

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.

$C_6H_4N_3O_4K$. 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 | „ | „ | „ |
| Cs-Violurat | blau | „ | „ |
| 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-

nem Benzol unverändert. Die Vermutung, daß diese Chromotropie auf Spuren von Wasser als Katalysator zurückzuführen sei, wurde dadurch bestätigt, daß man bei Anwesenheit von Wasser die Umwandlung von blauem Kaliumviolurat in rotes Salz einfacher schon bei niedriger Temperatur bewirken kann. So wird das entwässerte, rein blaue Salz oder auch das violette Dihydrat viel sicherer in das rote Salz umgewandelt, wenn man es bei etwas über 100° mit Wasserdampf anbläst, und zwar ohne Gewichtsveränderung. Auch schon beim Einkochen der blauen Lösung scheidet sich neben blauem Salz, und zwar zumeist am Rande des Gefäßes, rotes Salz ab. Am besten fällt man die heiße wäßrige Lösung mit siedendem Alkohol; das zuerst violettstichige Salz wird beim weiteren Kochen unter der Lösung schließlich rein rot und kann nun unverändert abfiltriert werden. Endlich krystallisiert das rote Salz auch aus konzentrierter wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach Zusatz von überschüssigem Kali; hierdurch wird die violette Lösung bereits rot und verwandelt sich in ein Gemisch des roten Dikaliumsalzes und des schwerer löslichen roten Monokaliumsalzes, welches letzteres wegen seiner geringen Löslichkeit ausschließlich auskrystallisiert.

Ber. K 20.06. Gef. K 20.20.

Während das blaue Salz, wie Hr. Dr. Ktenas freundlichst festgestellt hat, größere rhombische Prismen bildet, sind die Krystalle des roten Salzes stets nur sehr klein, gehören aber anscheinend auch dem rhombischen System an. Das aus alkoholischer Violursäurelösung durch Kaliumäthylat amorph gefällte blaue Salz wird beim Filtrieren sofort, wohl durch Spuren von Feuchtigkeit, violett, während dasselbe Salz unter denselben Bedingungen blau bleibt, wenn man es vorher mit der Fällungsflüssigkeit gekocht hat; wahrscheinlich wird es hierdurch dichter bzw. krystallinisch und ist in diesem Zustande beständiger. Beim Erhitzen unter Paraffinöl wird das rote Salz bei etwa 245° wieder blau und bei etwa 260° grün; jedoch stets unter geringer Gewichtsabnahme. Deshalb ist es auch nicht sicher, ob das grüne Salz ein Repräsentant der grünen Reihe ist, oder ob es seine Farbe nur Zersetzungsprodukten verdankt.

Ein hell rosafarbenes Kaliumsalz erhält man durch Fällen absolut-alkoholischer Violursäurelösungen mit ebensolcher Kaliumäthylatlösung im Äther-Kohlensäure-Gemisch. Durch rasches Filtrieren und Trocknen ließ es sich in kleinen Mengen isolieren, wurde aber an feuchter Luft sofort wieder blau.

Das bekannte rote Natriumsalz scheint beim Ausfällen seiner konzentrierten, heißen, wäßrigen Lösung, die bei 100° bereits ihre ursprüngliche rotviolette Farbe in blauviolett verwandelt hat, durch sie-

denden Alkohol zuerst auch als blavioletttes Salz gefällt zu werden; doch wird die Fällung sehr rasch wieder rot. Ebenso wurde das aus wäßriger, nicht aber das aus alkoholischer Lösung erhaltene rote Natriumsalz bei etwa 150° bisweilen blaviolett, aber beim Erkalten sofort wieder rot. Diese Chromotropie des aus wäßriger Lösung erhaltenen Salzes läßt sich gegenüber der Indifferenz des aus Alkohol gefällten Salzes und angesichts der sonstigen Identität beider Salze wohl nur dadurch erklären, daß ersteres Spuren von Wasser zurückhält, die die Isomerisation katalytisch beschleunigen, während das aus Alkohol erhaltene Salz wasserfrei und dadurch unveränderlich ist.

