

Beimengungen von anderen Terpenen quantitativ nachzuweisen. Wie ich neulich schon betonte, läßt sich bei allen diesen Invertierungen in der Terpenchemie nicht von der Hand weisen, daß wir den Übergang Carvenen  $\longleftrightarrow$  Terpinolen haben.

Zunächst prüfte ich Carvenen auf Terpinolen; schon früher hatte ich nachgewiesen, daß in jedem »Terpinen« nach bestimmtem Verfahren Terpinolen durch das bekannte Tetrabromid vom Schmp. 116—117° festgestellt werden konnte, sowohl in jenen »Terpinenen«, die aus dem Sabinenmonohydrochlorid, als auch -dihydrochlorid durch Salzsäure-Abspaltung gewonnen werden, als auch in den aus anderen Terpenen durch Behandlung mit Säuren erhaltenen. Behandelt man Carvenen mit Brom in Amylalkohol und Äther usw., so erhält man erst nach 5—6 Tagen eine geringe krystallinische Abscheidung (3 g Carvenen lieferten 0.05 g krystallinisches Bromprodukt); geht man von einem Carvenen aus, das aus Carvenon, durch das Oxim gereinigt, gewonnen wurde, so erhält man gar keine Krystalle. Obige Krystalle schmolzen bei ca. 100°, auch aus Äther umkrystallisiert. Hieraus folgt, daß irgend nennenswerte Mengen Terpinolen im Carvenen nicht vorhanden sein können.

Invertiert man jedoch das Carvenen mit alkoholischer Schwefelsäure zum »Isocarvenen«, so erhält man aus 3 g Isocarvenen 0.5 g Tetrabromid vom Schmp. 116—117°, das mit Terpinolen-tetrabromid keine Depression ergab.

Wenn nun reines Isocarvenen —  $\beta$ -Dihydrocymol — kein Terpinennitrosit geben sollte, dann hätten wir den Übergang Terpinolen  $\longleftrightarrow$  Carvenen.

Berlin, Anfang März 1909.

#### 148. A. Hantzsch: Über Pantochromie und Chromoisomerie von Violuraten und verwandten Oximidoketon-Salzen.

(Eingegangen am 8. März 1909.)

Die vorliegende Mitteilung faßt die wesentlichsten Resultate zahlreicher langjähriger Einzeluntersuchungen zusammen, die schon bald nach meiner ersten Veröffentlichung über Pseudosäuren <sup>1)</sup> im Anschluß an den von mir daselbst ausgesprochenen Satz begonnen worden sind, daß die Bildung farbiger Salze aus farblosen Säuren ein Kriterium von Pseudosäuren ist. Bereits damals wurden als Beispiele hierfür die Violursäure und einige verwandte Oximidoketone <sup>2)</sup> ange-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 583 [1899].

<sup>2)</sup> Guinchard, diese Berichte **32**, 551 [1899]

führt; bei genauerer Untersuchung der Violurate durch Dr. P. C. C. Isherwood <sup>1)</sup> ergab sich aber eine scheinbare so regellose Farbmännigfaltigkeit oder »Polychromie« von Salzen, daß deren geradezu kaleidoskopartiges Farbenbild erst nach Jahren durch Studium verwandter Vorgänge zwar noch nicht erklärt, aber doch auf einfachere Erscheinungen zurückgeführt werden konnte.

Da die Farbe eines Salzes als eines binären Elektrolyten sowohl von der Farbe des Anions (Säurerestes), als auch von der des Kations (Metalles) bedingt sein kann, wurde zunächst der Einfluß des letzteren dadurch möglichst eliminiert, daß nur Salze von solchen Metallen oder Komplexen untersucht wurden, welche farblose Ionen und mit starken einbasischen Sauerstoffsäuren <sup>2)</sup> auch farblose Salze bilden. Ausgeschaltet wurden natürlich auch die Salze schwach positiver, mehrwertiger Metalle, wie Aluminium, da diese erheblich hydrolysiert werden. Endlich konnten die Salze des Quecksilbers wegen der Vorliebe dieses Metalles zur Bildung von Stickstoffsalzen nur mit Vorsicht herangezogen werden, wie denn auch inzwischen von meinem früheren Mitarbeiter S. M. Auld <sup>3)</sup> das vermeintliche farblose Mercuriviolurat als Mercuriviolursäure erkannt worden ist, die ihrerseits wieder farbige Alkalisalze zu bilden vermag.

Somit verblieben als zur Untersuchung geeignet, die folgenden farblosen Metalle:

Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, (Hg), Pb, Ag, Tl; ferner von komplexen Ionen:

NH<sub>4</sub> und die ganze Reihe der aliphatischen und alicyclischen Derivate, also namentlich Alkylamine, sowie Piperidin- und Pyridinbasen.

Zunächst mag hierbei hervorgehoben werden, daß nach meinen neueren, teils publizierten, teils noch nicht veröffentlichten, quantitativen optischen Untersuchungen tatsächlich die wichtigsten dieser Kationen als praktisch farblos nachgewiesen worden sind, da sie in Verbindung mit farbigen Anionen, auch als undissoziierte Salze, keinen Einfluß auf die Farbe erkennen lassen. Dies beweist die optische Identität aller Alkalisalze der Permangansäure, Chromsäure und Dichromsäure im dissoziierten und auch im undissoziierten Zustande in verschiedenen Lösungsmitteln. Ferner, da diese Alkalisalze auch mit den zugehörigen

<sup>1)</sup> Dissertation, Würzburg 1901.

<sup>2)</sup> Diese Einschränkung wurde deshalb getroffen, weil bekanntlich sowohl manche Haloidsalze farbloser Metalle, z. B. des Silbers und Quecksilbers, als auch manche Salze schwacher mehrbasischer Sauerstoffsäuren, z. B. der Phosphor- und Arsensäure, farbig sind — Erscheinungen, die z. T. durch Polymerie, z. T. auf andere Weise erklärt werden können.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 1045 [1907].

freien, undissoziierten Säuren optisch identisch sind, so ist auch der Wasserstoff ein farbloses Kation und der Satz nachgewiesen: daß bei der direkten Salzbildung einer Säure mit »farblosen« Metallen bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung sich auch die Farbe nicht ändert; worauf folgt, daß umgekehrt die Bildung farbiger Salze aus farblosen Säuren und Metallen tatsächlich eine konstitutive Veränderung bei der Salzbildung, also einen Bindungswechsel, wenn auch nicht immer eine wirkliche intramolekulare Umlagerung von Atomen im Molekül bedeutet.

Außer den Salzen wurden noch die Alkylderivate untersucht, die als Nicht-Elektrolyte einen strukturell unveränderlichen Typus repräsentieren. Auch hier sei vorgreifend bemerkt, daß zufolge genauer optischer Untersuchung die schon von Hartley in einigen Fällen gefundene Tatsache allgemein bestätigt worden ist, daß direkter Ersatz von Wasserstoff durch Methyl oder Äthyl bei Ausschluß jeder konstitutiven Änderung nur eine sehr geringe Verstärkung der Lichtabsorption veranlaßt. Somit darf wieder umgekehrt geschlossen werden: Wenn eine Wasserstoffverbindung in festem oder gelöstem Zustande optisch wesentlich von der Alkylverbindung abweicht, so bedeutet dies eine konstitutive Änderung und zwar meist eine Bildung fester oder flüssiger Lösungen von echter Säure in Pseudosäure. Hieraus ergibt sich z. B. für den vorliegenden Fall, daß die Ester der sogen. Violursäuren von der Formel  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NR} \cdot \text{CO} \\ \text{NR} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OR}$  wegen ihrer Farblosigkeit Pseudoviolursäureester sind, und daß diesen »Leukolursäureestern« somit zwar farblose Leukosalze, nicht aber die gewöhnlichen farbigen Chromosalze chemisch entsprechen können.

