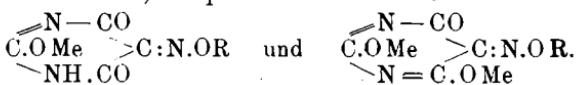


149. A. Hantzsch und P. C. C. Isherwood:
Über Salze und Ester der Violursäure-Gruppe.

(Eingegangen am 8. März 1909.)

In dieser schon vor 8 Jahren vollendeten Arbeit ist die Frage über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution von Salzen der Violursäure-Gruppe zuerst eingehend behandelt worden, nachdem bereits vorher Julius Wagner¹⁾ auf die Verschiedenfarbigkeit einiger festen Violurate aufmerksam gemacht hatte.

Untersucht wurden die Salze aller »farblosen«, nicht zu schwach basischen Metalle der Violursäure, Mono- und Dimethyl-violursäure. Die Zahl dieser Salze erhöht sich noch dadurch, daß alle drei Säuren außer den Monometallsalzen, trotz der gegenteiligen Angabe Andreasch²⁾ auch saure Salze, und die beiden ersten Säuren durch Enolisierung einer Gruppe CO-NH des Harnstoffrestes zu C(OMe):N, auch Dimetallsalze zu bilden vermögen. So sind auf die übliche Weise, d. i. aus wäßriger oder alkoholischer Lösung etwa 100 verschiedene polychrome Salze, außerdem aber auch die Methyl- und Benzylester aller drei Violursäuren, und zwar teils durch Alkylierung, teils aus den Alloxanen und Alkylhydroxylaminen dargestellt worden. Diese Ester sind farblos und, natürlich mit Ausnahme der Dimethyl-violursäureester, gleichzeitig noch schwache Säuren, die der Cyanursäure formell und auch hinsichtlich der Stärke nahe stehen. Die Violursäureester bilden Mono- und Dimetallsalze, die Monomethyl-violursäureester natürlich nur noch Monometallsalze. Diese Salze sind farblos und zweifellos, gleich den Cyanuraten³⁾, durch Enolisierung erzeugte Sauerstoffsalze, entsprechen also den Formeln



Alle diese Ester und deren Salze sollten wegen ihrer Farblosigkeit eigentlich gar nicht als Violursäurederivate, sondern als Pseudoviolursäure- oder »Leukolursäure«-Derivate bezeichnet werden. Sie beweisen zugleich, daß die Violursäurederivate vom echten, konstitutiv völlig unveränderlichen Oximidoketon-Typus farblos sind, und daß auch bei der Salzbildung der Ester, also bei Eintritt eines Metalls in den Harnstoffrest, und der dadurch bedingten Enolisierung keine Farbe auftritt, daß also die farblosen Metalle an sich nicht auxochrom wirken.

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. **12**, 314.

²⁾ Wien. Monatsh. **21**, 281.

³⁾ Hantzsch, diese Berichte **39**, 139 [1906].

Im Gegensatz hierzu tritt stets Farbe, und sogar meist von sehr verschiedener Art auf, wenn dieselben farblosen Metallatome am Oximidoketon-Rest Salze bilden, wie die folgende Zusammenstellung der aus wäßriger oder alkoholischer Lösung erhaltenen Violurate zeigt.

	Monometall- Violurate			Saure			Monometall- Monomethyl-violurate			Dimetall- Violurate			Saure		
	Monometall-	Dimetall-	Saure	Monometall-	Dimetall-	Saure	Monometall-	Dimethyl-	Saure	Monometall-	Dimethyl-	Saure	Monometall-	Dimethyl-	Saure
Li	hell carmin-rot	gelb	—	hell carmin-rot	gelb	—	—	—	—	hell carmin-rot	orange-gelb	—	—	—	—
Na	rot	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	»	—	—	—	—
K	blau	rot	rot	blau	rot	hellrot	blau	»	»	blau	»	—	—	—	—
Rb	blau	rot	rot	blau	rot	—	—	—	—	blau	»	—	—	—	—
Cs	blau	rot	rot	blau	rot	—	—	—	—	blau	»	—	—	—	—
NH ₄	blauviolett	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	»	—	—	—	—
Be	dunkelrot	—	—	braunrot	—	—	—	—	—	braunrot	—	—	—	—	—
Mg	carminrot	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	—	—	—	—	—
Ca	rot	braunrot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	—	—	—	—	—
Sr	rot	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	—	—	—	—	—
Ba	rot	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	—	—	—	—	—
Pb	dunkelrot	rot	—	rot	rot	—	—	—	—	rot	—	—	—	—	—
Zn	carminrot	—	—	rotbraun	—	—	—	—	—	braungelb	—	—	—	—	—
Cd	rotbraun	braunrot	—	braunrot	—	—	—	—	—	braun	—	—	—	—	—
Tl	rot	dunkelgrün	hellgrün	hellrot	rot	rot	rot	rot	rot	rot	orange	—	—	—	—
Ag	erst farb- los (?) dann grün	olivgrün	hellrot	grün?	grün	—	—	—	—	erst farb- los (?) dann grün	rot	—	—	—	—

Hierzu sei bemerkt, daß die Angabe der Farbe sich auf die pulverisierten Salze, oder auf deren »Strich« bezieht, wodurch der Farbton bekanntlich etwas heller erscheint, als bei den krystallisierten Salzen; ferner, daß in der Tabelle nur die wasserfreien Salze, nicht aber die bisweilen auftretenden Hydrate aufgenommen sind. Dies ist zwar in der Regel, aber doch in einigen Fällen nicht belanglos, da z. B. Kaliumviolurat als Dihydrat violett, wasserfrei blau, und Zinkviolurat als Dihydrat braunrot, entwässert karmoisinrot ist. Die bisweilen beobachteten feineren Farbabtönungen konnten, da sie schwer zu beschreiben sind, nicht berücksichtigt werden.

