

lich die A. W. Hofmannsche Goldverbindung und ein charakteristisches Pikrat¹⁾ (Projektion). Kreatin und Kreatinin scheiden sich leicht in Krystallen ab, von welchen die des ersteren schön prismatisch ausfallen.

Guanin, Xanthin, Hypoxanthin, Theobromin und Kaffein werden aus saurer Lösung mittels Lauge, Natriumacetat oder Ammoniumcarbonat gefällt, teilweise in charakteristischen Krystallen, welche übrigens in einzelnen Fällen auch durch Sublimation und nachheriges Anhauchen erhalten werden. (Gemeinsam ist den genannten Stoffen die Fähigkeit, mit Silbernitrat Krystallfällungen zu geben²⁾).

Damit bin ich am Ende meiner Betrachtung angelangt. Es würde mich freuen, wenn es mir gelungen wäre, bei einigen von Ihnen, meine sehr verehrten Anwesenden, das Interesse für eine Arbeitsweise gefördert zu haben, welche der Chemie bestimmt noch manchen Nutzen bringen wird.

3. A. Hantzsch und Robert Robison:

Über die pantochromen Dimethyl- und Diphenyl-violurate.

(Eingegangen am 15. November 1909.)

Die Salze der Violursäuren und anderer ringförmiger α -Oximido-ketone mit verschiedenen farblosen Metallen können, wie der eine von uns³⁾ gezeigt hat, pantochrom sein, also in allen Farben auftreten; außerdem kann ein und dasselbe Salz auch bisweilen »chromotrop« sein, also in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen von verschiedener Stabilität auftreten. Endlich kann die Farbe der Salze im festen Zustand durch Anlagerung verschiedener Lösungsmittel und die Farbe ihrer Lösungen in indifferenten Medien durch die Natur der Lösungsmittel verändert werden. Über die Abhängigkeit der Pantochromie und Chromotropie dieser Salze ein und desselben Anions von der Natur der Kationen und Lösungsmittel ist bisher Folgendes festgestellt worden:

Die Violurate und verwandte Oximidoketonsalze bzw. ihre Lösungen vertiefen meist die Farbe sowohl mit Zunahme der posi-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 12, 23; Chem. Zentralbl. 1891, I, 659. Vergl. von Cordier, Monatsh. f. Chem. 27, 697; Chem. Zentralbl. 1906, II, 1487.

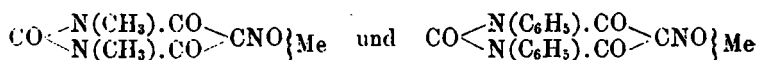
²⁾ Über Kaffein s. auch Kley, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1275.

³⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 42, 966 [1909].

tiven Natur der Metalle als auch mit der der Lösungsmittel und erhöhen umgekehrt ihre Farbe (werden heller) durch schwach positive Metalle und negative Lösungsmittel, so daß man also kurz sagen kann: Die bathochrome (farbvertiefende) Wirkung ist in der Regel um so stärker, je positiver die eingeführten Kationen und die angelagerten Lösungsmittel sind.

Über die Natur dieses Farbenwechsels konnten bisher nur Vermutungen aufgestellt werden; denn die verschiedenfarbigen Salzlösungen konnten aus dem einfachen Grunde deshalb nicht systematisch untersucht werden, weil sich die meisten bisher bekannten Salze, namentlich die der Alkalien in indifferenten Medien nicht oder wenigstens nicht genügend lösten. Hier hat die vorliegende Untersuchung über die Salze der Dimethyl- und Diphenyl-violursäure, sowie die nachfolgende von J. Heilbron über die Salze aus *p*-Bromphenyl-oximidooxazon mit Erfolg eingesetzt.

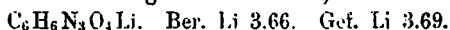
Die Alkalisalze dieser beiden Violursäuren, bei denen außerdem die beweglichen Imidowasserstoffatome nicht mehr vorhanden sind,



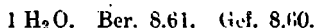
sind nicht nur ebenfalls pantochrom und chromotrop, sondern sie lösen sich auch, namentlich die Diphenylviolurate, in nicht wäßrigen Medien wie Phenol, Aceton, Pyridin, Essigester, bisweilen sogar in Chloroform genügend, und vor allem je nach der Natur des Metalls und des Lösungsmittels mit gelber, roter, violetter und blauer Farbe, so daß nur grüne Lösungen fehlen. Diese nahezu pantochromen Alkalisalzlösungen enthielten nun erstens stets monomolekulare Salze, zeigten also, daß die Pantochromie nicht durch Polymerie, sondern durch Isomerie erzeugt wird; sodann konnten sie optisch genau mit einander verglichen werden. Wir verschieben indes diese Versuche und ihre Diskussion an den Schluß und beginnen mit der kurzen Beschreibung der festen pantochromen Salze.