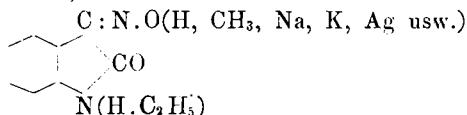
Monochrome und pantochrome Salze aus Oximidoketonen.

Die verschiedenen Oximidoketone liefern mit farblosen Basen Salze von sehr verschiedener Farbe.

Viele und namentlich farblose, offene Oximidketone erzeugen nur farblose Salze; so z. B. das  $\alpha$ - oder *anti*-Benziloxim, während das ebenfalls farblose stereoisomere *syn*-Oxim gelbe Salze und gelbe Ionen liefert; ein Unterschied, der von A. Werner<sup>1)</sup> auf Betätigung von Nebenvalenzen unter Ringbildung bei den *syn*-Oximsalzen zurückgeführt wird. Polychrome Salze scheinen aber erst bei ringförmigen Oximidoketonen, zu denen natürlich auch die Chinonoxime gehören, aufzutreten. Aber auch hier geben noch gewisse Oximidoketone mit allen farblosen Metallen gleichfarbige Salze, die außerdem fast gleichfarbig mit den freien Oximen und ihren echten Oximäthern sind. Dies gilt

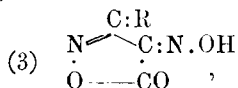
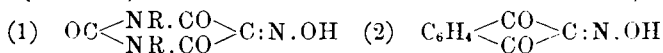
<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908].

beispielsweise nach den Versuchen von Dr. A. Barth für Isatoxim bzw. Äthylisatoxim, seine Äther und seine Salze:



Wasserstoffverbindungen, Alkylverbindungen und Salze farbloser Metalle sind hier also gleichfarbig gelb oder »monochrom«.

Daß auch andere ringförmige Oximidoketone nur geringe Neigung zur Bildung polychromer Salze besitzen, zeigen die Oximidothiohydantoine nach Dr. W. Kemmerich, deren Alkalisalze nur in gelben und roten Formen erhalten werden konnten. Auch die ebenfalls zu den ringförmigen Oximidoketonen gehörenden *o*- und *p*-Chinonoxime der Benzol-, Naphthalin-, Anthracen- und Phenanthren-Reihe bilden nach R. Flade nur hellbraune und grüne bzw. mischfarbige, nie aber andersfarbige Salze. Dagegen sind in hohem Grade polychrom die Salze der Violursäure, Mono- und Dimethylviolursäure nach Dr. P. C. C. Isherwood <sup>1)</sup> und der Diphenylviolursäure nach R. Robison (Formel 1), von denen außer den Monometallsalzen noch saure Salze, und bei Violursäure und Monomethylviolursäure auch noch Dimetallsalze [durch Übergang einer Gruppe CO.NH in C(OMe):N] existieren; ferner nach Dr. A. Barth <sup>2)</sup> und Dr. med. Hartung die Salze aus Oximidodiketohydrinden (Formel 2) und die Salze aus Oximidooxazolonen (Formel 3) nach Dr. W. Kemmerich und I. Heilbron, welch



letzteren O. Dimroths <sup>3)</sup> Salze aus Oximidophenyltriazolon ähnlich sind.

Als Beispiele seien angeführt:

1. Salze aus Violursäuren (bei gewöhnlicher Temperatur erhalten):  
Gelb: Dilithium-Violurat; saure Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, NH<sub>4</sub>-Dimethylviolurate; Mononatrium- und Lithium-Dimethylviolurat + Phenol.

<sup>1)</sup> Dissertation, Würzburg 1901.

<sup>2)</sup> Dissertation, Würzburg 1901.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 4055 [1908]. Durch diese Publikation ist die baldige Veröffentlichung der vorliegenden Untersuchungen veranlaßt worden, aus denen man wohl ersehen wird, daß ich dasselbe Thema auf breitester Basis seit Jahren behandelt habe. Meine Resultate glaubte ich nur deshalb so lange zurückhalten zu sollen, weil ich sie noch nicht als eindeutig und abgeschlossen betrachten konnte.

Röt: Mehrzahl aller Monometall- und Dimetall-Violurate und Monomethylviolurate; saure K-, Rb-, Cs-, Ag-Violurate und Methylviolurate; Na- und Li-Dimethylviolurat.

Blau (bis Blauviolett): K-, Rb-, Cs-,  $H_4N$ -Violurate; K-, Rb-, Cs-Mono- und Dimethylviolurat.

Grün: Mono- und Di-Silber-Violurat; Di-Thallium- und saures Thallium-Violurat (wogegen die anderen Tl-Salze meist rot sind).

Farblos (oder fast farblos): Ag-Violurat + 2 Py (wogegen die entsprechenden Silberpyridin-Mono- und Dimethylviolurate farbig sind); Ag-Violurat anscheinend im Augenblick der Ausfällung.

## 2. Salze aus Oximido-phenyl-oxazolön:

Gelb: saures K-, Rb-, Cs-,  $NH_4$ -, Pyridin-, Piperidin-Salz.

Rot: Py-Salz ziegelrot, Na-Salz zinnoberrot, Piperidin- und Li-Salz karmoisinrot,  $H_4N$ -Salz granatrot. K-Salz + 1  $H_2O$ .

Violett: K-, Rb-Salz; Cs-Salz (blauviolett); Ag-Salz + 2 Py.

Blau:  $N(CH_3)_4$ -Salz, Ag-Salz + 2  $H_3N$ .

Grün: Ag-Salz +  $AgNO_3$ .

Alle Farben treten auch auf bei den Salzen aus *p*-Bromphenyl-oximidoxazolön und ans Oximidodiketohydrinden, namentlich auch mit aliphatischen Aminen.

Es ist also durch Darstellung und Analyse von vielen hundert Salzen folgender Satz nachgewiesen: Farblose oder schwach farbige (höchstens hellgelbe) cyclische Oximidoketone bilden mit farblosen Metall- und Ammoniumionen rote, orange, gelbe, grüne, blaue und violette Salze, aber auch (wofür hier keine Beispiele angeführt seien) Salze mit komplizierteren Mischfarben (braune, olivgrüne, grünviolette, fleischfarbene Salze usw.) kurz, Chromosalze von allen Farben, in seltenen Fällen außerdem auch noch farblose Leukosalze. Man kann also kurz sagen:

Der Komplex  $\left. \begin{array}{c} \text{C-O} \\ \text{Ring} \mid \\ \text{C-N-O} \end{array} \right\} (Me_1, Me_2, Me_3 \dots Me_n)$  kann je

nach der Natur des (farblosen oder schwachfarbigen) Anions und der farblosen Kationen pantochrom auftreten.