Ausgeschaltet aus der obigen Tabelle sind die Quecksilberverbindungen, da die der Violursäure und Methylviolursäure das Metall am Harnstoffrest enthalten, also Mercuriviolursäuren sind. Diese Verbindungen sind fast farblos. Das Mercurisalz der Dimethylviolursäure trägt aber das Metall natürlich am Oximidoketon-Rest, und ist im instabilen Zustande rot, also zweifellos ein echtes Sauerstoffsalz wie die übrigen Violurate.

Verschiedene dieser Salze besitzen nicht unerheblich andere Farben, als sie auf J. Wagners Farbentafel¹⁾ erscheinen. Dies röhrt nach der gefl. Mitteilung des Autors z. T. davon her, daß der Druck die wirklichen Farben nicht richtig wiedergegeben hat, z. T. wohl auch davon, daß geringe Abweichungen in der Darstellungsmethode bisweilen die Zusammensetzung und damit auch die Farbe der Salze (namentlich der Silbersalze) etwas verändern.

Anordnung der Violurate nach ihren Farben:

I. Rote Salze.

Die Monometallsalze der Violursäure von:

Li, Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, Zn, Cd, Tl,

» » » Methylviolursäure von:

Li, Na, NH₄, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Cd, Tl,

» » » Dimethylviolursäure von:

Li, Na, NH₄, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, (Zn, Cd),

» Dimetallsalze der Violursäure von:

Na, NH₄, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd,

» » » Methylviolursäure von:

Na, NH₄, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Cd,

» sauren Salze der Violursäure von: K, Rb, Cs, Ag,

» » » Monomethylviolursäure von:

K (und wohl auch Rb, Cs) und Tl,

» » » Dimethylviolursäure von Ag.

II. Violette bis blaue Salze.

Die Monometallsalze der Violursäure von NH₄, K, Rb, Cs,

» » » Methylviolursäure von K, Rb, Cs,

» » » Dimethylviolursäure von K, Rb, Cs, Tl.

III. Grüne Salze.

Mono- und Di-Ag-Violurat; Di-Tl-Violurat; Mono- (?) und Di-Ag-Methylviolurat; saures Tl-Violurat.

IV. Gelbe Salze.

Saure Dimethylviolurate von Li, Na, K, Rb, Cs, Tl (rein gelb); Di-bi-Violurat; Di-Li-Methylviolurat; Zn- und Ag-Dimethylviolurat (braungelb bis rotgelb).

V. Fast farblose Salze.

Primär gebildete Ag-Salze von Violursäure, Mono- und Dimethylviolursäure (?) Ag-Violurat + 2 Py.

Nach dieser Zusammenstellung sind also von fast 100 Salzen mit farblosen Metallionen (von denen 40 analysiert wurden):

73 rot, 10 blauviolett, 10 gelb, 5 grün und noch weniger farblos. Von den 31 Dimetallsalzen sind sogar 22 rot.

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. 12, 400.

Rot ist also die überwiegende Mehrzahl der Violurate, Mono- und Dimethylviolurate.

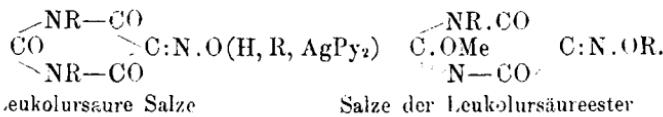
Blau (violett) sind fast nur die Monometallsalze des Kaliums, Rubidiums und Caesiums, denen sich auch hier meist (aber nicht immer) das Ammonium anschließt.

Gelb sind vorwiegend saure Alkalisalze, besonders der Dimethylviolursäure, sowie einige Lithium-, Zink- und Silbersalze.

Grün sind nur einige Silber- und Thalliumsalze.

Farblos ist kein einfach zusammengesetztes Violurat zu isolieren. Denn manche Silbersalze erscheinen zwar im Augenblick ihrer Fällung weiß, werden aber bereits beim Filtrieren mehr oder minder schmutzig-rosa oder grau, und unter der Fällungsflüssigkeit noch schneller dunkler, meist grün. Um so mehr ist zu betonen, daß in den gut kristallisierten, von Dr. B. Issaias entdeckten Silber-Dipyridin-Violurat wenigstens ein gut charakterisierter Repräsentant dieser Leukosalze vorliegt.