A. Salze aus Dimethyl-violursäure.

Lithiumsalze. a) Rotes Salz wird aus der Säure und Lithiummetholat in alkoholischer Lösung und durch Umkrystallisieren aus Alkohol als carmoisinrotes Alkoholat erhalten; dieses wird etwa 120° gewichtskonstant und gibt das tiefrote, reine Salz.



Durch Zusatz von etwas Wasser und Eintrocknen über Chlorcalcium geht es in das gleich dem Alkoholat carmoisinrote Monohydrat über.



b) Das gelbe Salz krystallisiert nach Issaias¹⁾ aus absolut-methylalkoholischer Lösung, wird aber durch Spuren von Wasser sehr rasch wieder rot. Die Lösungen beider Lithiumsalze in Pyridin sind rot, in Phenol orange und in Phenol + etwas Lithiumhydrat fast rein gelb. Aus den Phenollösungen erhält man durch Fällung und Auswaschen mit trockenem Äther das gelbe Phenolat; es ist trocken ziemlich beständig, verliert aber an feuchter Luft rasch Phenol und wird dadurch in das rote Hydrat verwandelt.

$1 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Ber. 33.0. Gef. 34.5.

Natriumsalze. Das bereits beschriebene rote Trihydrat gibt bei 150° das wasserfreie, violette Salz. Letzteres wird bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft wieder rot, aber, was bisher übersehen wurde, nur durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O}$ (rot). Ber. $3\text{H}_2\text{O}$ 20.69. Gef. $3\text{H}_2\text{O}$ 20.60.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Na}$ (violett). Ber. Na 11.11. Gef. Na 11.12.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Na}, 1\text{H}_2\text{O}$ (rot). Ber. $1\text{H}_2\text{O}$ 8.00. Gef. $1\text{H}_2\text{O}$ 8.00.

Dagegen wird ein wasserfreies, rotes Salz durch Erhitzen des aus absolut-alkoholischer Lösung gefällten Alkoholats erhalten, so daß das Natriumsalz wasserfrei, violett und rot, sowie außerdem in zwei roten Hydraten besteht.

Die Pyridinlösung ist rot, die Phenollösung orangegelb. Das aus letzterer durch Äther gefällte

Phenolat ist dunkelgelb und verliert sein Phenol am vollständigsten, wenn man es mit Methylalkohol angefeuchtet auf 100° erhitzt. Es gibt alsdann das rote, wasserfreie Salz.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Ber. 31.23. Gef. 31.60.

Das bereits beschriebene blaue, wasserfreie Kaliumsalz geht an der Luft allmählich in das violette Halbhydrat über.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{K}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. K 17.53, H_2O 3.88.

Gef. » 17.50, » 3.83.

Es ist unlöslich in Pyridin; das aus der orangeroten Phenollösung durch Äther gefällte Phenolat ist rosa und an der Luft beständig.

$1 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$. Ber. 29.65. Gef. 30.3.

Das blauviolette Rubidiumsals von Isherwood²⁾ ist ein Halbhydrat.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4\text{Rb}, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. Rb 30.71, H_2O 3.23.

Gef. » 30.70, » 3.16.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1000 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 992 [1909].

Durch Kochen mit Methylalkohol wird es in das rein blaue, wasserfreie Salz übergeführt, das nicht an der Luft, sondern nur durch Berührung mit Wasser wieder das Halbhydrat gibt.

$C_6H_6N_3O_4Rb$. Ber. Rb 31.72. Gef. Rb 31.60.

Gegen Pyridin und Phenol verhält es sich wie das Kaliumsalz. Das Phenolat ist auch rosa.

$1C_6H_5.OH$. Ber. 25.86. Gef. 26.40.

Caesiumsalz fällt aus konzentrierter, alkoholischer Lösung als himmelblaues Pulver nieder und krystallisiert aus heißem Alkohol in tief indigblauen Nadeln.

$C_6H_6N_3O_4Cs$. Ber. Cs 41.92. Gef. Cs 42.00.

Das Phenolat ist ebenfalls rosa.

$1C_6H_5.OH$. Ber. 22.88. Gef. 22.90.

Bemerkenswerterweise bildet die freie, farblose Säure auch ein gelbes Dimethyl-violursäure-Phenolat; man erhält es einfach durch Erwärmen der Säure mit Phenol und Stehenlassen über Kali bis zur Gewichtskonstanz.