## Chromotropie polychromer Salze.

Bisher ist nur der einfachste und auch häufigste Fall behandelt worden, daß jedes ringförmige Oximidoketon mit jedem farblosen Metall- oder Ammonium-Ion nur ein einziges Salz von bestimmter Farbe erzeugt, so daß die Polychromie der Salze ein und desselben Oximidoketons nur durch den Wechsel der farblosen Metall- oder

Ammonium-Ionen hervorgebracht zu sein scheint. Eine solche Annahme wäre jedoch nicht richtig. Zwar entsteht unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Ausscheidung aus Lösungen, fast stets nur ein einziges Salz von bestimmter Farbe; bisweilen aber wandelt sich die primäre Fällung in eine solche von anderer Farbe um. Noch häufiger treten derartige Farbenwechsel bei erheblichen Änderungen der Bedingungen auf, namentlich der Temperatur, der Lösungsmittel, aber auch bisweilen durch Veränderungen minimaler Art und besonders durch Spuren von Fremdkörpern, die dann geradezu als Katalysatoren wirken.

Dieser Farbenwechsel ein und desselben Salzes sei als »Chromotropie« und ein in verschiedenfarbigen Modifikationen existierendes Salz als »variochrom« bezeichnet.

Zunächst seien einige Chromotropien variochromer Salze zur Charakteristik des Phänomens angeführt. Begonnen sei mit der von Isherwood schon vor 9 Jahren entdeckten Farbveränderung der Violurate beim Erhitzen unter gewöhnlichem, etwas wasserhaltigem Benzol auf etwa 140°. Hierbei verwandeln sich ohne Gewichtsveränderung

die blauen Kalium-, Rb- und Cs-Violurate in rote Salze,  
das rote Lithiumviolurat in dunkelgelbes Salz.

Diese an sich bei hoher Temperatur gebildeten stabilen, also bei gewöhnlicher Temperatur labilen Formen werden zwar an feuchter Luft wieder in die ursprünglichen Salze zurückverwandelt, bleiben aber im völlig trocknen Zustand unverändert und bezeugen durch dieses unveränderte Verharren im metastabilen Gebiet, daß im festen Aggregatzustand bei Abwesenheit von Katalysatoren die Umwandlungsgeschwindigkeit nahezu gleich Null ist.

Zahlreiche, eigentümliche Chromotropien bei Violuraten sind von Dr. B. Issaias entdeckt worden; erwähnt seien hier nur folgende:

Die blauen Kalium-, Rb- und Cs-Violurate verwandeln sich beim Anblasen mit Wasserdampf total, und schon beim Fällen oder Kristallisieren aus heißer, wäßriger Lösung partiell in die roten Salze; umgekehrt wird das bei gewöhnlicher Temperatur rote, wasserhaltige Natriumviolurat bei 150° blauviolett. Carminrotes Lithiumviolurat kristallisiert bisweilen, das ebenfalls rote Lithiumdimethylviolurat leichter aus Methylalkohol als orangegelbes Salz, das äußerst schnell wieder rot wird. Das bei gewöhnlicher Temperatur blaue bis blauviolette Kaliumviolurat wird bei etwa — 80° aus alkoholischen Lösungen von Säure und Kaliumäthylat ganz hellrosa gefällt und läßt sich, in kleinen Mengen rasch getrocknet, auch bei gewöhnlicher Temperatur halten, wird aber durch Feuchtigkeit sofort blau. Besonders variochrom sind

die Silbersalze. Das frisch gefällte Silberviolurat erscheint zuerst fast farblos und wird beim Trocknen schmutzig rosa; es verwandelt sich unter der Fällungsflüssigkeit zuerst in ein apfelgrünes, noch amorphes und dann in ein krystallinisches, schwarzbraunes Salz. Ferner lassen sich namentlich aus festen blauen und roten Alkalivioluraten durch Silbernitratlösung auch blaue und rote Silbersalze, die allerdings noch Alkali enthalten, gewinnen. Ähnlich buntfarbige Silbersalze liefern auch Mono- und Dimethylviolursäure, sowie namentlich die Oximidooxazolone nach den Versuchen von Dr. Kemmerich und I. Heilbron. Ferner existiert nach R. Robison das Silberpyridindimethylviolurat in einer grünen und einer blauvioletten Form, die quantitativ in einander umgewandelt werden können und als Chromosalze in scharfem Gegensatz zu dem von Dr. Issaias isolierten farblosen Silberpyridinsalz der gewöhnlichen Violursäure stehen.

Alle diese polychromen bezw. pantochromen Silbersalze sind gegen Licht ebensowenig empfindlich als die polychromen Alkalisalze, zeigen also durch den Mangel der Phototropie, daß die hier behandelten Erscheinungen mit der bekannten Veränderung von Silbersalzen durch Licht nichts zu tun haben.

Von den Salzen aus Oximidodiketohydrinden bestehen nach Dr. med. Hartung beispielsweise folgende in polychromen Formen:

Natriumsalze: rot und blaugrün; Silbersalze: labil grün, stabil rot; die Phenolate der Kalium-, Rb- und Cs-Salze: labil blau, stabil rot.

Die buntesten Salze vermag ein und dasselbe Metall mit den Oximido-oxazolonen zu erzeugen; so existieren nach Dr. Kemmerich von den Salzen aus Oximidophenyloxazon:

Die K-Kalze: rot +  $1\text{H}_2\text{O}$ ; violett und blau wasserfrei.

Die Ag-Salze: farblos?, rosa, rot, blau, dunkelblau +  $2\text{NH}_3$ ,  
violett +  $2\text{Py}$ , olivgrün +  $\text{AgNO}_3$ .

Ferner sind nach I. Heilbron von den Salzen aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon variochrom:

Die K-Salze rosa und violett (beide etwa gleich stabil).

» Rb- » rosa (labil), blauviolett (labil), violett (stabil).

» Cs- » rosa (stabil), blauviolett und violett (labil).

» Ag- » fleischfarben und orange bis ziegelrot, blau, karminrot +  $2\text{Py}$ , carminrot +  $\text{CH}_3\text{.CN}$ .

So würde es wahrscheinlich auch gelingen, aus Dimroths Phenyloximidotriazon außer den bereits beschriebenen gelben, roten und grünen Salzen die noch fehlenden blauen und violetten Salze, sowie variochrome Formen derselben zu erhalten.

Die Beständigkeit der verschiedenen »Modifikationen« eines variochromen Salzes wechselt ungemein. An sich wird natürlich jedes Salz von bestimmter Farbe auch sein bestimmtes Existenzgebiet besitzen und außerhalb desselben labil oder metastabil sein. Aber die Umwandlungsgeschwindigkeit der festen, völlig trocknen Salze ist, wie bereits erwähnt, meist sehr gering. So können z. B. rotes und blaues Kaliumviolurat bei gewöhnlicher Temperatur selbst dann neben einander bestehen, wenn (nach kürzerem Erhitzen unter feuchtem Benzol auf 140°) erst nur ein Teil des blauen Salzes in das rote verwandelt worden ist. Sehr begünstigt wird die Umwandlung labiler Formen in die stabilen oft schon durch Spuren katalytisch wirkender Lösungsmittel; so bei den eben besprochenen roten und blauen Natrium- und Kaliumvioluraten; so nach Dr. Issaias beim Lithiumviolurat, das aus wäßriger Lösung rot, aber aus absolutem Methylalkohol bisweilen gelb erhalten wird, dann aber beim Öffnen des Exsiccators durch die Luftfeuchtigkeit sofort wieder in das rote Salz übergeht. Als weiteres Beispiel diene das Caesiumsalz aus Bromphenyloximidooxazon; dieses für gewöhnlich rosafarbene Salz wird durch Zusatz eines Tropfens Methylalkohol blau, durch Zusatz eines Tropfens Aceton violett; diese blauen bzw. violetten Modifikationen bleiben nach Verdunsten der Lösungsmittel ohne Gewichtsveränderung zurück. Oder das primäre grüne Silbersalz aus Oximidodiketohydrinden wird unter verdünntem Alkohol langsam ohne Gewichtsveränderung rot.

