr heftige Reaction trotz Kühlung leicht explosionsartig verläuft, oder ob man irgend ein Verdünnungsmittel hinzufügt, so erhält man doch in überwiegender Menge zuerst grüne, dann braun werdende Oele, denen der feste, farblose Methylester am besten durch siedenden Petroläther entzogen und durch Umkristallisation auf den constanten Schmelzpunkt 65 – 66° gebracht wird.



Der in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und Petroläther schwer lösliche Ester ist völlig farblos und viel beständiger, als das Oxazolon selbst; er schmilzt unzersetzt zu einer ebenfalls farblosen Flüssigkeit, löst sich langsam und ohne Rothfärbung in Alkalien auf, wohl unter Uebergang in die offene Säure $\text{CH}_3\text{.C}(\text{:N.OH})\text{.C}(\text{:N.OCH}_3)\text{.COOH}$; denn das beim Ansäuern und Ansäthern zuerst erhaltene Oel dürfte die freie Säure darstellen, da es langsam wieder zu dem ursprünglichen Ester erstarrt.

¹⁾ Die obige Structurformel ist durch später zu veröffentlichte Versuche im Würzburger Laboratorium sicher festgestellt worden.

Aus dem in grösster Menge entstandenen grünbraunen Oel liessen sich andere gut charakterisirte Körper nicht erhalten; unter gewissen Umständen entstehen zwar hellgrüne Krystalle von niedrigem, jedoch unscharfem Schmelzpunkt, die sich aber beim längeren Stehen an der Luft entfärbten und bei der Umkrystallisation schliesslich in den farblosen Ester vom Schmp. 66° verwandeln, also wahrscheinlich nur durch eine Verunreinigung grün gefärbt waren.

Uebergänge und Gleichgewichte zwischen Methyloximido-oxazolon und Methylglyoximidicarbonsäure.

Der bereits erwähnte leichte Uebergang des Oxazolons in die offene Carbonsäure wurde durch Leitfähigkeitsversuche quantitativ verfolgt, und zwar in drei verschiedenen Verdünnungen ($v = 32, 128$ und 512). Die Temperaturen wurden in den ersten Stunden auf 0° gehalten; nur in den späteren Stadien, nach mehreren Tagen, wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, sodass die letzten Leitfähigkeitswerthe des Systems nicht mehr streng mit den Anfangszahlen vergleichbar sind. Alle Messungen sind aber natürlich bei 0° ausgeführt worden.

| $v = 32$ | | $v = 128$ | | $v = 512$ | |
|------------|-------|------------|-------|-----------|-------|
| t | μ | t | μ | t | μ |
| 0 Min. | 4.1 | 0 Min. | 7.1 | 0 Min. | 13.7 |
| 50 " | 7.1 | 30 " | 8.0 | 30 " | 14.6 |
| 55 " | 7.4 | 45 " | 8.4 | 45 " | 15.0 |
| 60 " | 7.7 | 60 " | 8.8 | 60 " | 15.4 |
| 70 " | 8.2 | 75 " | 9.2 | 75 " | 15.9 |
| 80 " | 8.8 | 90 " | 9.7 | 90 " | 16.4 |
| 90 " | 9.4 | 210 " | 14.0 | 6 Tage | 49.1 |
| 110 " | 10.5 | 24 Stunden | 70.6 | 13 " | 115.1 |
| 145 " | 12.1 | 7 Tage | 81.7 | 5 Monate | 138.7 |
| 19 Stunden | 30.7 | 13 " | 83.0 | | |
| 24 " | 46.7 | 5 Monate | 104.9 | | |
| 2 Tage | 52.1 | | | | |
| 9 " | 64.3 | | | | |
| 13 " | 67.0 | | | | |
| 5 Monate | 74.3 | | | | |