Somit sind Leukolurate: Die Salze aller Ester aus Violursäuren, sowie einige Silber- und Quecksilberverbindungen der freien Violursäuren; sie entsprechen also, gleich letzterem, dem echten Oximiketon-Typus:



Bei den Chromosalzen gibt sich deutlich eine Abhängigkeit der Farbe von der Natur des Metalles zu erkennen. Die meisten Salze sind rot; heller farbig, also gelb sind, nur einige Lithiumsalze, dunkler, also violett bis blau, die meisten K-, Rb-, Cs- und NH_4 -Salze. Somit vertieft sich bereits hier, wenigstens innerhalb der Alkalisalze, die Farbe mit zunehmendem Atomgewicht oder mit zunehmender Stärke des Metalls. Bemerkenswert ist auch, daß blaue Dimetallsalze und blaue saure Salze bisher nicht bekannt sind, und daß die blauen K-, Rb- und Cs-Salze unter später anzugebenden Bedingungen in rote Salze umgewandelt werden können. Endlich bestehen die verschiedenen Silbersalze bereits in farblosen, gelben, roten, blauen und grünen Formen und zeigen damit Andeutungen von Pantochemie. Nur besitzen gerade die Silbersalze schon bei geringer Veränderung der Fällungsbedingungen häufig eine etwas wechselnde Zusammensetzung, und wohl in Zusammenhang hiermit auch wechselnde Farbe. Sie enthalten nämlich meist entweder zu wenig oder zu viel Silber, also entweder geringe Mengen von sauren oder von Di-Silber-Violuraten oder auch von Silbernitrat in Form von Doppelsalzen: sie enthalten sogar manchmal Alkali in Form von Silber-Alkali-Doppelsalzen, und

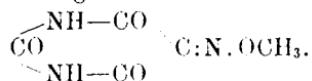
addieren, wie oben erwähnt, Pyridin und andere Amine. Obgleich nun die Farbverschiedenheit der Silbersalze sicher zum Teil durch diese »Verunreinigungen« hervorgerufen wird, so steht doch trotzdem soviel fest, daß die Silberviolurate durch geringe Mengen an sich farbloser Salze (AgNO_3) oder anderer Violurate mit farblosen Metallen (Alkalosalze) oder farbloser, nicht salzartiger Stoffe (z. B. Pyridin) alle Farben annehmen können.

Experimentelles.

1. Pseudoviolursäure- oder Leukolursäure-Ester und ihre farblosen Salze.

Die verschiedenfarbigen Silberviolurate reagieren mit Alkyljodiden nicht merklich verschieden. Die Reaktion verläuft stets langsam und unter Bildung von viel ölichen Nebenprodukten.

Methylester der gewöhnlichen Violursäure,



Silberviolurat, am besten in Form der später zu beschreibenden schwarzgrünen, krystallinischen Modifikation, wird mit Jodmethyl und Chloroform oder Aceton 1—2 Stunden lang gekocht, bis die anfangs grüne, später rote Färbung fast verschwunden ist; das hellgelbe Filtrat erstarrt im Exsiccator und liefert beim Umkristallisieren aus Chloroform den reinen Ester vom Schmp. 268° in besserer Ausbeute, als wenn man nach Guinchard¹⁾ in ätherischer Verdünnung alkyliert. Der in Wasser ziemlich leicht lösliche Ester reagiert schwach sauer und ist fast hundertmal so schwach als Essigsäure, also genau so stark wie die Cyanursäure, von der er durch Ersatz von NH durch C:N.OCH₃ abgeleitet werden kann. Die Leitfähigkeit bei 25° ergab:

$$\begin{array}{lll} \mu_{256} = 2.41 & \mu_{512} = 3.38 & \mu_{1024} = 4.76 \\ k = 18.5 \cdot 10^{-8} & k = 18.3 \cdot 10^{-8} & k = 18.2 \cdot 10^{-8} \end{array}$$

Cyanursäure $k = 19 \cdot 10^{-8}$, Essigsäure $k = 1800 \cdot 10^{-8}$.

Genauer untersucht wurde der bequemer herstellbare

Leuko-Benzylester, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$,

der viel besser als aus dem Silbersalz und Benzyljodid, aus fein-pulverisiertem Alloxan und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. α -Benzylhydroxylamin durch mehrstündigtes Kochen in alkoholischer Lösung fast quantitativ entsteht. Der beim Verdunsten zurückbleibende

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1740 [1899].

dunkelrote Sirup wird durch Verreiben mit etwas Wasser, das die farbige Verunreinigung leicht löst, farblos und ergibt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzol den reinen Leukoester vom Zersetzungspunkt 222° in farblosen Blättchen.

Für $C_{11}H_9N_3O_3$. . . Ber. C 53.44, H 3.64, N 17.06.

1. Ester aus Silberviolurat . . . Gef. » 53.59, » 3.82, » 17.77.

2. Ester aus Alloxan » » 53.67, » 3.78, » 16.85.

Monometallsalze, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N:C.OMe} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C:N.OC}_7\text{H}_7$. Der Ester lässt sich

in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natron ähnlich wie Cyanursäure auf den neutralen Punkt titrieren. Das feste Natriumsalz erhält man als schlecht filtrierbare, weiße Fällung durch ein Mol.-Gew. Natriumäthylat aus absolut-alkoholischer Lösung. Die wäßrige Lösung reagiert kaum alkalisch, zersetzt sich aber beim Eindampfen.

Ber. Na 8.50. Gef. Na 8.59.

Das Kaliumsalz, analog bereitet, ergab:

Ber. K 13.68. Gef. K 13.95.

Das Ammoniumsalz wird aus alkoholischer Lösung durch Einleiten von trocknem Ammoniak in farblosen Blättchen gefällt.

Ber. H_4N 6.81. Gef. H_4N 6.63.

Das ebenfalls farblose Silbersalz ist in Wasser fast unlöslich.