Lithiumsalze. Das gewöhnliche, stabile rote Salz, das bereits etwas heller erscheint als das Natriumsalz, zeigt noch deutlicher als dieses, daß die Chromotropie durch Spuren von Katalysatoren unbekannter Art sehr stark beeinflußt werden kann; denn diese Umwandlung konnte von uns nicht nach Isherwood durch Erhitzen unter Benzol, wohl aber dafür durch Lösen in absolutem Methylalkohol und Füllen mit Äther oder noch besser durch Eintrocknen dieser Lösung im Exsiccator hervorgebracht werden. Das so erhaltene gelbe Salz wurde allerdings an der Luft durch Feuchtigkeit sehr leicht wieder rot. Ferner wurde dieses aus dem gelben Salz erhaltene rote Salz beim Erhitzen auf etwa 130° wieder gelb, oder wenigstens orange — ein Farbenwechsel, der nur bisweilen, bezw. mit demselben Salz nur einige Male, und mit dem ursprünglichen roten Salz gar nicht hervorgebracht werden konnte. Aber auch diese Umwandlungen, die höchstens von sehr geringer Gewichtsveränderung begleitet wurden, blieben anscheinend unter denselben Bedingungen häufig aus. So gelang es bei späterer Nachprüfung überhaupt nicht, das gelbe Lithiumsalz wieder darzustellen, ohne daß die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ermittelt werden konnte.

Silberviolurate wurden, wie bereits angeführt, in sehr verschiedenen Farben, jedoch wie spätere Nachprüfungen durch Hrn. Dr. K. Meyer ergaben, nur in den seltensten Fällen von der konstanten Zusammensetzung des Mono- oder Disilbersalzes erhalten. Fällt man sie durch Silbernitrat aus der Lösung der freien Säure, so enthält das Monosilbersalz bei Überschuß von Silbernitrat meist etwas zu viel Silber, und zwar in Form von Disilbersalz oder von Silbernitrat, und umgekehrt bei Überschuß der Violursäure leicht etwas zu wenig Silber, also etwas saures Silbersalz. Die aus der Lösung von Alkalisalzen gefällten Silbersalze enthalten fast stets wechselnde Mengen von Alkalivioluraten. So ist die Pantochromie bei den reinen Silbersalzen überhaupt nicht nachgewiesen; wohl aber wenigstens die Tatsache, daß das Silber im Verein mit anderen farblosen Kationen (Alkali-

metallen) oder mit anderen farblosen Salzen (Silberniträt) oder endlich mit farblosen, neutralen Stoffen (Pyridin) pantochrome Violurate zu bilden vermag.

Das gewöhnliche stabile Silberviolurat ist bereits von Isherwood als lockere apfelgrüne Masse beschrieben und analysiert worden. Beim längeren Stehen unter der Fällungsflüssigkeit, und besonders beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, verwandelt es sich allmählich in ein krystallinisches, schwarzgrünes Salz, das trotz seines dunkleren Striches doch wohl nur die krystallinische Form des amorphen lichtgrünen Salzes darstellt.

$C_4H_2N_3O_4Ag$. Ber. Ag 40.90.
 Gef. für lichtgrünes Salz 40.72 %.
 „ » schwarzgrünes » 40.45 „.

Ein reines farbloses Salz konnte auch von uns, sowie von Dr. K. Meyer nicht erhalten werden. Doch deuten auf seine Existenz die folgenden Beobachtungen: Aus sehr verdünnten wäßrigen Lösungen wird Violursäure, ähnlich wie aus alkoholischen Lösungen, durch Silberniträt zuerst als hellrosafarbenes Silbersalz gefällt, das freilich rasch dunkler und mißfarbig wird. Ferner gelang es einmal (allerdings nicht wieder), das frisch dargestellte grüne Salz partiell durch Erwärmen auf 100° in ein rein weißes Salz, aber auch nur unter geringem Gewichtsverlust, zu verwandeln.

Farbloses Silber-dipyridin-Violurat, $C_4H_2N_3O_4Ag$, $2C_5H_5N$.