Wie man sieht, spaltet sich das Oxazolon zur Glyoximcarbonsäure namentlich Anfangs selbst bei 0° sehr rasch auf, weshalb auch die obigen Werthe für $t = 0$ Min. nicht beobachtet, sondern extrapoliert worden sind. Die hier in meiner Dissertation¹⁾ enthaltene Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten hat, wie zu erwarten, ergeben, dass die Aufspaltung ein monomolekularer Vorgang ist, dass also nur die

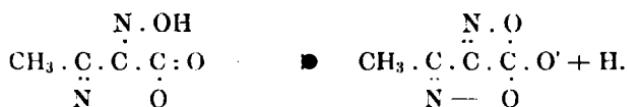
¹⁾ Beiträge zur Kenntniss labiler Atomgruppierungen und ihrer Umlagerungen; Upsala 1899.

Moleküle des unveränderten und undissozierten Methyloximido-Oxazolons in Methylglyoximcarbonsäure übergehen.

Man könnte nun denken, dass entsprechend der raschen Aufbrechung des Oxalons zur Oximidösäure dieser Prozess total in diesem Sinne zu Ende gehen würde. Dem ist jedoch nicht so; denn wenn sich auch diese Lösung durch Ammoniakzusatz mit der Zeit immer schwächer rothfärbt (wodurch sich das ursprüngliche Oxazolon durch Bildung seiner farbigen Salze zu erkennen giebt), so trat doch nach Tagen und selbst nach Monaten immer noch eine schwache röthliche Färbung durch Ammoniakzusatz auf. Beweisend dafür, dass ein Gleichgewichtszustand von sehr viel überwiegender Glyoximcarbonsäure mit wenig Oxazolon hergestellt wird, ist aber die Thatsache, dass die durch Natrou vollständig entfärbte, also in das Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{COONa}$ verwandelte Lösung nach dem Ansäuern durch nochmaliges Neutralisieren mit Ammoniak sich ebenfalls deutlich röthet, was nicht eintreten könnte, wenn sich nicht die offene Säure umgekehrt auch theilweise in Oxazolon zurückverwandelt hätte.

Die Bildung von Erythroionen aus Methyloximidooxazolon in rein wässriger Lösung lässt sich sehr deutlich qualitativ daran erkennen, dass die Lösung schon bei 0° schwach rosa ist, aber noch besser daraus, dass diese Lösung beim Erwärmen sehr lebhaft roth wird, um beim Erkalten sich fast wieder zu entfärbten. Diese Erscheinung kann danach nur durch eine mit steigender Temperatur steigende »Ionisationsisomerie« und nicht etwa durch Zersetzung des Oxazolons erklärt werden.

Je öfter man den Versuch mit derselben Lösung wiederholt, um so schwächer tritt dieses Phänomen auf; jedenfalls deshalb, weil sich das Oxazolon beim Erwärmen in zunehmendem Maasse zu der offenen, farblose Ionen bildenden Glyoximidcarbonsäure aufspaltet. Dies beweist wieder, dass die farbigen Ionen nur durch Atomverschiebung aus dem unveränderten Oxazolon erzeugt werden:



Wie zu erwarten, verschwindet bzw. vermindert sich diese Rothfärbung auch durch Zusatz von starken Säuren bzw. von Alkohol durch die dadurch eintretende Zurückdrängung der Dissociation und Rückverwandlung in das ursprüngliche farblose Oxazolon.

Dass diese abnorme Färbung auch mit einer abnormen Zunahme der Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, der Leitfähigkeit selbst, der Dissociationsgrade und der Affinitätsconstanten verbunden ist, lässt sich ebenfalls zeigen, wobei allerdings wegen der Aufspaltung einige Complicationen eintreten, die sich jedoch durch Extrapolationsrech-

nungen beseitigen lassen. Auch in dieser Hinsicht verweise ich auf meine Dissertation und gebe hier nur kurz die so erhaltenen Resultate neben den entsprechenden Zahlen für die etwa gleich starke Lävulinsäure an:

Leitfähigkeiten (μ).

