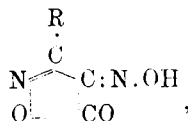


farblosen Komponenten (Pyridin, Silbernitrat, Alkalivioluraten) in farblosen, gelben, roten, blauen und grünen Formen, bzw. in entsprechenden Mischfarben, bilden also mit diesen Komponenten panto-chrome Salze.

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,



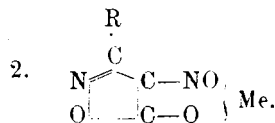
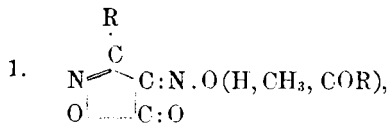
mit farblosen Metallen zeichnen sich ähnlich wie die Violurate durch Polychromie und Chromotropie aus. Sie treten vorwiegend in den drei Hauptfarben Gelb, Rot und Blau, aber auch in den drei primären Mischfarben Orange, Violett und Grün, sowie bisweilen in noch komplizierteren Mischfarben auf. Die Verschiedenfarbigkeit 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.

Metallsalz	Oximidophenylloxazon		Oximidomethylloxazon	
	neutral	sauer	neutral	sauer
Li	zinnoberrot	—	—	—
Na	zinnoberrot	rosa?	rot	—
K	rot + 1 H ₂ O violett blau	gelb	rot violett	gelb rot
Rb	violett blau	gelb	violett	gelb
Cs	blauviolett	gelb	—	—
NH ₄	granatrot	gelb	carminrot	gelb
N(CH ₃) ₄	blau	—	—	—
Ba	rosa	—	rosa	—
Ca	orange	—	—	—
Ag	(farblos?) rosa zinnoberrot blau violett + 2 Py dunkelblau + 2 NH ₃ olivgrün + AgNO ₃	gelb rot	rot rosa + 1/3 Py violett + 2 NH ₃ violett + Piperidin	—
Tl	rot	—	—	—
C ₅ H ₅ N	ziegelrot	gelb	citronengelb	—
C ₅ H ₁₁ N	karmoisinrot	gelb	orange	—

Im Gegensatz zu den polychromen Salzen sind auch hier die als Endprodukte der Alkylierung aus den Silbersalzen hervorgehenden stabilen Ester und die Acylderivate gleich den freien Oximidooxazonen farblos oder gelblich. Wasserstoff- und stabile Alkylverbindung sind also echte Oximidoketonderivate (1), während die polychromen Salze durch die allgemeine Formel (2) dargestellt werden können.



1. Salze und Äther des Oximido-phenylloxazolons.

Da die Alkalisalze sich in wäßriger Lösung langsam unter Bildung benzaldehydartig riechender Produkte zersetzen und durch überschüssige Alkalien noch leichter zu Salzen der farblosen offenen Phenylglyoximecarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOH}$, aufgespalten

werden, wurden sie stets aus äquivalenten Mengen von Säure und Base, und zwar meist in alkoholischer Lösung, dargestellt.

Trocken und in indifferenten Medien, z. B. in Pyridinlösung, sind alle Salze unverändert haltbar; sie zersetzen sich aber beim Erwärmen schon unter 100° explosionsartig.

Neutrale Salze:

Lithiumsalz, zinnoberrot, undeutlich krystallinisch.

$C_9H_5O_3N_2Li$. Ber. Li 3.58. Gef. Li 3.58.

Natriumsalz, ebenfalls zinnoberrot, konnte gleich dem Lithiumsalz nicht in einer andersfarbigen (violetten) Form erhalten werden.

Kaliumsalz, krystallisiert aus alkoholischer Lösung der Säure durch 1 Mol. K-Äthylat in violetten Nadelchen, noch dunkler blauviolett aus der Pyridinlösung des Oxazolons nach Zusatz von K-Äthylat im Exsiccator.

$C_9H_5N_2O_3K$. Ber. K 17.09. Gef. K 16.76.

Es löst sich leicht in Pyridin mit blauvioletter, in Wasser mit carminroter, aber auffallend heller Farbe; die Pyridinlösung ist recht beständig, die wäßrige Lösung sehr zersetzlich; bei vorsichtigem Eindunsten der letzteren krystallisiert ein rotes Monohydrat in Nadeln, das über Schwefelsäure oder bei 50° wasserfrei und dabei wieder violett wird.

Ber. $1 H_2O$ 7.32. Gef. $1 H_2O$ 7.28.