Ber. Ag 30.51. Gef. Ag 30.52.

Die Dimetallsalze, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N:C(OMe)} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{N:C(OMe)} \end{array} \text{C:N.OC}_7\text{H}_7$, sind ebenfalls farblos, entstehen durch Fällung mit 2 Mol.-Gew. Alkali-Alkoholat, und lösen sich in Wasser mit sehr stark alkalischer Reaktion.

Dinatriumsalz . . . Ber. Na 15.80. Gef. Na 15.59.

Dikaliumsalz . . . » K 24.24. » K 24.37.

Diammoniumsalz entsteht beim anhalternden Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung, verliert aber sehr leicht Ammoniak.

Ber. H_4N 12.82. Gef. H_4N 12.37.

Disilbersalz wird aus der wäßrig-alkoholischen Lösung des Esters in 2 Mol.-Gew. Natron durch Silbernitrat schwach gelblich gefällt.

Ber. Ag 46.85. Gef. Ag 46.59.

Dimethylviolursäure-Benzylester,

$\text{CO} \begin{array}{c} \text{N(CH}_3\text{)}-\text{CO} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C:N.OC}_7\text{H}_7$,

wird im Unterschied zu dem von Andreusch¹⁾ als Öl beschriebenen Methylester leicht in fester Form vom Schmp. 164° erhalten; und zwar

¹⁾ Wien. Monatsh. **16**, 25.

erstens aus Silberdimethylviolurat und Benzyljodid in ungenügender Ausbeute (Analyse 1); zweitens aus Dimethylalloxan und α -Benzylhydroxylamin in sehr guter Ausbeute (Analyse 2); drittens aber auch aus dem Disilbersalz des Violursäurebenzylesters durch Jodmethyl, freilich nur in einer Ausbeute von etwa 2%. Er ist in allen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich und reagiert natürlich neutral.

Für $C_{13}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 56.72, H 4.72, N 15.27.

Analyse (1). Gef. » 56.41, » 4.93, » 15.54.

» (2). » » 56.37, » 5.00, » 15.27.

» (3). » » —, » —, » 15.38.

Alle diese Leukoester sind in wäßriger Lösung beim Kochen beständig; sie werden auch durch Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, wohl aber beim Kochen damit zerstört.

2. Salze der Violursäure.

A. Der gewöhnlichen Violursäure.

a) Monometallsalze wurden, wenn nichts anderes bemerkt, aus äquivalenten Mengen von Säure und Base gewonnen.

Lithiumsalz wird aus wäßriger oder alkoholischer Lösung (durch Li-Alkoholat) hell karmoisinrot erhalten, und verändert weder Gewicht noch Farbe durch Erhitzen an der Luft auf etwa 125°.

Ber. Li 4.29. Salz aus Wasser 4.21, aus Alkohol 4.10.

Natriumsalz, analog dargestellt, bildet rein rote Nadeln.

Ber. Na 11.84. Gef. aus Wasser 12.77, aus Alkohol 12.81.

Kaliumsalz, aus Wasser in blauvioletten Nadeln mit 2 Molekülen Wasser krystallisierend, wie schon v. Baeyer fand, wird im Exsiccator oder beim Erhitzen unter Wasserverlust rein blau und fällt auch aus alkoholischer Lösung direkt als blaues Pulver aus.

Ber. K 20.00. Gef. K 20.23.

Rubidiumsalz wird, wie das Kaliumsalz, aus Wasser blauviolett, aus Alkohol rein blau erhalten.

Ber. N 17.39. Gef. N 17.65.

Caesiumsalz krystallisiert bereits aus Wasser in rein blauen Nadeln; wird auch aus Alkohollösung blau gefällt.

Ber. N 14.53. Gef. aus Wasser 14.44, aus Alkohol 14.68.

Ammoniumsalz, aus Wasser blauviolett, aus Alkohol rein blau, bis 110° unveränderlich.

Ber. NH₄ 10.35. Gef. aus Wasser 10.42, aus Alkohol 10.38.

Berylliumsalz krystallisiert in dunkelroten Prismen und besitzt auch in konzentrierter, wäßriger Lösung einen röteren Farbenton als in verdünnter.

Magnesiumsalz, aus Na-Salz und $MgCl_2$, in hellkarmoisinroten Nadeln krystallisierend, erscheint auch pulverisiert viel dunkler, als es auf der Farbentafel von J. Wagner angegeben ist. Leicht löslich.

Calciumsalz, analog erhalten, bildet ebenfalls rote Nadeln obgleich es von J. Wagner als braungelb angeführt wird. Schwer löslich.

Strontium- und Bariumsalz wurden gleichfalls dunkler erhalten als von J. Wagner.

Zinksalz, aus Zinkacetat und Violursäure in rotbraunen Nadeln mit 2 Mol. H_2O erhalten, wird bei 125° wasserfrei und hell karmoisinrot.

Ber. $2H_2O$ 8.79. Gef. $2H_2O$ 8.63.

Wasserfreies Salz: Ber. Zn 17.24, N 22.28.

Gef. » 16.97, » 22.12.

Cadmiumsalz, durch Doppelzersetzung etwa von der Farbe des wasserhaltigen Zinksalzes erhalten, behielt sein braunstichiges Rot auch beim Erhitzen bei. Ziemlich leicht löslich.