| Temperatur: | Oxazolon: | Lävulinsäure: |
|-------------|-----------|---------------|
| 0° | 4.1 | 5.8 |
| 25° | 11.7 | 9.9 |
| 35.5° | 17.5 | 11.5 |

Aus den Leitfähigkeiten berechnen sich die

Temperaturcoefficienten.

| Oxazolon: | Lävulinsäure: |
|---------------------------------|---------------|
| C ₀ 0 - 25° 0.0742 | 0.0283 |
| C ₀ 0 - 35.5° 0.1060 | 0.0277 |

Dass die Temperaturcoefficienten des Oxazolons ganz abnorm gross und auch darin abnorm sind, dass sie mit steigender Temperatur steigen, zeigt sich am deutlichsten daran, dass die Coefficienten der etwa gleich starken Lävulinsäure, die keine »Ionisationsisomerie« zeigt, normal, d. i. etwa dreimal kleiner sind und mit steigender Temperatur sinken.

Im Gegensatz zu dem durch Aufspaltung und Umlagerung veranlassten abnormen Verhalten des Oxazolons in wässriger Lösung giebt das rothe Kaliumsalz völlig normale und selbst nach mehreren Tagen fast constant bleibende Leitfähigkeitszahlen, sodass auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann.

Aus den Leitfähigkeitswerthen dieses Kaliumsalzes und denen des partiell Erythro-Ionen erzeugenden freien Oxazolons lassen sich durch ziemlich umständliche Rechnungen, die in meiner Dissertation enthalten sind, die folgenden Dissociationsgrade und Dissociationsconstanten des Oxazolons bei verschiedenen Temperaturen berechnen; im Vergleich mit den wieder daneben gestellten Werthen für Lävulinsäure zeigen auch sie durch ihre grosse Variabilität und ihr abnorm starkes Wachsthum den charakteristischen Unterschied der constitutiv verschiedene Ionen bildenden »Pseudosäure« von der constitutiv unveränderlichen echten Säure.

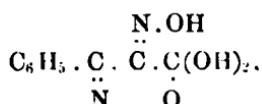
| μ_x | Dissociationsgrade (100 m) | | Dissociationsestanten (100k) | |
|---------|----------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| | Oxazolon | Lävulinsäure | Oxazolon | Lävulinsäure |
| 0° | 221 | 1.86 | 2.65 | 0.00080 |
| 25° | 357 | 3.28 | 2.81 | 0.00347 |
| 35.5° | 414 | 4.23 | 2.79 | 0.00586 |

Endlich sei hier noch bemerkt, dass durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zur Lösung des rothen Kaliumsalzes nicht nur sofortige Entfärbung, sondern ebenso sofortige Herstellung des Normalwertes der Leitfähigkeit beobachtet wurde, woraus also her-

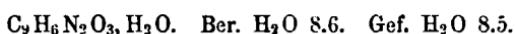
vorgeht, dass aus den rothen Ionen und den Wasserstoffionen ausserordentlich schnell das ursprüngliche Oxazolon zurückgebildet wird.



Bei der Darstellung dieses ebenfalls rothe Salze bildenden Körpers durch Nitrosirung des Phenyloxazolons nach Claisen¹⁾) habe ich einige abweichende Beobachtungen gemacht, die zur Entdeckung des bereits bei den theoretischen Entwickelungen hervorgehobenen Hydrats führten. Claisen hat sein Rohproduct aus Wasser umkristallisiert und es wahrscheinlich vor der Analyse im Exsiccatore bis zu constantem Gewicht getrocknet. Fällt man aber das nach Vorschrift erhaltene Rohproduct aus ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Glaubersalz mit Petroläther, so erhält man zuerst das Hydrat des Phenyloximidooxazolons.



in Form schwach gelblicher, bisweilen fast farbloser Blättchen, die unter Zersetzung bei raschem Erhitzen bei 137—138° schmelzen. An der Luft hält sich das Präparat ziemlich gut, aber im Exsiccatore verliert es in 24 Stunden 1 Mol.-Gew. Wasser und hinterlässt das wasserfreie Product als gelbes Pulver, das sich erst bei 150° zersetzt.