Nach den an mehreren hundert Salzen gemachten Beobachtungen sind von den Salzen der farblosen Metalle vor allem die des Silbers und nächst diesen die des Kaliums zur Variochromie besonders geneigt. Doch wird durch alle Beobachtungen die Annahme wahrscheinlich, daß an sich jedes farblose Metall mit jedem der oben erwähnten Oximidoketone Salze von allen Farben bilden, daß also jeder Kom-

plex,  $\text{Ring} \begin{cases} \text{C-O} \\ | \\ \text{C-N.O} \end{cases} \text{Me}$ , auch mit einem einzigen farblosen Metall

pantochrom auftreten könnte. Nur deshalb werden meist nicht alle variochromen Formen isoliert oder auch nur nachgewiesen werden können, weil die meisten ein zu eng begrenztes Existenzgebiet haben und außerhalb desselben in der Regel spontan oder sehr leicht in die stabileren Formen übergehen.

Bestimmte Einflüsse der Natur der farblosen Metalle (und Kationen) auf die Farbe bzw. Stabilität der farbigen festen Salze sind bereits jetzt unverkennbar. So wirken die Kationen im allgemeinen optisch um so schwächer, je weniger positiv sie sind, je näher sie also elektrochemisch dem substituierten Wasserstoff stehen und umgekehrt optisch um so stärker, je positiver sie sind. So sind



gelb und manchmal kaum dunkler als die freien Oximidoketone vorzugsweise Pyridin- und Chinolinsalze, sowie die meisten sauren Alkalisalze von der Zusammensetzung (2 Mol. Säure + 1 Mol. Alkalisalz); ferner von den neutralen Alkalisalzen fast nur einige Salze des Lithiums, also die des schwächsten Alkalimetalls. Von roten Alkalisalzen sind am häufigsten und stabilsten die Natriumsalze; violette und blaue Natriumsalze sind sehr selten und meist sehr labil. Von blauen (oder blavioletten und blaugrünen) Alkalisalzen sind umgekehrt die des Kaliums, Rubidiums, Caesiums und Tetramethylammoniums am beständigsten; die roten Salze sind also hier, umgekehrt wie beim Natrium, die labilen Formen.

So gilt also im allgemeinen für die Farbe der Alkalisalze Folgendes:

Li-Salze: gelb, orange und rot; bisher niemals blau und violett.

Na-Salze: stabil nur orange und rot; labil sehr selten blau und violett.

K-, Rb-, Cs-Salze: stabil meist blau, blaugrün oder violett, labil rot; bisher niemals gelb.

Der Einfluß der angelagerten Stoffe auf die Farbe der festen Salze äußert sich ähnlich wie bei anderen polychromen Salzen, z. B. bei gelben und roten Salzen aus Nitrophenolen und Dinitrokörpern. Wie dort namentlich Wasser und Alkohol, so verändern hier auch noch andere, aus Lösungsmitteln aufgenommene Stoffe, wie Phenol, Acetonitril, Pyridin und Ammoniak bisweilen die Farbe sehr wesentlich. So bilden die roten Li- und Na-Dimethylviolurate gelbe Phenolate, die blauen K-, Rb-, und Cs-Dimethylviolurate rosafarbene Phenolate.

Als weitere Beispiele seien die Silbersalze aus Oximidooxazonen gewählt.

a) Aus Methyloximidooxazon:

Ag-Salz rot; +  $\frac{1}{2}$  Py rosa; + 2NH<sub>3</sub> violett; + 1 Piperidin violett.

b) Aus Phenylloximidooxazon:

Ag-Salz: (farblos?); rot und blau; + 2 Py violett; + 2NH<sub>3</sub> dunkelblau; + AgNO<sub>3</sub> olivgrün.

c) aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon:

Ag-Salz: fleischfarben, orange und blau; + 2Py violett; + 1 CH<sub>3</sub>CN und 1H<sub>2</sub>O karmesinrot; + 1H<sub>3</sub>N rot; + 2H<sub>3</sub>N dunkelblau.

Daß aber durch einfache, direkte Addition von Krystallflüssigkeiten die Farbe nicht verändert wird, zeigen folgende Beispiele:

K-, Rb- und Cs-Salze aus Bromphenyl-oximidooxazon	} rosa.
» » » » » » » + 1 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .OH	

Wenn also in den zuerst angeführten Beispielen das addierte Lösungsmittel die Farbe des festen Salzes verändert, so geschieht

dies nur indirekt dadurch, daß es die Stabilitätsverhältnisse der variochromen Formen verändert und eine unter den Reaktionsbedingungen labile Form stabil macht.

Auch die ganz unregelmäßigen, bisweilen sogar entgegengesetzten Veränderungen der Farbe durch denselben addierten Stoff sind nur mit dieser Auffassung vereinbar. Als Beispiele seien die Pyridin-Additionsprodukte von Silbersalzen gewählt:

#### 1. von Oximido-oxazolonen.

Ag-Methyl-oximidooxazon rot; +  $\frac{1}{2}$  Py rosa.

» Phenyl- » » + 2 » blau violett.

#### 2. von Violursäuren.

Stabiles Ag-Violurat grün; + 2 Py fast farblos.

Ag-Dimethylviolurat (stabile Form) braun; + 1 Py (stabile Form) blauviolett.

Das Pyridin wirkt also scheinbar bald bathochrom, bald hypsochrom und beim Ag-Violurat sogar so stark hypsochrom, daß es ein Leukosalz erzeugt.

Am evidentesten zeigt sich, daß Lösungsmittel nur die Stabilitätsverhältnisse der Chromosalze verschieben dadurch, daß manche Additionsprodukte der Chromosalze ebenso oder wenigstens ganz ähnlich variochrom sind, wie die reinen Salze.

Beispiele solcher Chromotropien:

Ag-Dimethylviolurat + 1 Py: blauviolett (stabil) und grün (labil).

K-, Rb- und Cs-Salze aus Oximidodiketohydrinden + Phenol: blau (labil) und rot (stabil).

#### Farbe der Lösungen polychromer Salze.

Die variochromen Formen ein und desselben Salzes in demselben Lösungsmittel sind stets identisch, also z. B. die verschiedenfarbigen Kaliumsalze in Wasser, Alkohol und Phenol, oder die verschiedenfarbigen Silbersalze in Pyridin. Auch stellt sich die Lösungsfarbe nach den bisherigen Versuchen stets augenblicklich ein, so daß verschiedene variochrome Lösungen desselben Salzes bei gleichen Bedingungen auch nicht vorübergehend zu bestehen scheinen.