Ein rein blaues Kaliumsalz entstand im geschlossenen Gefäß aus dem rotvioletten Salz allmählich von selbst, wobei letzteres jedoch nie vollkommen in blaues umgewandelt, sondern nur von blauen Krystallen durchsetzt wurde, die bald in großer Menge, bald nur spärlich auftraten. Dabei ließ sich deutlich beobachten, wie die Stellen, an denen sich zuerst blaues Salz in kleinen Mengen vorfand, immer größer wurden, so daß sich die Umwandlung in das blaue Salz gleichsam wie eine Infektion über das rotviolette Salz verbreitete. Daß das blaue Salz kein Zersetzungsprodukt des violetten ist, wurde dadurch erwiesen, daß unter dem Mikroskop keine Zersetzungsprodukte erkennbar waren, sowie, daß es sich in Wasser vollkommen klar löste und daraus wieder als wasserhaltiges rotes bzw. wasserfreies violettes Salz erhalten wurde. Die anfängliche Vermutung, daß das blaue Salz durch Einwirkung von Licht entstehe, hat sich nicht bestätigt. Wahrscheinlich wird die Umwandlung violett → blau durch Spuren von Wasser oder Alkohol hervorgerufen und hört auf, sobald das Salz absolut trocken ist.

Rubidiumsalz, krystallisiert aus alkoholischen Lösungen beim starken Abkühlen, und zwar bei nicht zu großer Konzentration rot-

violett, bei starker Konzentration blauviolett. Beide Formen werden im Exsiccator noch leichter als das Kaliumsalz und ebenfalls ohne Gewichtsveränderung rein blau.

Ber. Rb 31.06. Gef. Rb 31.40.

Caesiumsalz, analog erhalten, blauviolett; zerfließlich.

Ber. Cs 41.27. Gef. Cs 41.38.

Ammoniumsalz, in granatroten Nadelchen aus alkoholischer Lösung durch Ammoniak nach Zusatz von Äther ausfallend; in Wasser mit roter, in Pyridin mit blauer Farbe löslich.

Ber. NH_4 8.69. Gef. NH_4 8.75.

Tetramethylammoniumsalz, beim raschen Eindunsten der Lösung der Säure in konzentrierter Lösung von 1 Mol.-Gew. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ tiefblau erhalten. Wäßrige Lösung carminrot, alkoholische Lösung violett, Pyridinlösung blau.

Bariumsalz, hellrosa, aus wäßriger Lösung der Alkalisalze durch Chlorbarium niederfallend, in Wasser kaum, in Pyridin carminrot löslich, aber auch daraus wieder nur als hellrotes Pulver zu erhalten. Das aus Barytwasser aus der freien Säure erhaltene Salz ist ebenfalls rosa.

Ber. Ba 26.60. Gef. Ba 26.69.

Calciumsalz, orangerot, an feuchter Luft zerfließlich, am besten aus dem Silbersalz und 1 Mol.-Gew. Chlorcalcium durch Eindunsten des Filtrats zu erhalten.

Ber. Ca 9.59. Gef. Ca 9.21.

Saure Alkalisalze werden aus 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Base in alkoholischer Lösung durch Äther gefällt.

Das saure Natriumsalz wird hellrosa erhalten, ist aber kaum zu filtrieren und sehr zerfließlich.

Die sauren K-, Rb- und Cs-Salze sind rein gelb.

Die Silbersalze sind wegen ihrer Polychromie und Chromotropie am wichtigsten. Alle verschiedenfarbigen Formen lösen sich in Wasser sehr schwer mit blaßroter, in Pyridin leicht mit blauer Farbe und werden daraus durch Äther als violettes Silberdipyridinsalz gefällt.

Neutrale Silbersalze.

Farbloses Silbersalz (?) scheint auszufallen, wenn man das Ammoniumsalz in absolut-alkoholischer Lösung bei etwa -30° mit ebenfalls absolut-alkoholischer Lösung von Silbernitrat versetzt. Die anderen Alkalisalze geben unter denselben Bedingungen ein hellrosa Silbersalz. Beide Fällungen werden schon bei höherer Temperatur und beim Abfiltrieren dunkler. Setzt man das Silbernitrat langsam hinzu, so bildet sich an der Berührungsfläche der beiden Lösungen ein weißer Ring, der sich aber bald mit der carminroten Alkalisalz-

lösung mischt und dann die weiße Farbe des Salzes nicht mehr erkennen läßt.