Thalliumsalz aus Säure und Base, beim Eindampfen in roten Blättchen krystallisierend, wurde bei 110° getrocknet.

Ber. Tl 56.66. Gef. Tl 56.58.

Bleisalz, wie das Zinksalz erhalten; schöne, dunkelrote Nadeln.

Ber. Pb 39.81. Gef. Pb 39.62.

Für die Silbergalvinate gilt das am Schluß des allgemeinen Teils Bemerkte in besonders hohem Grade.

Ein anscheinend fast farbloses Monosilbersalz fällt aus absolut-alkoholischen Lösungen von Violursäure durch einen Unterschluß von Silbernitrat bei etwa -15° aus, und läßt sich bisweilen durch rasches Filtrieren, Auswaschen erst mit Alkohol, dann mit Äther, und Trocknen im Vakuum, alles bei möglichst tiefer Temperatur, als graues, violett- oder grünstichiges, amorphes Pulver erhalten, das, einmal getrocknet, sich weder an der Luft, noch am Licht, noch bei 100° veränderte, und sich als neutrales Salz erwies.

$C_4H_2N_3O_4Ag$. Ber. C 18.18, H 0.75, N 15.90, Ag 40.90.

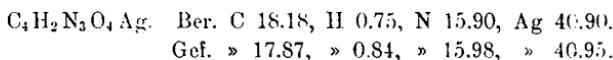
Gef. » 18.39, » 0.95, » 15.68, » 40.82.

Die aus wässriger Lösung und bei höherer Temperatur gefällten und isolierten Salze waren stets dunkler. Auch wurden durch Veränderung der Konzentration und durch Überschluß von Silbernitrat dunklere, meist graugrüne Salze erzeugt, die zufolge der Analysen teils etwas Disilbersalz, teils Silbernitrat enthalten. So erhielt Dr. K. Meyer aus alkoholischer Lösung bei Überschluß von Silbernitrat ein graues Salz, das zufolge der Analyse ein Silbernitrat-Doppel-salz war.

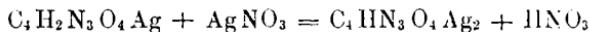
Für Ag -Violurat + $AgNO_3$. Ber. C 49.7, H 0.5, Ag 49.7.

Gef. » 50.9, » 0.9, » 50.9.

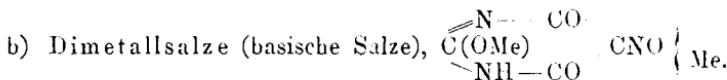
Grünes Monosilbersalz bildet sich regelmäßig beim Verweilen des primären Salzes unter der Fällungsflüssigkeit, am raschesten in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das amorphe Salz wird zuerst apfelgrün und verwandelt sich nach längerer Zeit mehr oder minder vollständig in schwarzgrüne, schwere Kräckchen, die wohl nur wegen ihrer dichteren Beschaffenheit eine dunklere Farbe und auch dunkleren Strich besitzen als das amorphe Salz.



Daß sich diesem Monosilbersalz leicht etwas grünes Disilbersalz beimischt, wenn man die verdünnte, wäßrige Lösung eines Alkalisalzes (statt der Säure) mit Silbernitrat füllt, zeigt sich schärfer als durch die Analyse dadurch, daß die Fällungsflüssigkeit zwar anfangs neutral, aber nach längerem Verweilen des gefüllten Salzes in der Lösung deutlich sauer reagierte. Die Umsetzung



ist zufolge der Titration der frei gewordenen Salpetersäure in der Kälte allerdings sehr gering, da hierbei höchstens $\frac{1}{2}\%$ Säure gefunden wurde; doch waren danach bei 100° doch etwa 3% Säure bzw. Disilbersalz entstanden.



Daß die Violursäure noch ein zweites Metallatom binden kann, war noch nicht bekannt, läßt sich aber schon in wäßriger Lösung nachweisen. Versetzt man nämlich die verdünnten Lösungen der Alkaliviolurate mit Alkalien, so geht die violette Farbe der Monometallsalzlösung in eine tiefrote über. Am intensivsten ist dieser Farbenwechsel, wenn man den neutralen Salzlösungen reichlich ein Molekül Alkali zugesetzt hat. Diese Di-Alkali-Violurate können zwar aus wäßriger Lösung nicht isoliert werden, weil sie sich beim Eindampfen leicht zersetzen, werden aber aus alkoholischer Lösung beim Zusammenbringen von 2 Mol.-Gew. Alkaliäthylat und 1 Mol.-Gew. Violursäure als amorphe Pulver gefüllt, die natürlich wegen ihrer starken Hydrolyse nicht mit Wasser, sondern nur mit Alkohol ausgewaschen werden können.

Di-Lithiumsalz ist rein gelb; auch das hell carminrote Monolithiumsalz geht durch Lithiumalkoholat in dieses gelbe Salz über.

Ber. Li 8.28. Gef. Li 8.20.

Di-Natriumsalz ist im Gegensatz zum gelben Lithiumsalz und zum hellroten Monosalz an sich und auch in wäßriger Lösung rein rot.

Ber. Na 22.88. Gef. Na 22.69.

Dikaliumsalz ist ebenfalls im Gegensatz zu dem blauen Monokaliumsalz tiefrot.

Ber. K 33.47. Gef. K 33.26.

Dirubidiumsalz ist dem K-Salz ganz ähnlich.