Alle verschiedenfarbigen (grauen, hellroten, hellgrünen und schwarzgrünen) Silberviolurate lösen sich leicht in Pyridin mit blauer Farbe. Durch Zusatz von absolutem Äther wird zuerst meist ein blautichiges Salz gefällt, das dann durch Zufügen von etwas Pyridin wieder gelöst und durch erneuten vorsichtigen Zusatz von Äther in durchsichtigen Nadeln gefällt wird. In mikrokrySTALLINISCHER Form erscheint es ganz weiß, doch besitzen größere Krystalle denselben gelblichgrünen Farbenton, wie die gut krystallisierte freie Violursäure. Das Salz bleibt im Exsiccator fast gewichtskonstant; an der Luft verliert es langsam, bei etwa 140° rasch Pyridin und hinterläßt ein mißfarbiges Salz. Doch ist das Salz durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung frei von Pyridin zu erhalten. Es wird dabei bräunlichgrau.

$C_4H_2N_3O_4Ag$, 2Py.

Ber. Ag 25.6. Gef. Ag 25.9 (als AgCl) bzw. 25.3, 25.9 (geglüht).

Übrigens erhält man durch Fällen der blauen Pyridinlösung mit wenig Äther bisweilen auch ein rotes Salz, das durch mehr Äther leicht in das farblose Salz übergeht, und endlich aus einer wasserhaltigen Pyridinlösung durch Äther sogar ein blaues Salz. Übrigens wird auch das farblose Salz beim längeren Aufbewahren bläulich.

Rote und blaue Silberviolurate sind in reinem Zustand nicht herzustellen; die anfangs hierfür gehaltenen Salze, welche aus neutralen Alkalivioluratlösungen durch Silbernitrat ausfallen, enthalten nach den später von Dr. K. Meyer ausgeführten zahlreichen Analysen stets wechselnde Mengen von Alkalivioluraten. Immerhin existieren danach wenigstens rote und blaue Silberviolurate in Verbindung mit den gleichfarbigen Alkalivioluraten. Bemerkenswert ist hierbei, daß die Farbe des Silberviolurats durch die des Alkaliviolurats bestimmt bzw. verändert wird. Die Silberkaliumviolurate sind wie das stabile Kaliumsalz blau, die Silbernatriumviolurate wie das stabile Natriumsalz rot. So bilden sich also blaue Silberkaliumviolurate durch Übergießen des festen Kaliumsalzes oder auch durch Fällen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung mit Silbernitrat; so entstehen rote Silbernatriumviolurate ganz analog aus dem festen roten Natriumsalz oder seiner konzentrierten Lösung. Auch liefert rotes saures Silberviolurat durch Übergießen mit verdünntem Natron ein rotes Silbernatriumsalz, mit verdünnter Kalilauge aber ein blaues Silberkaliumsalz. Hervorzuheben ist jedoch noch, daß auch rote Silberkaliumviolurate existieren. So entsteht aus dem festen roten Dikaliumsalz durch konzentrierte Silbernitratlösung zuerst auch ein rotes, labiles Silberkaliumsalz, das erst durch längere Berührung mit dieser Lösung blaugrün wird.

Alle Silberalkaliviolurate unterscheiden sich von den reinen Silbervioluraten durch ihre Unlöslichkeit in Pyridin. Durch Auswaschen mit Wasser werden sie unter Veränderung ihrer Farbe zersetzt; Alkaliviolurat geht in Lösung, und pyridinlösliches Silberviolurat von wechselnder, meist graugrüner, Farbe bleibt zurück.

Von sauren Violuraten, $(C_4H_2N_3O_4)_2MeH$, konnte den von Isherwood isolierten K-, Rb- und Cs-Salzen noch hinzugefügt werden das ebenfalls rote Natriumsalz, welches aus konzentrierten wäßrigen Lösungen von 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Natron krystallisiert.

$(C_4H_2N_3O_4)_2NaH$. Ber. Na 6.83. Gef. Na 6.86.

Ferner existiert, außer Isherwoods rotem saurem Kaliumsalz, noch ein orangegelbes, saures Salz; es krystallisiert aus heiß gesättigter Lösung von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Säure durch 1 Mol.-Gew. Kali.

$(C_4H_2N_3O_4)_2KH$. Ber. K 11.08. Gef. K 11.07.

Durch längeres Auskochen mit Alkohol werden diese sauren Kaliumsalze in gelöste Violursäure und zurückbleibendes, blaues neutrales Salz zersetzt.

$C_4H_2N_3O_4K$. Ber. K 20.00. Gef. K 19.96.