Die verschiedenfarbigen Salze mit verschiedenen farblosen Kationen werden natürlich in verdünnten wäßrigen Lösungen ebenfalls gleichfarbig, indem sie die Ionenfarbe annehmen. Doch zeigen sehr leicht lösliche Salze bisweilen bereits in konzentrierten wäßrigen und alkoholischen Lösungen merkliche Farbunterschiede; beispielsweise die

## Alkalisalze aus Oximido-diketohydrinden.

	In konz. H <sub>2</sub> O-Lösung	In konz. Alkohol-Lösung
Li-Salz . . . . .	rot	rot
Na-Salz . . . . .	violettrot	blaurot
K-, Rb-, Cs-Salz . . .	violett	blau

Indifferente Lösungsmittel nehmen viele organische Ammoniumsalze ebenfalls mit verschiedener Farbe auf; beispielsweise die

## Propyl-Ammoniumsalze aus Bromphenyl-oximidooxazon.

	Monopropyl-S.	Dipropyl-S.	Tripropyl-S.	Tetrapropyl-S.
Chloroform . . . . .	rot	rot	violett	violettblau
Benzol . . . . .	nicht löslich	rot	violett	blau

Die besonders wichtige Untersuchung polychromer Alkalisalze in indifferenten Medien scheiterte lange Zeit daran, daß die meisten Alkalisalze, z. B. der Violursäure, Mono- und Dimethylviolursäure, des Oximidodiketohydrindens u. a., sich in Aceton, Chloroform usw. nicht oder nur sehr wenig lösen. Es ist jedoch Hrn. Heilbron gelungen, in Aceton und Pyridin lösliche Alkalisalze aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon darzustellen; die Lösungsfarbe derselben ist deutlich verschieden:

Salze aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon.

Lösungsmittel	Li	Na	K	Rb	Cs
Aceton . . . . .	carminrot	violett	violettblau	blauviolett	blau
Pyridin . . . . .	violett	violettblau	blauviolett	blau	»

Endlich sind nach Hrn. Robison die Alkalisalze der Diphenylviolursäure sogar in dem noch indifferenteren Chloroform leicht, und zwar mit ähnlicher Farbverschiedenheit und Farbabtönung, löslich.

Hierdurch hat sich nun endlich wenigstens ein Zusammenhang zwischen der Farbe der gelösten Salze und der Natur ihrer Kationen, sowie der Natur der Lösungsmittel nachweisen lassen.

a) Die Farbe verschiedener Alkalisalz-Lösungen in demselben Lösungsmittel vertieft sich vom Lithium bis zum Caesium, also mit zunehmendem Atomgewicht oder mit zunehmender Stärke des Kations.

Als Beispiele hierfür seien, außer den soeben erwähnten Salzen aus Oximidooxazonen, noch folgende angeführt:

## Alkalisalze aus Oximido-diketohydrinden in Alkohol:

Li	Na	K, Rb, Cs
rot	blaurot	blau

## Alkalisalze aus Dimethyl-violursäure in Phenol:

Li	Na	K, Rb, Cs
gelb	gelborange	orange

Hierbei ergab sich auch durch genauere optische Untersuchungen, daß von den dem Auge gleichfarbig erscheinenden Lösungen der K-, Rb- und Cs-Salze die K-Salze in Phenollösung schwächer farbig sind als die Rb-Salze, und diese wieder schwächer als die Cs-Salze.

b) Die Farbe ein und desselben Salzes in verschiedenen (nicht oder kaum dissozzierend wirkenden) Lösungsmitteln wird durch »negative« Lösungsmittel geschwächt und durch »positive« Lösungsmittel verstärkt.

Hierbei seien unter »negativen« Lösungsmitteln solche verstanden, die wie Phenol in wäßriger Lösung schwach sauer sind, und unter »positiven« Lösungsmitteln solche, die wie Ammoniak und Amine in wäßriger Lösung als Basen reagieren. Außerdem sind natürlich die entschieden sauren Lösungsmittel wie Eisessig auszuschalten und Phenollösungen, um die der Hydrolyse entsprechende »Phenolyse« zu kompensieren, bei Anwesenheit von etwas Alkaliphenolat zu untersuchen.

Man hat danach etwa folgende Reihenfolge der Lösungsmittel als »Auxochrome«:

Phenol—Chloroform, Essigester—Aceton—Pyridin—Piperidin.

In derselben Reihenfolge vertieft sich also die Farbe eines in diesen Lösungsmitteln gelösten Salzes. Angeführt seien folgende Beispiele:

	Phenol	Aceton	Pyridin
Li-Dimethylviolurat . . . . .	gelb	unlöslich	rot
Ag- » . . . . .	rot	»	blau
K-, Rb-, Cs-, NR <sub>4</sub> -, Bromphenyloximido-oxazon . . . . .	rot	blauviolett	blau

### Nachweis der einfachen Molekulargröße und Isomerie der polychromen Salze.

Die wohl wichtigste Frage, ob die polychromen und variochromen Salze nur physikalisch verschiedene, vielleicht polymorphe Modifikationen, oder Polymere, oder endlich wahre Isomere sind, konnte lange Zeit deshalb nicht gelöst werden, weil sich die zuerst untersuchten, am leichtesten zugänglichen Salze, z. B. die Violurate, in indifferenten Medien nicht, oder nur in einer zu Molekulargewichtsbestimmungen

unzureichenden Menge, oder endlich nicht mit ausgesprochen verschiedener Farbe lösten. Erst die Entdeckung und Untersuchung der zuletzt erwähnten, in Aceton, Pyridin, Chloroform und Phenol leicht und mit verschiedener Farbe löslichen Salze gestattete die Bestimmung der Molekulargröße, und zwar mit dem später experimentell zu belegenden Ergebnis: alle mit gelber, oranger, roter, violetter und blauer Farbe in verschiedenen, nicht dissoziierenden Medien gelösten Salze sind monomolekular, also nicht polymere Formen<sup>1)</sup>. Nun könnte allerdings die Farbverschiedenheit dieser Salzlösungen vielleicht dadurch erklärt werden, daß in ihnen die monomolekularen Salze mit den verschiedenen Medien zu verschiedenfarbigen Additionsprodukten zusammengetreten seien — was sogar sehr wahrscheinlich ist. Da aber trotzdem nach Obigem zahlreiche feste Salze, also bei Abwesenheit der Lösungsmittel, ihre Farbverschiedenheit beibehalten, so kann wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden: die Ursache der Polychromie ist nicht Polymerie; vielmehr sind die verschiedenen polychromen Salze konstitutiv verschieden, und die variochromen Salze (z. B. die verschiedenfarbigen Alkali- und Silbersalze) wirklich isomere Salze, die wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des »starren« Zustandes als labile Formen mehr oder minder lange Zeit neben einander existieren können, ohne sich spontan in die stabilen Isomeren zu verwandeln. Die stabilen Isomeren oder Gleichgewichtszustände werden aber beim Übergang in Lösung sofort hergestellt, wobei eben jedes Lösungsmittel (wohl durch Addition) die in ihm stabilsten Formen von verschiedener Farbe bzw. ein Gleichgewicht derselben erzeugt.