Ber. N 12.57. Gef. N 12.54.

Das Caesiumsalz ist gleichfalls tiefrot.

Diammoniumsalz wird durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks auf das primär aus alkoholischer Lösung gefällte Salz erzeugt, ist hellrot und verliert sehr leicht 1 Mol. H_3N .

Ber. H_4N 18.84. Gef. H_4N 18.47.

Die übrigen Dimetallsalze lassen sich meist aus der Lösung von 1 Mol.-Gew. Säure in 2 Mol.-Gew. Alkali durch Doppelzersetzung aussäßen, da sie mit Ausnahme des Di-Cadmiumsalzes fast unlöslich in Wasser sind. So wurden als rote Fällungen erhalten: Barium-, Strontium-, Magnesium- und Bleisalz. Analysiert wurde das

Dibariumsalz. Ber. Ba 46.75. Gef. Ba 46.44.

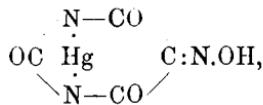
Disilbersalz ist tiefgrün und damit das einzige nicht rote Dimetallsalz; es ist sehr beständig.

Ber. Ag 58.22. Gef. Ag 58.43.

Die durch Quecksilberchlorid entstehende, fast farblose, nur schwach rotstichige Fällung besitzt zwar die Zusammensetzung eines Dimercuriostolats,

Ber. Hg 56.33. Gef. Hg 56.11,

ist aber, wie von meinem Mitarbeiter S. M. Auld bereits publiziert worden ist¹⁾, tatsächlich ein Stickstoffsalz, und bildet als »Mercuriostolat«,



noch Salze mit Alkalien, beispielsweise ein im wasserfreien Zustande blaues Kaliumsalz.

c) Saure Violurate, $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{HMe}$.

Die Angabe von Andreasch²⁾, daß aus 2 Mol.-Gew. Violursäure und 1 Mol.-Gew. Alkali in wäßriger Lösung nur ein Gemisch von neutralem Salz und freier Säure krystallisiere, trifft wenigstens für die Salze des Kaliums, Rubidiums und Caesiums, sowie für die des Silbers und Thalliums nicht zu. So scheiden die konzentrierten, heißen, wäßrigen Lösungen von Violursäure durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Kalium-, Rubidium- und Caesiumhydroxyd beim Abkühlen der violett gewordenen Flüssig-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 1045. ²⁾ Wien. Monatsh. **21**, 281.

keiten tiefrote Krystalle der sauren Salze ab, die mit heißem Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet wurden.

Kaliumsalz. Ber. K 11.08. Gef. K 11.51.

Rubidiumsalz. » N 21.07. » N 21.48.

Caesiumsalz. » » 18.84. » » 18.62.

Thalliumsalz, analog durch Thallohydroxyd erhalten, bildet hellgrüne, also nicht rote Blättchen.

Ber. Tl 39.45. Gef. Tl 39.22.

Saures Silbersalz, $(C_4H_2N_3O_3)_2HAg + 3H_2O$, 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Silbernitrat geben in wässriger Lösung zuerst das amorphe, bald grünlich werdende Monometallsalz; daneben scheiden sich aber beim Stehen unter der Fällungsflüssigkeit allmählich prachtvolle, rote, sechsseitige Tafeln des sauren Salzes ab, die beim Abschlämmen zurückbleiben. Das wasserhaltige lufttrockne Salz wird über Phosphorsäureanhydrid langsam wasserfrei und dabei dunkelrot.

Ber. $3H_2O$ 11.37. Gef. $3H_2O$ 11.11. Ber. Ag 22.7. Gef. Ag 21.9.

Analyse des wasserfreien Salzes: Ber. Ag 25.65, N 19.95.

» 25.17, » 20.17.

Auch aus alkoholischer Lösung von 2 Mol.-Gew. Violursäure wird 1 Mol.-Gew. Silbernitrat zuerst das Neutralsalz gefällt, das aber auch bald in das saure rote Salz übergeht.

Ber. Ag 25.65. Gef. Ag 25.93.

Sogar aus Mononatriumviolurat und Silbernitrat bildet sich, am besten beim Vermischen heißer Lösungen, etwas saures Salz; in dem Maße, als das sofort gefällte Monosilbersalz beim Abkühlen partiell in das grüne Disilbersalz übergeht, entsteht durch die frei gewordene Salpetersäure beim Stehen langsam eine geringe Menge der roten Tafeln des sauren Salzes, die mechanisch getrennt werden kounten.

(Ag-Salz + $3H_2O$). Ber. Ag 22.73. Gef. Ag 22.86.

2. Monomethylviolurate.

a) Monometallsalze.

Lithiumsalz, aus Säure und Lithiumacetat in hellcarmoisinroten Nadeln ausfallend; auch nach dem Trocknen bei 115° von gleicher Farbe.

Ber. Li 3.95. Gef. Li 3.81.

Wird aus alkoholischer Lösung anorph und anscheinend etwas heller rot gefällt.

Gef. Li 4.08.

Natriumsalz, gleicht dem Li-Salz, ist aber etwas dunkler rot.

Ber. Na 11.91. Gef. Na 11.89.

Kaliumsalz, aus alkoholischer Lösung, blauviolett.

Ber. K 18.66. Gef. K 18.87.