Dass dieses Hydrat wirklich dem Oximidooxazolon angehört und nicht etwa die von Nussberger als Oel beschriebene, isomere, offene Methylglyoximcarbonsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{N.OH})\cdot\text{C}(:\text{N.OH})\cdot\text{COOH}$, darstellt, wird dadurch bewiesen, dass das Hydrat sich in Ammoniak mit derselben, intensiv violetten Farbe wie das Oxazolon löst, während die Salze der Oximidocarbonsäure farblos sind. Durch Umkristallisiren aus Wasser wird das Hydrat aus dem Oxazolon zurückgebildet.

Die Erythrosalze des Phenyloximidooxazolons entstehen auf ganz dieselbe Weise wie die des Methylkörpers. Das aus alkoholischer Lösung durch 1 Mol. Kaliumäthylat + 2 Mol. Oxazolon ausfallende, gelbe, saure Kaliumsalz geht durch überschüssiges Kaliumäthylat über in das

¹⁾ Diese Berichte 24, 142.



Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether analysenrein.



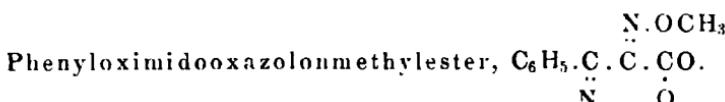
Das prachtvoll violette Salz ist im trocknen Zustande sehr beständig; seine ebenfalls violette wässrige Lösung wird aber nach längerem Stehen unter Entwicklung eines bittermandelöltartigen Geruches gelb.

Das analoge Ammoniumsalz, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{NH}_4$, entsteht durch Einleiten von Ammoniak in die Lösungen des Oxazolons auch in wasserfreien Lösungsmitteln; desgleichen durch direkte Absorption von Ammoniak aus der trocknen Substanz.

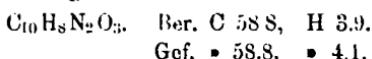


Auch das durch doppelte Zersetzung in alkoholischer Lösung erhaltenen Silbersalz ist blässroth, nicht, wie Nussberger angiebt, weiss; es explodirt beim Erhitzen sehr heftig.

Die Esterification des Phenyloximidoxazolons durch Silbersalz und Methyljodid verlief wie die des Methylkörpers. Es entstand, neben viel grünlichem Oel, in sehr schlechter Ausbeute der durch Petroläther extrahirbare und umkrystallisirbare



in gelben Krystallen vom Schmp. 95—96°. Die schlechte Ausbeute erklärt wohl frühere negative Esterificationsversuche.



Der zu einer grünlichen Flüssigkeit unzersetzt schmelzende Ester löst sich ebenfalls mit schwach grünlicher Farbe leicht in Alkohol und Aether, schwer dagegen in Wasser, Ligroin und Petroläther auf.

Von Natron wird er farblos gelöst und zwar anscheinend zu Salzen der offenen Säure, da durch Ansäuern zuerst eine fast weisse Substanz gefällt wird, die sich erst secundär auf der Thonplatte in den ursprünglichen, gelblich grünen Ester zurückverwandelt.

Das Verhalten des Phenyloximidoxazolons in Lösung erinnert ebenfalls an das des Methylkörpers. Alkoholische und ätherische Lösungen sind gelblich, die wässrige ist in der Kälte schwach, in der Wärme deutlich roth. Doch sind diese Farbenänderungen hier weniger deutlich, theils wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit, theils wegen der gelben Farbe des Phenylkörpers. Um so inten-

siver farbig werden die Lösungen durch Alkali; die hierdurch eintretende Violettfärbung ist so empfindlich, dass sie schon durch ein an Calciumbicarbonat reiches Brunnenwasser hervorgerufen wird und die Verwendung des Oxazolons als Indicator bei Titration von Alkalien und auch Bicarbonaten gestattet. Genaue quantitative, hier nicht anzuführende Versuche ergaben in der That befriedigende Resultate, aber doch auch keine Vorzüge vor dem viel leichter zugänglichen Methylorange.