$C_6H_7N_3O_4, C_6H_5.OH$. Ber. $C_6H_5.OH$ 33.69. Gef. $C_6H_5.OH$ 33.90.

Silbersalze. Das angebliche, als blau beschriebene Silbersalz ist kaliumhaltig, das bereits dargestellte reine Silbersalz rotbraun¹⁾; es löst sich in Pyridin blau, in Phenol orangerot auf. Aus den Alkalisalz-Lösungen erhält man durch Silbernitrat blaue oder blaugrüne bis olivgrüne Fällungen, die aber sämtlich Alkali, und zwar in wechselnden Mengen, bisweilen auch (namentlich aus alkoholischer Lösung) Silbernitrat enthalten; sie sind nur deshalb von Interesse, weil sie zeigen, daß das rotbraune Silbersalz wenigstens in Verbindung mit Alkalisalzen auch grün und blau auftreten kann. Wichtiger ist das in zwei Formen erhaltliche

Silberpyridinsalz, $C_6H_6N_3O_4.AgPy$.

a) Das grüne, labile Salz entsteht aus der tiefblauen Lösung des braunen Silbersalzes in Pyridin durch rasche Fällung mit einem großen Überschuß von Äther. Es ist jedoch in feuchtem Zustande sehr unbeständig und wandelt sich sogar in der Flüssigkeit nach wenigen Minuten in das blauviolette Salz um, so daß es sehr rasch filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden muß; alsdann ist es gut haltbar. In Chloroform löst es sich mit blauvioletter Farbe, kann durch rasche Fällung mit Äther wieder abge-

¹⁾ Diese Berichte 42, 998 [1909].

schieden und sogar durch langsames Abdampfen zuweilen in schönen, grünen Nadeln krystallisiert erhalten werden.

$C_6H_5N_3O_4Ag, C_6H_5N$. Ber. Ag 29.09. Gef. Ag 29.0.

b) Das blauviolette, stabile Salz entsteht aus dem grünen Salz in der oben erwähnten Weise, scheidet sich aber auch aus der Pyridinlösung dann aus, wenn nur wenig Äther hinzugegeben worden ist und es infolgedessen langsam ausfällt. Aus heißem Alkohol erhält man es in blauvioletten Nadeln. In Chloroform gibt es dieselbe blauviolette Lösung, wie das grüne Salz und scheidet sich daraus nach Zusatz einer kleinen Menge Äther als amorphes Pulver aus. Beim Abdampfen der Chloroformlösung bleibt gewöhnlich eine Mischung beider Formen zurück. Über Schwefelsäure und auch bei 100° verlieren beide Modifikationen nur sehr langsam Pyridin.

$C_6H_5N_3O_4AgPy$. Ber. Ag 29.09. Gef. Ag 28.90.

Salze mit organischen Basen.

Methylaminsalz. Wird wasserfreie Dimethylviolursäure mit einer alkoholischen Methylaminlösung im Exsiccator verdunstet, so bleibt das rosafarbene, neutrale Salz zurück, das an der Luft unter Bildung des sauren Salzes gelb wird. Es löst sich leicht in Chloroform mit roter Farbe. Es wurde, wie die meisten analogen Salze, durch Bestimmung der Gewichtszunahme der Säure beim Übergang in das Salz analysiert.

$C_6H_7N_3O_4, NH_2, CH_3$. Ber. NH_2, CH_3 14.35. Gef. NH_2, CH_3 14.4.

Das Dimethylaminsalz kann auf ähnliche Weise, aber auch aus alkoholischer Lösung der Säure im Überschuß der Base durch Fällen mit Äther erhalten werden. Es ist violett und löst sich in Chloroform mit carmoisinroter Farbe.

0.0400 g Säure gaben 0.0500 g Salz.

$C_6H_7N_3O_4, NH(CH_3)_2$. Ber. $NH(CH_3)_2$ 19.57. Gef. $NH(CH_3)_2$ 20.0.

Trimethylaminsalze. Aus der Lösung der Säure in alkoholischem Trimethylamin wird durch Äther ein blaues Salz, zweifellos das neutrale, gefällt. Dasselbe verliert aber rasch Trimethylamin und bildet dadurch das saure, orange gelbe Salz, so daß nur letzteres analysiert werden konnte.

$(C_6H_7N_3O_4)_2, N(CH_3)_3$. Ber. $N(CH_3)_3$ 13.77. Gef. $N(CH_3)_3$ 13.7.

Das Tetramethylammoniumsalz wird am besten durch Behandeln des festen Silbersalzes mit Tetramethylammoniumjodid unter Aceton und Fällung der filtrierten Lösung mit Äther erhalten und zwar in schönen, reinblauen Krystallen, die sehr schwer löslich in Chloroform und Pyridin sind.