Rubidium- und Caesiumsalz gleichen dem Kaliumsalz; auch das aus alkoholischer Lösung ausfallende Ammoniumsalz.

Berylliumsalz, durch Lösen von Berylliumhydroxyd in 1 Mol.-Gew. wäßriger Säure erhalten, rote Nadeln.

Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Zn-, Pb-Salze, durch Doppelzersetzung fällbar, sind alle hellrot.

Thalliumsalz; aus Säure und Base, hellrote Blättchen.

Ber. Tl 54.54. Gef. Tl 54.70.

Silbersalz wurde aus berechneten Mengen von Natriumsalz und Silbernitratlösung stets nur als schmutzig-grüner Niederschlag erhalten, der seine Farbe zufolge der Analyse vielleicht einem Gehalt von etwas (grünem) Disilbersalz verdanken könnte, zumal die wäßrige Lösung nach der Fällung sauer reagierte.

Ber. Ag 38.84. Gef. Ag 39.57.

b) Dimetallsalze sind mit Ausnahme des braungelben Lithiumsalzes sämtlich tiefrot. In alkoholischer Lösung fallen zuerst die meist andersfarbigen Monometallsalze nieder, die dann durch das zweite Molekül Base unter Farbveränderung in die Dimetallsalze übergehen.

Di-Lithiumsalz, braungelb, wie das Salz der Violursäure erhalten.

Ber. Li 7.65. Gef. Li 7.49.

Di-Kaliumsalz, rot.

Ber. K 31.57. Gef. K 31.52.

Di-Na-, -Rb- und -Cs-Salz gleichen völlig dem Kaliumsalz.

Das ebenfalls rote Diammoniumsalz geht unter Ammoniakverlust sehr rasch in das blauviolette Monosalz über.

Thalliumsalz: aus wäßriger Lösung in dunkelroten Blättchen. Die übrigen Salze wurden in den auf der Tabelle angegebenen Farben durch Doppelzersetzung erhalten.

c) Saure Salze.

Kaliumsalz, aus wäßriger Lösung in hellroten Blättchen kry-stallisierend.

Ber. K 10.26. Gef. K 10.37.

Thalliumsalz, analog erhalten, ebenfalls rot.

Ber. N 15.41. Gef. N 15.60.

Die übrigen sauren Methylviolurate waren nicht leicht zu isolieren.

3. Dimethylviolurate.

Von Andreasch¹⁾ und Techow²⁾ sind bereits Na-, K-, NH₄-, Ba-, Sr-, Me-, Zn-, Pb-, Cd-Salz erhalten worden. In Folgendem sind die übrigen Salze mit farblosen Metallionen kurz angeführt.

¹⁾ Wien. Monatsh. 16, 25.

²⁾ Diese Berichte 27, 3082 [1894].

a) Neutrale Salze.

Lithiumsalz: aus Säure und Lithiumacetat in schönen, hell-carmoisinroten Nadeln aus wäßriger Lösung.

Ber. Li 3.66. Gef. Li 3.61.

Aus alkoholischer Lösung pulverig von gleicher Farbe.

Gef. Li 3.72.

Natriumsalz: analog dargestellt, auch hell carmoisinrot.

Ber. Na 11.11. Gef. Na 10.97.

Rubidiumsalz: wird wie das Kalium- und Caesiumsalz aus Wasser und Alkohol nur blauviolett erhalten.

Ber. N 15.60. Gef. N 15.48.

Berylliumsalz, braunrote Tafeln aus Säure und Base in wäßriger Lösung krystallisierend.

Thalliumsalz, dunkelrot.

Das Silbersalz ist zwar von Andreasch (l. c.) als blau beschrieben und angeblich sogar analytisch als rein erwiesen worden; doch ist es tatsächlich, wie Hr. P. Dietze fand, rotbraun und wird frei von Alkali nur durch Fällen der Säuren mit Silberacetat oder durch Zusatz einer verdünnten Violuratlösung zu viel überschüssiger Silbernitratlösung erhalten; aus heißem Wasser krystallisiert es in Nadelchen.

Ber. Ag 37.0. Gef. Ag 36.9, 36.5.

Das Salz von Andreasch ist dagegen, wie Hr. P. Dietze ebenfalls feststellte, ein blaues Silber-Kalium-Salz, $(C_6H_6N_3O_4)_2AgK$, das durch Zusatz von Silbernitrat aus der konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes gefällt wird.

Ber. Ag 20.97, K 7.57.

Gef. » 20.58, 20.78, » 7.73.

Die Salze der übrigen Metalle wurden durch Doppelzersetzung, meist als rote Niederschläge erhalten, einschließlich des Mercuro- und Mercurisalzes.

6. Saure Salze.

Außer dem von Andreasch beschriebenen Na- und K-Salz wurden das Rb-, Cs-, H_4N - und Tl-Salz erhalten, indem die eine Hälfte einer wäßrigen Säurelösung mit der betreffenden Base neutralisiert und dann die andere Hälfte hinzugefügt wurde. Beim Eindunsten krystallisieren sie leicht. Sie sind sämtlich orangegegelb; die einzige Ausnahme bildet das saure Silbersalz, das aus 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Silbernitrat in durchsichtigen Nadeln von roter Farbe krystallisiert.

Ber. Ag 22.64. Gef. Ag 22.43.