Rosafarbenes Silbersalz entsteht zuerst als flockiger Niederschlag durch doppelte Umsetzung der violetten Alkalisalze und des blauen Tetramethylammoniumsalzes mit überschüssigem Silbernitrat in alkoholischer und wäßriger Lösung; es ballt sich bald zusammen und wird dann krystallinisch. In trockenem Zustand ist es beständig, explodiert aber bei höherer Temperatur sehr leicht und darf daher nicht im Luftbad getrocknet werden.

Ber. Ag 36.35. Gef. Ag 36.14.

Zinnoberrotes Silbersalz erhält man aus der Lösung des rosa Salzes in Aceton oder Acetonitril beim Verdunsten als krystallinisches Pulver. Bei diesem Übergang von rosa in rot bleibt es gewichtskonstant, denn 0.288 g rosa Salz gaben 0.288 g zinnoberrotes Salz.

Ber. Ag 36.35. Gef. Ag 36.51.

Carminrotes Silbersalz erhält man, wenn man die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit Essigsäure vorsichtig eben entfärbt und dann die berechnete Menge Silbernitrat hinzugibt. Beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol geht die anfangs milchigrote Farbe meist in eine schön carminrote über. Auch dieses Salz ist neutral.

Ber. Ag 36.35. Gef. Ag 36.49.

Dasselbe carminrote Salz entsteht auch aus dem nachher zu besprechenden grünen Silbernitrat-Doppelsalz durch wiederholtes Digieren mit Alkohol. Hierbei ging das Silbernitrat allmählich vollständig in Lösung und ließ sich im Filtrat quantitativ titrieren.

AgNO_3 . Ber. Ag 23.20. Gef. Ag 23.66.

Blaues Silbersalz entsteht erstens aus konzentrierten wäßrigen Lösungen der Alkalisalze oder noch besser beim Übergießen der festen blauen Salze mit der berechneten Menge konzentrierter Silbernitratlösung, wobei ein Überschuß des letzteren zu vermeiden ist, weil dadurch das oben beschriebene rosa Salz erzeugt wird. Dieses Salz ist allerdings meist noch mehr oder minder alkalihaltig.

Alkalifreies blaues Silbersalz läßt sich aus dem karmoisinroten Salz gewinnen, wenn man es mit so wenig Pyridin überschichtet, daß sich nur ein kleiner Teil darin löst. Nach einiger Zeit filtriert man ab, wäscht mit absolutem Äther nach und trocknet im Schwefelsäure-Exsiccator. Das so erhaltene Salz unterscheidet sich von dem vorher beschriebenen milchigblauen durch seine tiefblaue Farbe, enthält noch spurenweise Pyridin und ist manchmal auch blauviolett von Farbe.

Ber. Ag 36.35. Gef. Ag 36.35.

Ferner erhält man ein blaues Silbersalz, wenn man das feste Pyridinsalz mit der äquivalenten Menge festen Silbernitrats unter Aceton innig verreibt. Nach längerer Zeit beginnt sich ein schweres Salz abzuscheiden, das durch wiederholtes Abschlänmen mit Aceton gereinigt wird.

Saure Silbersalze.

Das gewöhnliche, gelbe Salz $(C_9H_5O_3N_2)_2HAg$, wird aus 1 Mol.-Gew. der Säure und $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Silbernitrat sowohl aus wäßriger, als auch aus alkoholischer Lösung gefällt; es ist etwas dunkler als die sauren Alkalisalze.

Ber. Ag 22.18. Gef. Ag 22.50.

Dieses gelbe saure Salz löst sich leicht in Acetonitril und kristallisiert dann, und zwar nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels, ohne Gewichtsveränderung, orange. Beim Behandeln mit Aceton wird es wieder gelb.

Ber. Ag 22.18. Gef. Ag 22.21.

Hellrote saure Silbersalze entstehen beim Erwärmen des gelben Salzes mit Wasser oder Methylalkohol und nachherigen Wiederabkühlen. Dieselben enthalten jedoch zufolge der Analyse etwas zu viel Silber, also etwas neutrales Silbersalz, das durch Wegwaschen von etwas Oxazon entstanden ist.

Silber-Doppel- und Komplexsalze.

Das Silber-kalium-doppelsalz, $(C_9H_5O_3N_2)_2KAg$, ist blau, wie das entsprechende Salz der Dimethylviolursäure. Es entsteht sowohl aus dem sauren Kaliumsalz, als auch aus dem sauren Silbersalz durch Hinzufügen der nötigen Menge der anderen Komponente in alkoholischer Lösung. Auch aus der konzentrierten Lösung des neutralen Kaliumsalzes kristallisiert es durch Zusatz der entsprechenden Menge Silbernitratlösung aus.