#### Chemisches Verhalten der variochromen Salze.

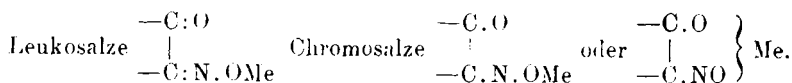
Nach allen bisherigen Beobachtungen führen alle variochromen Salze aus Oximidoketonen ebenso wie die chromoisomeren Salze aus

<sup>1)</sup> Daß nur durch direkte Molekulargewichtsbestimmungen der Zustand verschiedenfarbiger Stoffe in Lösung bestimmt, d. i. die Frage, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt, entschieden werden kann, sei deshalb besonders hervorgehoben, weil O. Dimroth (diese Berichte 41, 4056 [1908]) aus der von ihm nur vorübergehend beobachteten Farbverschiedenheit von Lösungen des Phenyl-Benzoyl-Oximidotriazolons schließen zu können glaubt, daß die gelbe und rote Form dieses Körpers als »chemisch isomere Modifikationen anzusprechen sind; denn Polymorphie ist an den festen Zustand gebunden«. Daß dieser Schluß nicht zwingend ist, geht aus meiner inzwischen publizierten Arbeit über die Acridoniumhaloide hervor, deren Farbverschiedenheit schon im gelösten und deshalb wohl auch im festen Zustand auf Polymerie beruht (diese Berichte 42, 68 [1908]). Hiernach wäre es wenigstens möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß die beiden Benzoylderivate polymer sein könnten.

Dinitrokörpern und Nitrophenolen zu identischen Umsetzungsprodukten. So liefern z. B. alle verschiedenfarbigen Silbersalze durch Jodmethyl und alle verschiedenfarbigen Kaliumsalze durch Dimethylsulfat dieselben Methyläther und durch Säurechloride dieselben Acylderivate. Dennoch sind bisweilen qualitative Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet worden, und zwar dann stets in dem Sinne, daß die Salze von dunklerer Farbe reaktionsfähiger sind, als die isomeren Salze von hellerer Farbe. Als auffälligstes Beispiel sei hier erwähnt, daß nach Hrn. Heilbron das blaue Silbersalz aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon beim Übergießen mit unverdünntem Jodmethyl meist explodiert, während das rote Silbersalz unter gleichen Bedingungen sets nur unter lebhafter Erwärmung reagiert. Dadurch wird also angezeigt, daß der Energieinhalt variochromer Salze mit Zunahme der Farbintensität, obgleich wahrscheinlich nur sehr wenig, zunimmt.

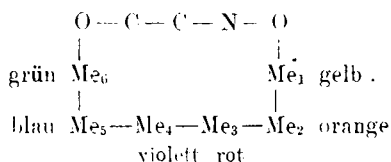
#### Ursache der Chromoisomerie und der Pantochromie.

Daß die Auxochrom-Theorie nicht im Stande ist, die hier gefundenen Erscheinungen zu erklären, braucht kaum ausgeführt zu werden. Das Auftreten der Körperfarbe bei der Salzbildung auf auxochrome Wirkungen der betreffenden Metalle zurückzuführen, ist schon darum unmöglich, weil ein und dasselbe »farblose« Metall-Ion, z. B. Silber oder Kalium, mit den Violursäuren oder Oximidoketonen ganz verschiedenfarbige »Modifikationen« von Salzen erzeugt, also bald kaum, bald sehr stark und sogar bei den variochromen Salzen ganz verschieden auxochrom wirken müßte — was eine contradictio in adjecto wäre. Man kann also auch hier die Bildung farbiger Salze aus farblosen Säuren nur chemisch, sei es durch Umlagerung oder durch Bindungswechsel, erklären. Da nun die Farbe, bezw. die Polychromie niemals bei einfachen Oximsalzen  $>\text{C}:\text{N}.\text{OMe}$ , sondern stets nur bei Oximidoketonsalzen auftritt, so wird die Farbe auch hier, wie bei den Dinitrosalzen, auf Mitwirkung der zweiten negativen Gruppe, hier also des Carbonyls, bei der Salzbildung zurückzuführen sein. Wenn somit die Leukosalze als echte Oximidoketonsalze nach Formel (1) erscheinen, so können die Chromosalze zunächst etwa durch die zweite Formel (unter Weglassung aller Doppelbindungen) dargestellt werden:



Hiermit wäre aber nur das Auftreten der Farbe, nicht aber die Pantochromie erklärt. Diese ist eine so eigenartige und neue Erscheinung, daß auch ihre Erklärung durch eine neue Auffassung

wenigstens diskutabel ist. Man könnte annehmen, daß die betr. Metalle überhaupt nicht nur von dem einen (Oxim-)Sauerstoffatom, sondern auch vom Carbonylsauerstoffatom, und zwar von beiden mit verschiedenen großen, wechselnden Affinitätsbeträgen, je nach ihrer verschiedenen Natur, gebunden werden. Die verschiedenen Metalle würden also an verschiedenen Stellen zwischen den beiden Sauerstoffatomen in stabiler Lage fixiert sein oder um dieselbe oscillieren. Durch diese eigentümliche Bindungsart würde dann die Farbe und durch die Verschiedenheit der Stellung jedes Metallatoms die Verschiedenheit der Farbe erzeugt werden. Dies wäre etwa so zu veranschaulichen, wobei  $Me_1, Me_2, \dots Me_n$  verschiedene farblose Metallatome bedeuten, und der Oximidoketonrest ( $CO.CNO$ ) ohne Doppelbindungen dargestellt ist:



Dann müßte aber auch ein und dasselbe Metall, z. B. durch den Einfluß von Lösungsmitteln oder Katalysatoren, an verschiedene Stellen verschoben und nach Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes bisweilen (infolge der geringen Reaktionsfähigkeit im festen Zustande) an diesen neuen Stellen verharren können und so die festen variochromen Salze erzeugen.

Derartige Vorstellungen und Formulierungen bieten indes zur Zeit noch nicht genug Vorzüge dar, um die Einführung eines ganz neuen Prinzips der Bindung zu rechtfertigen, zumal verschiedene Tatsachen damit nicht übereinstimmen. Erstens bestehen andere polychrome und variochrome Salze, z. B. die gelben und roten Salze aus symmetrischen Dinitrokörpern und die gelben, roten, grünen und violetten Salze aus asymmetrischen Dinitrokörpern in scharf gesonderten Formen. Zweitens nötigt auch hier die Existenz von mischfarbigen (fleischfarbenen, grünvioletten, braunen) Salzen zu der Annahme von Mischsalzen, d. i. von Gemischen oder festen Lösungen verschiedenfarbiger Salze. Drittens weisen auch hier zahlreiche Beobachtungen bestimmt darauf hin, daß trotz der Pantochromie doch gewisse Farben durch Häufigkeit ihres Auftretens und durch gute Krystallisation der betr. Salze entschieden bevorzugt sind, daß also diese gleichfarbigen Salze einem bestimmten Typus mit bestimmter Formel entsprechen werden. So krystallisiert z. B. von den ca. 100 untersuchten sauren, neutralen und basischen Salzen der Violursäure, Mono- und Dimethylviolursäure aus wäßriger Lösung die weitaus größere Hälfte karmoisinrot; daneben eine zweite kleinere Gruppe, namentlich K-, Rh-, Cs- und  $NH_4$ -