Das rosafarbene Äthylaminsalz wird wie das Methylaminsalz hergestellt, verliert an der Luft leicht Äthylamin und bildet ein gelbes, saures Salz. Die Lösung in Chloroform ist rot.

Das Diäthylaminsalz scheidet sich in blauvioletten Krystallen ab, wenn man der Lösung der Säure in alkoholischem Diäthylamin etwas Äther hinzufügt. Es ist in Chloroform mit carmoisinroter und in Pyridin mit blauer Farbe löslich.

$C_6H_7N_3O_4, NH(C_2H_5)_2$. Ber. $NH(C_2H_5)_2$ 28.30. Gef. $NH(C_2H_5)_2$ 28.5.

Das neutrale, blauviolette Triäthylaminsalz kann, wie das Trimethylaminsalz isoliert werden, ist ebenfalls unbeständig und geht sehr leicht in das orangegelbe, saure Salz über.

Analyse des orangen Salzes.

$(C_6H_7N_3O_4)_2, N(C_2H_5)_3$. Ber. $N(C_2H_5)_3$ 21.45. Gef. $N(C_2H_5)_3$ 21.9.

Das Tetraäthylammoniumsalz wurde durch Neutralisation der Säure mit einer wäßrigen Lösung der Base, Eindunsten im Exsiccator, Extrahieren mit Chloroform und Fällen mit Äther erhalten. Alsdann erscheint es violett, wird aber beim Umkrystallisieren aus Chloroform reinblau und an der Luft sehr schnell wieder violett. Wahrscheinlich enthält das violette Salz $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, zumal das Kaliumsalz auch wasserfrei blau, mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser violett ist.

Das Propylaminsalz ist rosa und an der Luft ziemlich beständig. Es löst sich in Chloroform mit roter und in Pyridin mit blauer Farbe.

$C_6H_7N_3O_4, NH_2(C_3H_7)$. Ber. $NH_2(C_3H_7)$ 24.18. Gef. $NH_2(C_3H_7)$ 24.6.

Das Dipropylaminsalz wird, wie das Diäthylaminsalz, in blauvioletten Krystallen erhalten.

Das neutrale Tripropylaminsalz ließ sich nicht isolieren, da aus der blauen Lösung der Dimethylviolursäure im Überschuß der Base durch Zusatz von Äther nur das orangegelbe, saure Salz ausfällt. Dieses löst sich jedoch in Chloroform mit violetter und in Pyridin mit blauer Farbe.

$(C_6H_7N_3O_4)_2, N(C_3H_7)_3$. Ber. $N(C_3H_7)_3$ 27.88. Gef. $N(C_3H_7)_3$ 28.0.

Behandelt man Silberdimethylviolurat mit Tetrapropylammoniumjodid unter Aceton, so geht unter Abscheidung von Silberchlorid das Tetrapropylammoniumsalz der Dimethylviolursäure mit tiefblauer Farbe in Lösung und wird durch Äther in grünlichblauen Krystallen gefällt, die sich in Chloroform mit reinblauer und in Pyridin mit blaugrüner Farbe lösen.

Das Benzylaminsalz ist wie die Monalkylaminsalze rosa.

Das Dibenzylaminsalz besteht in einer labilen roten und einer stabilen blauvioletten Form. Aus der heißen Alkohollösung der Säure scheiden sich nach Zusatz von etwas überschüssigem Dibenzylamin neben einander schöne rote und blauviolette Krystalle ab. Auch beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man wieder beide Formen, jedoch in wechselnder Menge. Das rote Salz ist stabil, das blauviolette labil und wandelt sich an der Luft so schnell in das blauviolette um, daß es sich kaum isolieren läßt. Auch die Piperidinsalze bestehen in zwei ähnlichen, besonders schön charakterisierten Formen; einem labilen roten und einem stabilen blauen Salz.

Dimethylviolursäure löst sich in einer Mischung von Piperidin und Benzol mit tiefblauer Farbe und scheidet durch Äther ein violettes Öl ab, das allmählich in indigoblaue Krystalle übergeht. Bei sehr langsamer Abscheidung fällt jedoch kein Öl, sondern eine Mischung von sehr schönen roten und indigoblaunen Krystallen aus. Das stabile, blaue Salz erhält man am besten beim Umkrystallisieren aus Chloroform, das labile, rote Salz aus einer verdünnten Lösung in Alkohol und Äther. Jedoch bekommt man selten nur die eine Form allein, so daß meist beide Salze mechanisch getrennt werden müssen. An der Luft geht das rote Salz allmählich in das blaue über, verliert aber hierbei etwas Piperidin unter Bildung des gelben, sauren Salzes, so daß es nicht ohne Gewichtsveränderung quantitativ umgelagert werden konnte.