Ber. Ag 20.56. Gef. Ag 20.54.

Silbernitrat-Doppelsalz, $C_9H_5O_3N_2Ag \cdot AgNO_3$, olivgrün: wird dargestellt, indem man festes Oximidophenyloxazon mit überschüssigem festen Silbernitrat unter etwas absolutem Alkohol innig zusammenreibt, wobei sich allmählich ein schweres, olivgrünes Pulver absetzt. Es ist wohl als ein Mischsalz dreier verschiedenfarbiger Salze anzusehen, weil man ein Gemisch von gleicher olivgrüner Farbe erhält, wenn man rotes, blaues und gelbes saures Silbersalz innig verreibt.

Ber. Ag 46.25. Gef. Ag 45.86, 46.18, 45.86, 45.84.

Mittels Alkohol und Aceton läßt sich das Silbernitrat wegwaschen und das carminrote neutrale Silbersalz zurückerhalten.

Silber-dipyridin-salz, $C_9H_5O_3N_2Ag \cdot 2C_5H_5N$, violett; erscheint in prächtigen Krystallen, wenn man irgend ein neutrales Silbersalz aus Pyridinlösung mit Äther fällt oder einfach auskrystallisieren läßt.

Ber. Ag 23.72. Gef. Ag 23.56, 23.70.

Über Schwefelsäure verliert das Salz allmählich etwas Pyridin und wird dadurch mißfarbig, läßt sich jedoch aus Pyridinlösung mit seiner violetten Farbe wieder erhalten.

Silber-diammoniak-salz, $C_9H_5O_3N_2Ag \cdot 2NH_3$, dunkelblau bis blauviolett; bildet sich, wenn man die neutralen Silbersalze über Ammoniakgas bringt oder in wenig Ammoniak löst und im Schwefelsäure-Exsiccator verdunsten läßt. Hierbei muß jedoch überschüssiges Ammoniak vermieden werden, da sich sonst die Lösung unter Sprengung des Oxazonrings leicht entfärbt. Am besten krySTALLISIERT es aus absolut-alkoholischer Lösung durch Zusatz von etwas Äther.

Ber. Ag 32.61. Gef. Ag 32.90.

Chromotropie der Silbersalze. Die Umwandlung des karmoisinroten, neutralen Silbersalzes in das blauviolette Salz findet ähnlich wie bei dem Kaliumsalz meist von selbst langsam statt, tritt aber auch ein, wenn man folgendermaßen verfährt: Das getrocknete und gewichtskonstante karmoisinrote Silbersalz übergießt man mit Alkohol und zwar zweckmäßig in einem gewogenen, unten verschlossenen Trichterchen, läßt einige Zeit stehen und dann den völlig farblosen Alkohol abfließen. Nach ein bis zwei Tagen hat sich das rote Salz oberflächlich blauviolett gefärbt; schließlich durchdringt das blauviolette Salz die Schicht des roten ganz, ohne daß hierbei eine merkliche Gewichtsveränderung nachzuweisen ist.

Neutrales Thalliumsalz, $C_9H_5O_3N_2Tl$, rot; wird aus der wäßrigen Lösung von Thalliumhydroxyd durch die äquivalente Menge der Säure in alkoholischer Lösung gefällt.

Ber. Tl 51.93. Gef. Tl 52.16.

Neutrales Pyridinsalz, $C_9H_5O_3N_2H \cdot C_5H_5N$, ziegelrot; krySTALLISIERT beim Eindunsten der Pyridinlösung und besonders schön durch Füllen mit Äther. Seine Lösung in Pyridin ist braun, seine wäßrige Lösung carminrot.

Ber. N 15.62. Gef. N 15.90.

Neutrales Piperidinsalz, $C_9H_5O_3N_2H \cdot C_5H_{11}N$, wird aus der Lösung des Oximidooxazolons in gekühltem Piperidin durch Äther in scharlachroten Krystallen gefällt.

$C_5H_{11}N$. Ber. 30.92. Gef. 31.23.

Der Äthylester entsteht leicht aus den verschiedenfarbigen Silbersalzen durch Jodäthyl unter freiwilliger Erwärmung, aber auch

aus Phenylloxazon beim Übergießen mit Äthylnitrat unter Kühlung. Bleibt auch beim Kochen mit Tierkohle schwach gelblich, schmilzt bei 113° und verpufft dann.

$C_{11}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.28.

Das Acetylderivat, aus dem Silber- oder Natriumsalz durch Acetylchlorid in ätherischer Verdünnung erhalten, schmilzt bei 155°.