Salze blauviolett bis blau, und eine etwa gleich zahlreiche dritte Gruppe, namentlich einige Lithium-Salze und fast alle sauren Dimethylviolurate, gelb. Außerdem finden sich, aber nur vereinzelt, einige grüne (Silber- und Thallium)-Salze. Ähnliches gilt für die Salze aus Oximidooxazolonen; deren Monometallsalze sind vorwiegend rot oder blau, bezw. violett, und die sauren Salze vorwiegend gelb, während grüne Salze mit Ausnahme eines Silbernitrat-Doppelsalzes hier vollkommen fehlen. Und wenn auch grüne Salze unter den Salzen aus Oximidodiketohydrinden nach Dr. A. Barth und Dr. Hartung, sowie aus Oximidophenyltriazolon nach O. Dimroth häufiger sind, so lösen sich doch wenigstens die blaugrünen und grünen Oximidodiketohydrindensalze in Alkohol und anderen Medien meist mit blauer Farbe. Die Hauptfarben der Salze aus Oximidoketonen sind also gelb, rot und blau; oder: ein und dasselbe Oximidoketon bildet primär, als gesonderte Typen, außer den Leukosalzen gelbe, rote und blaue Salze, und erst sekundär andersfarbige Salze als Mischsalze. Als solche Mischsalze mit Zwischenfarben charakterisieren sich z. B. die gut krystallisierenden violetten Violurate, welche die aus roten und blauen Salzen durch Mischen herzustellende Mischfarbe besitzen. Die Farbe der grünen Salze läßt sich analog aus gelben und blauen Salzen, die der orangen Salze aus gelben und roten herstellen; die eigentümlich »schmutzigen«, graugrünen oder grau violetten Farbtöne mancher sehr schwer löslicher und daher amorph ausfallender Salze, namentlich des Silbers, lassen sich analog aus roten und grünen Salzen bereiten. Derartige Salze erscheinen damit gegenüber jenen einfacheren violetten, grünen und orangen »doppelten« Mischsalzen, als »dreifache« Mischsalze, da sie aus drei einfachen, nämlich aus roten, gelben und blauen Salzen entstanden sind.

Derartige kompliziertere Farbtöne lassen sich nicht nur aus den wirklichen festen Salzen herstellen, sondern natürlich auch durch Mischen anderer roter, gelber und blauer Salze, oder der sogen. Malerfarben, sowie in Lösung durch Mischen der entsprechenden verschiedenfarbigen Chloroformlösungen hervorrufen.

Daß im festen Zustand sich mehrere Moleküle assoziieren, wie es zur Bildung fester Mischsalze erforderlich ist, folgt aus der Existenz fester, saurer Salze, die natürlich aus 1 Mol. Neutralsalz und 1 Mol. Säure bestehen müssen. Genau so werden also z. B. auch feste Salze aus 1 Mol. rotem und 1 Mol. blauem Salz bestehen können und dann die violetten Salze bilden. Außer den nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzten Mischsalzen können aber, ähnlich wie bei den Chromo-Nitrophenol- und -Dinitrosalzen, auch solche nach unbestimmten Verhältnissen, also feste Lösungen eines farbigen Salzes in einen



andersfarbigen Salze, existieren. Dies wird für die bisweilen in Zwischenfarben oder in verschiedenen Farbtönen auftretender, z. B. blau-violetten und rotvioletten Salze gelten. Auch die farblosen Leukosalze können wohl durch geringe Mengen von Chromosalzen angefärbt werden; die häufig auftretenden licht rosa oder fleischfarbenen Salze dürften z. B. Leukosalze sein, die kleine Mengen der roten Chromosalze als färbende Substanz aufgenommen haben.

Zunächst handelt es sich also um die Konstitution der farblosen, gelben, roten und blauen Salze, da diese die gesonderten Hauptformen darstellen. Nicht zweifelhaft ist die Natur der Leukosalze; sie sind Salze der unveränderten Oximidoketone, enthalten also die Gruppe  $-\text{CO}.\text{CNO}(\text{Me})^1$ . So entspricht das fast farblose Silberdipyridinviolurat den farblosen Pseudoviolursäureestern (Leukolursäureestern) und natürlich auch der fast farblosen, festen, sogen. Violursäure.

Am einfachsten erscheint die Erklärung der gelben, roten und blauen Chromosalze durch Annahme von Strukturisomerie. In der Tat kann man für den Komplex  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{O} \end{array}$  (Me außer dem Typus der Leukosalze (1) noch drei verschiedene Strukturformeln mit Bindung des Metalls am Sauerstoff konstruieren, nämlich die Typen 2, 3 und 4.

Oximidoketonsalze	Chinoide Enolsalze	Nitroso-Enolsalze
(1); Ketoid	(3)	(4)
(2); chinoid		
$\begin{array}{c} \text{---}\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{---}\text{C}=\text{N}.\text{O}(\text{Me}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\text{C}(\text{O}(\text{Me}))-\text{O} \\   \\ \text{---}\text{C} \quad \quad \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\text{C}-\text{O}(\text{Me}) \\   \\ \text{---}\text{C}-\text{NO} \end{array}$
farblos	gelb?	rot?
		blau?

Hierbei wären also wegen der blauen Farbe der aliphatischen Nitrosoverbindungen die blauen Salze als Nitrososalze anzusehen; da diesen die roten Salze genetisch am nächsten stehen (blaue und rote Salze lassen sich besonders leicht in einander umwandeln und erzeugen besonders leicht die violetten Mischsalze), so könnten die roten Salze vielleicht der Formel (3), mithin die gelben Salze der Formel (2) entsprechen. Letztere steht wieder zur Formel (1) der Leukosalze in ähnlicher Beziehung wie die Formel (3) zur Formel (4), und könnte damit ausdrücken, daß die gelben Salze den Leukosalzen besonders nahe stehen.

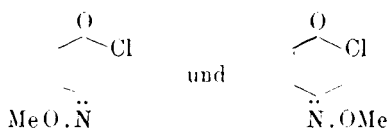
<sup>1)</sup> Dies ist, wie vorgreifend kurz bemerkt sei, für eine andere Salzreihe, nämlich die des *p*-Nitrobenzaldoxims,  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N}.\text{OH}$ , direkt bewiesen worden; diese farblose Säure bildet nämlich farblose Äther und außer farbigen Alkalisalzen auch farblose Alkylammoniumsalze. Diese Leukosalze besitzen tatsächlich fast dasselbe Absorptionsspektrum wie die freien Säuren und deren echte Oximäther in demselben indifferenten Lösungsmittel.

Dennoch ist es wegen des fast gleichen chemischen Verhaltens der verschiedenen Chromosalze und auch wegen ihrer (noch genauer zu studierenden) optischen Eigenschaften mindestens sehr unwahrscheinlich, daß sie als Strukturisomere von der eben erwähnten oder auch anderer Art aufzufasseh sind<sup>1)</sup>.