Von den Dimetallvioluraten lassen sich namentlich aus dem Silbersalz sehr buntfarbige Salze darstellen.

Das olivengrüne Disilbersalz löst sich in reinem Pyridin kaum, leichter in wasserhaltigem Pyridin und fällt durch Zusatz von Äther, ähnlich dem Monosilbersalz, als fast weiße Pyridinverbindung aus.

Ein blaues kaliumhaltiges Silbersalz fällt bei vorsichtigem Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Dikaliums Salzes, ein ähnliches rotes Salz aus einer freies Kali enthaltenden Lösung unter sonst gleichen Bedingungen aus. Endlich entsteht aus dem festen orangegelben Dilithiumsalz durch Silbernitratlösung ein orangegelbes Lithiumsilberviolurat — ein Zeichen, daß also auch gelbe Silbersalze, in Verbindung mit gelbem Lithiumsalz, bestehen.

2. Polychrome Salze der Dimethyl-violursäure.

Neutrale Salze, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{Me}$.

Lithiumsalze. Das hellkarmoisinrote Salz krystallisiert stets in dieser Form aus wäßrigen Lösungen, verwandelt sich aber wie das Lithiumviolurat durch Fällen der blauvioletten Lösung in absolutem Methylalkohol durch Äther oder noch besser durch deren Eindunsten im Vakuum, und zwar ohne Gewichtsveränderung, in ein rein gelbes Salz, das dann häufig in schönen Nadeln, bisweilen neben rotem Salz, auskrystallisiert. Das gelbe Salz ist im Exsiccator meist haltbar, verwandelt sich aber an der Luft sehr rasch unter minimaler Gewichtszunahme wieder in das rote Salz. Letzteres wird aber, im Gegensatz zu dem aus wäßriger Lösung krystallisierten, unveränderlichen, roten Salz, beim Erhitzen meist orange und beim Erkalten wieder rot.

Natriumsalze. Das bekannte, aus Wasser als Trihydrat krystallisierende Salz ist rot; aber auch das aus absolut-alkoholischer Lösung gefällte Salz ist von derselben Farbe. Letzteres bleibt beim Erhitzen unverändert; ersteres wird dagegen bei etwa 150° violett und bei gewöhnlicher Temperatur wieder rot. Diesen Farbumschlag zeigt auch das bereits im Exsiccator größtenteils, aber noch nicht völlig entwässerte, rote Hydrat; der Gewichtsverlust beim Erhitzen bezw. beim Übergang in das violette Salz ließ sich bis auf etwa 1 % herabdrücken; aber nicht völlig beseitigen — ein Zeichen, daß auch hier die Chromotropie durch Spuren von Wasser beschleunigt oder erst hervorgebracht wird.

Kaliumsalze. Das violette Salz, bereits von Techow aus wäßriger Lösung dargestellt und als wasserfrei beschrieben, enthielt nach unserer Analyse $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Ber. H_2O 3.9. Gef. H_2O 4.0.

Das blaue Salz entsteht aus dem violetten durch Kochen mit Methylalkohol und gleicht völlig dem wasserfreien, blauen Salz der

Violursäure; es bleibt in diesem Zustand an der Luft, sowie beim Erhitzen über 200° unverändert.

Rotes Salz bildet sich aus dem violetten Halbhydrat, nicht aber aus dem wasserfreien, blauen Salz beim Abkühlen im Äther-Kohlensäure-Gemisch; es wird bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder violett. Bisweilen wurde es auch beim Ausrystallisieren aus wässriger Lösung an den Rändern, aber in so kleiner Menge beobachtet, daß es sich nicht analysieren ließ.

Die Silbersalze, bezw. die durch Silbernitrat und Silberacetat teils aus freier Säure, teils aus den verschiedenen Alkalisalzen gefällten Salze treten wie die Silberviolurate in fast allen Farben auf, enthalten aber häufig entweder Silbernitrat oder Alkalisalz und sollen daher erst später beschrieben werden.