Die Leitfähigkeitsversuche erwiesen, dass das Phenyllderivat noch viel leichter als das Methyllderivat in wässriger Lösung zu der offenen Säure aufgebrochen wird. Wegen seiner Schwerlöslichkeit liess sich die Leitfähigkeit nur bei $v = 512$ bestimmen. Die vollständige Lösung bei 0° trat erst nach einem Tag ein, und die Flüssigkeit enthielt nunmehr zu Folge ihres hohen Werthes $\mu_{512} = 125.1$ eine starke Säure, also Phenylglyoximcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C(:N.OH) \cdot C(:N.OH) \cdot COOH$.

Die Bestimmung des Anfangswertes ist hier unmöglich, weil bis zur völligen Lösung des Oxazolons in reinem Wasser zu viel Zeit vergeht. Man kann diesem Uebelstande dadurch begegnen, dass man eine alkoholische Lösung in Wasser eingesetzt und dieses Gemisch sofort misst; alsdann lässt sich ein rapides Zunehmen der Leitfähigkeit constatiren, so z. B. bei Mischung von 20 ccm Wasser und 1 ccm einer Lösung von 2 g Oxazolon in 100 ccm Methylalkohol;

| | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------------|
| Zeit in Minuten . . . | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 12 Stunden. |
| Spec. Leitfähigk. $\times 10^4$ | 1.82 | 1.91 | 2.43 | 3.16 | 3.38 | 4.41 | 6.42 |

Es zeigte sich also in 20 Minuten ein Zuwachs von 142 pCt. oder von 7.1 pCt. pro Minute.

Das violette Kaliumsalz zeigt dagegen eine ganz constante und normale Leitfähigkeit. Es ergab sich bei 0°

| | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| v | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ | 46.6 | 47.4 | 49.1 | 50.0 | 50.6 | 51.2 |

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ bei 0° beträgt also 4.8 an Einheiten; da der entsprechende Werth für Chlorkalium 5.7 ist, so ist hierdurch die Abwesenheit von Hydrolyse bewiesen.

Violursäure (eigentlich Pseudoviolursäure).

Zur Darstellung der Violursäure empfehle ich folgende, bequeme und ergiebige Modification der Ceresole'schen umständlichen Methode¹⁾; 20g Alloxan (1 Mol.-Gew.) und 10g salzaures Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) werden in 150 g Wasser gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten erhält man direct $12\frac{1}{2}$ g reine Violursäure in glänzenden, fast farblosen Krystallen und noch weitere 2 g durch vorsichtiges Eindunsten der Mutterlauge. Auch die reinsten Säure löste

¹⁾ Diese Berichte 16, 1133.

sich im reinsten Leitfähigkeitswasser stets intensiv violet auf, was Wagner's¹⁾ Beobachtungen gegenüber Magnanini bestätigt. Ueber die besonders von J. Wagner genau untersuchten Salze ist nichts Wesentliches hier hinzuzufügen. Neu ist nur der aus dem grünlichen Silbersalz und Methyljodid in ätherischer Verdünnung nach mehrtagigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur in geringer Ausbeute, erhaltenen



Derselbe wird von einem in erheblicher Menge gleichzeitig entstandenen Oele am besten durch Auskochen mit Ligroin befreit und kry stallisiert daraus in kleinen, fast farblosen Blättchen; er zersetzt sich gegen 270° und löst sich in allen Lösungsmitteln, auch (obgleich schwierig) in Wasser und Alkalien, mit schwach gelblicher Farbe, die wie die Lösungen der Violursäure in Alkohol ohne jede Spur eines violetten Farbtones sind.