Daß Stereoisomerie auch hier eine Rolle spielt, ist sehr wahrscheinlich, zumal A. Werner<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, daß von den Salzen der stereoisomeren, farblosen Benziloxime,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OMe) \cdot C_6H_5$ , nur diejenigen gelb sind, in denen das Metall der Oximidogruppe dem Carbonylsauerstoff zugewandt ist. So wird auch hier die »*syn*-Stellung«

$$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ | \\ \text{---C=N---OMe} \end{array}$$

für die Bildung gewisser Chromosalze, z. B. nach obigen Formeln der roten Salze (3), aus den Leukosalzen erforderlich sein. Aber auch hier liegen die Verhältnisse komplizierter; denn im Unterschied zu der eben erwähnten Farbverschiedenheit der *syn*- und *anti*-Benziloximsalze hat Hr. Flade auffallenderweise die optische Identität stereoisomerer Chinonoximsalze, z. B. von



<sup>1)</sup> Natürlich wären auch noch andere Strukturformeln möglich, nämlich solche von Stickstoffsalzen der Isooxime mit der Gruppe  $CO-C \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  und von

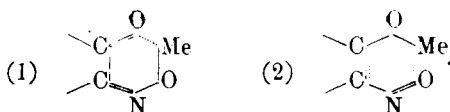
Kohlenstoffsalzen mit der Gruppe  $CO-CMe \cdot NO$ . Letztere Formel ist sogar von Baly und seinen Mitarbeitern vorgeschlagen worden (Journ. Chem. Soc. **89**, 966). Doch ist die Existenz derartiger Stickstoff- und namentlich Kohlenstoff-Alkalisalze mit der bekannten großen Affinität der Alkalimetalle für Sauerstoff und ihrer minimalen Affinität für Kohlenstoff kaum zu vereinbaren; noch weniger aber damit, daß gerade die Ionen der Oximidoketone, z. B. der Violursäure, die Farbe dieser Salze besitzen, also Chromo-Ionen sind. Man müßte danach, da die Violursäure eine recht starke Säure ist, annehmen, daß direkt an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome ebenso wie bei echten Säuren leicht abdissoziieren können — was allen Erfahrungen und ebenso der nachgewiesenen Tatsache widerspricht, daß sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen wie Di- und Trinitromethan nicht als solche, sondern als isomerisierte *aci*-Formen dissoziieren, in denen das abdissoziierende Wasserstoffatom an Sauerstoff gebunden ist. Endlich tragen diese Formeln der wesentlichen Tatsache nicht Rechnung, daß Polychromie nie bei den Salzen der einfachen Oxime, sondern nur bei denen der Oximidoketone auftritt, daß also das Carbonyl für die Erzeugung der Farbe und der Farbenverschiedenheit wesentlich ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1062 [1908].

festgestellt. Die beiden stereoisomeren *o*-Chlorchinonoxime bilden also, jedes für sich gesonderte, entweder braungelbe oder grüne Salze; die von gleichen Metallen sich ableitenden stereoisomeren Salze besitzen aber gleiche Farbe und in Lösungen sogar ganz gleiche Molekularextinktionen. Hiernach ist es also nicht möglich, die Polychromie der Oximidoketonsalze ausschließlich auf *syn*- und *anti*-Oximisomerie zurückzuführen.

Endlich kann man zur Erklärung der Farbverschiedenheit das Vorhandensein und die verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen der Atome des ungesättigten chromophoren Komplexes und wohl auch der Nebenvalenzen der verschiedenen »farblosen« Metallatome heranziehen. Diese Annahme ist deshalb wahrscheinlich, weil sie bereits zur Erklärung der Bildung der gelben Benziloximsalze von A. Werner (l. c.) gemacht worden ist, und weil auch nach H. Ley's Untersuchungen<sup>1)</sup> über innere Komplexsalze die Farbe durch die Bildung von »Nebenvalenz-Verbindungen« sehr wesentlich beeinflusst wird.

So erhält man, wenn man als einfachsten Fall nur Nebenvalenzen des Metalls mit Sauerstoffbindung annimmt, folgende zwei Formulierungen, bei welchen die Nebenvalenzen durch punktierte Linien von den Hauptvalenzen unterschieden sind:



Man hätte danach also zwei Arten ringförmiger Chromosalze: erstens Chromosalze aus farblosen echten Oximidoketonsalzen  $\text{CO}:\text{C}:\text{N}:\text{OMe}$ , zweitens Chromosalze aus Nitrosoenolsalzen  $\text{C}(\text{OMe})\cdot\text{C}:\text{N}:\text{O}$ . Bei beiden würde die Farbe, d. i. der Chromophor, ähnlich wie bei den Chromosalzen aus Dinitroparaffinen und Nitrophenolen durch eine »chinoide« Verbindung zweier vorher nicht verbundenen negativen Gruppen erzeugt werden.

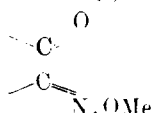
Hiernach würden die gelben Salze, die den Leukosalzen genetisch und auch optisch am nächsten stehen, wohl als deren Chromosalze der ersten Formel entsprechen; die echten Nitrosoenolsalze würden gleich den aliphatischen Nitrosokohlenwasserstoffen an sich blau sein und danach für die von diesen sich ableitenden Chromosalze die rote Farbe übrig bleiben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 354 [1909] u. a. O.; vergl. auch L. Tschugaeff, Journ. f. prakt. Chem. **75**, 153.

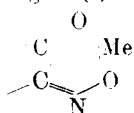
Die vier Hauptformen (und Hauptfarben) der Salze aus Oximidoketonen, d. i. die farblosen, gelben, roten und blauen Salze, könnten alsdann durch folgende Formeln dargestellt werden:

Leukosalze

farblos (1)

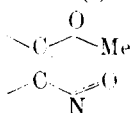


gelb (2)

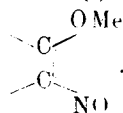


Chromosalze

rot (3)



blau (4)



Diese Formeln drücken also die besonders nahen Beziehungen zwischen farblosen und gelben Salzen einerseits, und zwischen roten und blauen Salzen andererseits, aber auch den leichten Übergang zwischen gelben und roten Salzen aus, der danach nur in einer Verschiebung zwischen Haupt- und Nebenvalenzen des Metalls und der Doppelbindungen bestehen würde. Somit würden die beiden äußersten Glieder Strukturisomere, und die beiden mittleren Glieder, die durch Betätigung und Veränderung von Nebenvalenzen gebildet worden sind, eine neue Form der Isomerie darstellen, die man als »Nebenvalenz-Isomerie« bezeichnen könnte. Allgemeiner und zweckmäßiger wäre jedoch diese einfachste (aber deshalb auch subtilste) Isomerie, die nur auf Bindungswechsel, nicht aber auch auf Stellungswechsel von Atomen im Molekül beruht, nach dem Vorschlage von L. Kuorr »Allodesmie« zu nennen, da sich der noch bessere Name »Desmotropie« leider (nicht ganz richtig) für die »Wasserstoff-Isomerie« eingebürgert hat, die sich von der gewöhnlichen Strukturisomerie bekanntlich nicht prinzipiell, sondern nur graduell (durch die Leichtigkeit der Umlagerung) unterscheidet.

Einen tieferen Einblick in diese komplizierten Phänomene der Pantochromie verspricht der bereits mit Erfolg begonnene, genaue optische Vergleich der verschiedenfarbigen Salzlösungen in nicht dissoziierend wirkenden Medien.

Bis dahin sollen zunächst die einzelnen Arbeiten über die polychromen Salze der verschiedenen Oximidoketone veröffentlicht werden.