Zusammenfassung: Die Alkalisalze der Violursäuren existieren mindestens in drei farbverschiedenen Formen: gelb, rot und blau (bezw. in den entsprechenden Mischfarben). Ein und dasselbe Alkalisalz kann mindestens in zwei farbverschiedenen Formen, und zwar entweder gelb und rot oder rot und blau, auftreten. Die eine Form ist stets labil, entsprechend der folgenden Tabelle:

| | Gelb | Rot | Blau |
|---------------------|-------|--------|--------|
| Lithiumsalze . . . | labil | stabil | — |
| Natriumsalze . . . | — | stabil | labil |
| K-, Rb-, Cs-Salze . | — | labil | stabil |

Danach sind also die roten Salze von Li und Na und die blauen Salze von K, Rb und Cs stabil. Gelbe Salze existieren nur beim Li und sind auch da labil. Hieraus folgt:

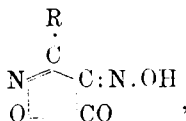
Mit zunehmendem Atomgewicht oder mit zunehmender Stärke des Alkalimetalls vertieft sich die Farbe oder richtiger, nimmt die Beständigkeit der dunkler farbigen Formen zu. Das schwächste Alkalimetall scheint also bei der Salzbildung am schwächsten und das stärkste Alkalimetall am stärksten auxochrom zu wirken. Tatsächlich liegt die Sache aber so, daß von allen Alkalisalzen verschiedenfarbige, isomere Formen existieren, so daß das schwächste Alkalimetall (Lithium) nur die Existenz der schwächst farbigen (gelben) Formen und das stärkste Alkalimetall (Caesium) nur die Existenz der stärkst farbigen (blauen) Formen am meisten begünstigt. Somit ist die anscheinend verschieden starke auxochrome Wirkung der verschiedenen Alkalimetalle auch hier wieder auf die verschiedene Stabilität der verschiedenfarbigen isomeren Formen zurückzuführen. Endlich bestehen die Silbersalze zwar nicht an sich, aber in Verbindung mit

farblosen Komponenten (Pyridin, Silbernitrat, Alkalivioluraten) in farblosen, gelben, roten, blauen und grünen Formen, bzw. in entsprechenden Mischfarben, bilden also mit diesen Komponenten panto-chrome Salze.

151. A. Hantzsch und W. Kemmerich: Über polychrome Salze aus Oximido-oxazolonen.

(Eingegangen am 8. März 1909.)

Die Salze der farblosen oder schwach gelben Oximidooxazolone,



mit farblosen Metallen zeichnen sich ähnlich wie die Violurate durch Polychromie und Chromotropie aus. Sie treten vorwiegend in den drei Hauptfarben Gelb, Rot und Blau, aber auch in den drei primären Mischfarben Orange, Violett und Grün, sowie bisweilen in noch komplizierteren Mischfarben auf. Die Verschiedenfarbigkeit der Oximidooxazolonsalze zeigt zunächst, daß zur Erzeugung dieser Panto-chromie nicht die bei den Violursäuren vorhandene Verbindung der Oximgruppe mit zwei Carbonylen, also nicht der Komplex $\text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N.OH}) \cdot \text{CO}$ notwendig ist, sondern daß hierzu der einfache Komplex $\text{CO} \cdot \text{C}(\text{:N.OH})$ genügt. Und Hierdurch wird wieder bestätigt, daß zur Erzeugung des Chromophors bei der Salzbildung zwei, aber auch nur zwei ungesättigte negative Gruppen notwendig sind, daß aber die dritte ungesättigte Gruppe, hier also das zweite Carbonyl, ebenso unwesentlich ist wie die dritte Nitrogruppe bei Bildung der farbigen Salze aus Polynitrokörpern, z. B. aus Nitroform.

Wir stellen zunächst die wichtigsten polychromen Salze aus Methyl- und Phenylloximidoxazon in einer tabellarischen Übersicht (S. 1008) zusammen.

Hiernach sind, ähnlich wie bei den Violuraten, die Li- und Na-Salze heller (rot), die K-, Rb- und Cs-Salze dunkler (violettblau); ersteren schließt sich das NH_4 -Salz, letzteren das $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Salz an. Auch hier zeigen die Silbersalze die verschiedensten Farben. Unter diesen findet sich auch, als Silbernitrat-Doppelsalz, der einzige Vertreter der grünen Salze, die also hier noch mehr zurücktreten als bei den Violuraten.