$\text{C}_5\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_4$. Ber. C 35.2, H 2.9.

Gef. » 35.3, » 3.3.

Beim Verhalten der Violursäure in wässriger Lösung ist bisher übersehen worden, dass diese violette Lösung ihre Farbenintensität mit der Temperatur verändert, was freilich nur bei ziemlicher Verdünnung wahrzunehmen ist. Sehr deutlich zeigt sich z. B. das Phänomen, wenn man zwei gleiche Kolben mit derselben Lösung von Violursäure in Wasser ($v = 32$) anfüllt und den einen erwärmt, den andern abkühlt, wobei der Inhalt des ersten dunkler, der des letzteren schwächer violet wird. Dieses Phänomen lässt sich umkehren und beliebig oft wiederholen, und wird somit nicht etwa durch eine Auflösung von Alkali aus dem Glase, sondern durch die stark wechselnde, von der Temperatur abnorm beeinflusste Bildung der violetten Ionen bezw. Rückbildung der farblosen, undissozierten Pseudosäure verursacht. Mit Sicherheit zeigt sich dies durch die

Leitfähigkeitsbestimmungen

von Violursäure bei $v = 32$ und durch Vergleich dieser Werthe mit denen der etwa ebenso starken Lävulinsäure mit normalen Temperaturcoefficienten.

| Temperatur | Violursäure | Lävulinsäure |
|------------|-------------|--------------|
| | $v = 32$ | $v = 33.3$ |
| 0° | 4.7 | 5.8 |
| 14.5° | 7.8 | 8.3 |
| 25° | 10.4 | 9.9 |
| 35.5° | 13.3 | 11.5 |
| 54.1° | 18.8 | 13.3 |

¹⁾ Zeitschr. Phys. Chem. 12, 314.

Hieraus berechnen sich die folgenden Temperaturcoefficienten und zwar viel genauer und schärfer, als bei dem Methyloximidooxazolon, weil die Violursäure nicht wie jenes in eine offene Carbonsäure verwandelt wird.

Temperatur-Coefficienten (C).

| | $C_{0^\circ - 14.5^\circ}$ | $C_{0^\circ - 25}$ | $C_{0^\circ - 35.5^\circ}$ | $C_{0^\circ - 54.1^\circ}$ |
|------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| Violursäure | 0.0456 | 0.0485 | 0.0516 | 0.0555 |
| Lävulinsäure | 0.0297 | 0.0293 | 0.0277 | 0.0249 |

Die Abnormität der Violursäure zeigt sich also erstens darin, dass ihre Temperaturcoefficienten absolut viel grösser sind, als die einer normalen Säure, zweitens darin, dass sie bei wachsenden Temperaturintervallen, also für steigende Temperatur, ebenfalls wachsen, während sie bei normalen Säuren kleiner werden.

Aus meinen, hier nicht wiedergegebenen Rechnungen ergeben sich nun mit Hülfe des Werthes von $\mu\infty$ bei $0^\circ = 221$, bei $25^\circ = 357$, bei $35.5^\circ = 414$ die folgenden Dissociationsconstanten der Violursäure (und Lävulinsäure, bei den drei verschiedenen Temperaturen:

Dissociations-Constanten (100 k).

| Temperatur | Violursäure | Lävulinsäure |
|--------------|-------------|--------------|
| 0° | 0.00144 | 0.00211 |
| 25° | 0.00273 | 0.00228 |
| 35.5° | 0.00333 | 0.00229 |

Die Violursäure wird also mit steigender Temperatur sehr viel stärker, während die Lävulinsäure, wie die anderen normalen Säuren, eine mit der Temperatur wenig veränderliche, bei höheren Temperaturen fallende Constante zeigt. Hierbei werde nochmals hervorgehoben, dass diese Anomalien des elektrischen Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen parallel gehen mit der direct sichtbaren abnormalen Veränderlichkeit der Farbenintensität der Violursäure-Lösungen mit der Temperatur.