$C_{11}H_8O_4N_2$. Ber. N 12.07. Gef. N 12.28.

Obgleich das Acetylderivat auch beim Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle gelblich blieb, ist es doch wohl ganz rein farblos, da das beständigere Benzoylderivat auf dieselbe Weise farblos erhalten wurde.

$C_{16}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.66.

2. Salze des Oximido-methyl-oxazolons.

Die Salze des Methylderivats sind ähnlich unbeständig wie die des Phenylkörpers und wurden daher im allgemeinen auf dieselbe Weise dargestellt.

Natriumsalz, hellrot, aus alkoholischer Lösung.

Ber. Na 15.33. Gef. Na 15.37.

Kaliumsalz, krystallisiert nur aus konzentrierter, alkoholischer Lösung, und zwar stets intensiv violett. Guinchards¹⁾ hellrotes Salz konnte nicht wieder erhalten werden, obgleich seine Existenz damit nicht bezweifelt werden soll.

Ber. K 22.96. Gef. K 22.84.

In Wasser löst es sich carminrot, und zwar in konzentrierter Lösungen merklich dunkler, als das Natriumsalz. Die Alkohollösung ist orange, die Pyridinlösung violett.

Das Rubidiumsalz verhält sich fast genau so.

Saures Kaliumsalz, gelb. Ber. K 13.26. Gef. K 12.97.

Die Ammoniumsalze sind sehr zersetzlich.

Das Bariumsalz ist schwerlöslich und rosa.

Silbersalze. Das neutrale Salz wurde bisher nur, wie bereits bekannt²⁾, zinnoberrot erhalten; am besten durch Füllen der freien Säure mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung.

Ber. Ag 45.93. Gef. Ag 45.89.

Das Silber-pyridin-salz, $C_4H_2O_3N_2Ag \cdot \frac{1}{2}C_5H_5N$, ist rosa und wird aus der hell carminroten Pyridinlösung durch Äther gefällt.

Ber. Ag 39.25. Gef. Ag 39.27.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1723 [1899].

²⁾ Jowitschitsch, diese Berichte **28**, 2675 [1895].

Das Silberammoniakat, $C_4H_3O_3N_2Ag \cdot 2H_3N$, rotviolett, entsteht glatt durch Absorption in trockenem Ammoniakgas.

Ber. $2H_3N$ 14.45. Gef. $2H_3N$ 14.90.

Piperidinsalz, orange; aus ätherischer Lösung der Säure durch Piperidin fällbar.

Ber. N 19.72. Gef. N 20.29.

Pyridinsalz, ähnlich erhalten; citronengelb.

Ber. N 20.29. Gef. N 20.45.

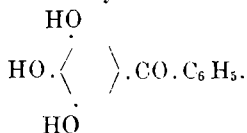
152. Emil Fischer: Über die Carbomethoxy-Derivate der Phenol-carbonsäuren und ihre Verwendung für Synthesen (III).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.].

(Eingegangen am 9. März 1909.)

Die leicht darstellbaren Chloride der Carbomethoxyphenolcarbonsäuren zeigen manche Verwandlungen des Benzoylchlorids und sind deshalb ein geeignetes Material für recht verschiedenartige Synthesen. Den früher beschriebenen Beispielen ¹⁾ dafür kann ich zwei neue anreihen, welche die Gewinnung von Oxy-benzophenonen betreffen. Das *p*-Carbomethoxy-oxy-benzoylchlorid ²⁾ verbindet sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol, und das hierbei in guter Ausbeute entstehende *p*-Carbomethoxy-oxy-benzophenon, $CH_3OOC.O.C_6H_4.CO.C_6H_5$, wird durch Verseifung in das schon bekannte *p*-Oxy-benzophenon ³⁾ verwandelt.

Auf die gleiche Art konnte aus Tricarbomethoxy-galloylchlorid ein Trioxy-benzophenon gewonnen werden. Nur war hier die Isolierung des Zwischenprodukts nicht möglich. Bei der Wirkung des Aluminiumchlorids findet nämlich eine partielle Abspaltung der Carbomethoxygruppen statt; denn das Reaktionsprodukt konnte der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat leicht entzogen werden. Das neue Trioxybenzophenon hat nach der Synthese die Struktur



¹⁾ Diese Berichte **41**, 2875 [1908]; **42**, 215 [1909].

²⁾ Ebenda **41**, 2878 [1908].

³⁾ Beilstein, Handbuch (3. Aufl.) III, 193.