Chromotropie bei festen Violuraten, wurde zuerst beobachtet beim Erhitzen der Alkalosalze unter gewöhnlichem, d. i. etwas wasserhaltigem Benzol im Einschmelzrohr auf 140°, und zwar nach vollendeter Umwandlung mit folgendem Effekt:

Diese sehr auffallenden Farbänderungen erfolgten stets nur langsam; sie waren meist erst nach vielen Stunden vollständig, und außerdem noch von unbekannten Ursachen abhängig, da selbst Präparate gleicher Herkunft bald rascher, bald langsamer die Farbe veränderten. Diese Chromotropie der festen Salze vollzieht sich auch nicht gleichmäßig durch die ganze Masse des Salzes hindurch; es wird also z. B. ein blaues Salz beim Übergang in ein rotes nicht erst rein violett, dann rotviolett und endlich rot; vielmehr treten zuerst an einzelnen Stellen des blauen Salzes scharf gesonderte rote Punkte auf, die alsdann bei weiterem Erhitzen auf Kosten ihrer Umgebung sich vergrößern und schließlich das ursprüngliche blaue Salz ganz aufzehren. Unterbricht man das Erhitzen vor der Vollendung des Farbenwechsels, so bleiben rote und blaue Partien bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange scharf gesondert im Einschlußrohr und im Exsiccatore neben einander bestehen. Wohl aber gehen die bei höherer Temperatur entstandenen andersfarbigen Salze beim längeren Stehen an feuchter Luft wieder in die ursprünglichen Salze, und zwar ohne Gewichtsveränderung, über; ebenso lösen sie sich in Wasser mit der gewöhnlichen Farbe und allen Eigenschaften der ursprünglichen Violurate.

Hellrotes Kaliumviolurat aus blauvioletterem Salz. Das gut krystallisierte, ursprünglich blauviolette oder fast blaue Salz gibt unter obigen Bedingungen bei etwa 135—140° ein hellrotes, amorphes Salz von der Farbe des aus 1 Mol.-Gew. Säure und 2 Mol.-Gew. Base in alkoholischer Lösung gefüllten Dikaliumsalzes. Es erwies sich als einheitlich, also nicht als ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. dieses Dikaliumsalzes mit 1 Mol.-Gew. freier Säure, dadurch, daß es auch nach dem Extrahieren mit Alkohol, das die freie Violursäure entfernt haben würde, die Zusammensetzung des Monokaliumsalzes beibehalten hatte.

$C_4H_2N_3O_4K$. Ber. K 20.00. Gef. K 20.17.

Blues Rubidium- und Caesium-Violorat wurden genau wie das Kaliumsalz in rote Salze von gleichem Verhalten übergeführt; dagegen wurde das rote Natriumsalz nur etwas heller, etwa von der Farbe des Dinatriumsalzes, aber nicht blau.

Ber. Na 12.84. Gef. Na 12.63.

Gelbes Lithiumviolurat aus karmoisinrotem Salz entsteht unter gewöhnlichem Benzol bei ca. 150°. Das so erhaltene Salz ist noch rotstichig und wird beim weiteren Erhitzen bis auf 170° braungelb, jedoch unter geringer Zersetzung. Da diese vor 8 Jahren ausgeführte Chromotropie der Lithiumsalze späteren Bearbeitern der Violurate nicht gelang, ist sie in diesem Jahre nochmals von dem einen von uns (Isherwood) mit Erfolg ausgeführt worden. Immerhin wird danach der Farbenwechsel beim Lithiumsalze durch geringe, noch unbekannte Ursachen leichter verhindert, als bei den anderen Alkalivioluraten.

Dunkelrotes Kalium-Methylviolurat aus blauviolettem Salz entsteht ganz analog wie das entsprechende Violurat.

$C_5H_4N_3O_4K$. Ber. K 18.66. Gef. K 18.65.

Dimethylviolurate ändern ihre Farbe nicht beim Erhitzen mit Benzol im Einschmelzrohre; wenigstens lieferten alle Versuche mit den Li-, Na-, K-, Rb-, Cs- und NH_4 -Salzen negative Resultate.

Daß die Farbe der umgewandelten Salze der der entsprechenden Dimetallviolurate fast gleich ist, ergibt sich aus folgender tabellarischer Zusammenstellung:

Monometallsalz	Farbe der ursprünglichen Salze	Farbe der isomerisierten Salze	Farbe der Dimetallsalze
K-Violurat	blauviolett	hellrot	hellrot
Rb-Violurat	blau	hellrot	;
Cs-Violurat	;	;	;
Li-Violurat	carminrot	braungelb	braungelb
K-Monomethylviolurat	blauviolett	dunkelrot	dunkelrot

150. A. Hantzsch und Basile Issaias: Über polychrome und chromotrope Violurate.

(Eingegangen am 8. März 1909.)

Die am Schlusse der vorangehenden Arbeit erwähnte Chromotropie der Alkaliviolurate hat den Anlaß zur genaueren Untersuchung dieses Phänomens gegeben.

1. Polychrome Salze der gewöhnlichen Violursäure. Die gewöhnlichen blauen Kalium-, Radium- und Caesiumviolurate verwandeln sich beim Erhitzen unter Benzol im Einschmelzrohr auf etwa 140—150° nur dann in rote Salze, wenn gewöhnliches, d. i. etwas wasserhaltiges Benzol, verwendet wird, bleiben aber unter ganz trock-