Die Salze wurden durch Titrieren mit Salzsäure bis zur Entfärbung analysiert, nachdem diese Methode vorher als genügend genau erprobt worden war.

$C_6H_7N_3O_4, C_5H_{11}N$. Ber. 31.48.

Gef. für blaues Salz 31.20, 31.4, 31.6.

» » rotes » 32.00, 32.1, 32.0.

Pyridinsalz. Die Lösung der Säure in Pyridin ist rein gelb und ergibt durch Zusatz von Äther nur ein gelbes, saures Salz.

$(C_6H_7N_3O_4)_2, C_5H_5N$. Ber. C_5H_5N 17.60. Gef. C_5H_5N 17.7.

B. Salze aus Diphenyl-violursäure.

Diphenylviolursäure wurde aus Diphenylbarbitursäure durch folgende Vereinfachung der Methode von A. Whitely¹⁾ dargestellt:

Man löst Diphenylbarbitursäure in etwas mehr als 1 Molekül verdünnter Natronlauge, fügt zuerst reichlich 1 Molekül Natriumnitrit und sodann tropfenweise sehr verdünnte Schwefelsäure unter Eiskühlung und starkem Rühren hinzu, worauf sich die farblose Diphenylviolursäure abscheidet. Sie wird filtriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die ganz trockne Säure löst sich leicht in kaltem Methylalkohol und krystallisiert durch Zusatz von sehr wenig Wasser langsam in farblosen Nadeln, worauf man wieder etwas Wasser zusetzen und noch mehr Säure erhalten kann. Fügt man aber viel Wasser auf einmal hinzu, so fällt die Säure zu plötzlich und deshalb in einem weniger reinen Zustand aus.

Analyse der bei 100° gewichtskonstanten Säure:

$C_{16}H_{11}N_3O_4$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.7.

Da die neutralen Diphenylviolurate durch Alkalien in wäßriger Lösung ziemlich rasch und in alkoholischer Lösung langsam zersetzt werden, aber auch leicht in saure Salze übergehen, werden die reinen Salze am besten aus alkoholischer Lösung durch einen kleinen Überschuß der betreffenden Base möglichst rasch und unter Reiben der Gefäßwände ausgeschieden. Sie krystallisieren dann meist als Alko-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1330 [1907].

holate, geben den Alkohol aber beim Erwärmen sehr schwer, und meist nur dann vollständig und ohne Zersetzung ab, wenn sie vorher sehr fein zerrieben worden sind.

Die Lithiumsalze bestehen in gelben und roten Formen von etwa gleicher Stabilität.

a) Rote Salze. Auf die eben beschriebene Weise wird aus Alkohollösung bei 0° ein feinkrystallinisches, rotes Alkoholat gefällt, das sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren läßt. Das rote Alkoholat verliert in feinpulverisiertem Zustande durch Erhitzen seinen Alkohol nur sehr schwierig. Bei 100° wurde es zuerst orangegelb, dann aber langsam carmoisinrot. Nach mehrstündigem Erwärmen bis schließlich auf 118° blieb es gewichtskonstant, obgleich es nur etwa $\frac{3}{4}$ Molekül Alkohol verloren hatte, und nahm selbst bei 130° nur noch sehr langsam ab.

Äthylalkoholat, $C_{16}H_{10}N_3O_4Li$, $C_2H_5.OH$.

$C_2H_5.OH$. Ber. 12.74. Gef. bei 100° 9.1, bei 130° 11.1.

Das bei 130° getrocknete rote Salz ergab:

$C_{16}H_{10}N_3O_4Li$. Ber. Li 2.22. Gef. Li 2.17.

Es enthielt indes noch etwas Alkohol; dieser Rest ließ sich durch Lösen in Methylalkohol, Eintrocknen über Phosphorpentaoxyd und Erhitzen auf 100° entfernen, wobei wieder rotes Salz resultierte. So ergab sich, auf ursprüngliches Salz berechnet:

$1C_2H_5.OH$. Ber. 12.74. Gef. 12.5.

b) Das gelbe Salz bleibt nach dem eben erwähnten Verfahren beim Eintrocknen der Methylalkohol-Lösung über Phosphorpentaoxyd zurück und kann natürlich so auch direkt aus Säure und Base erhalten werden. Auch das rote Alkoholat wurde an der Luft bisweilen langsam gelb. Mit Wasser liefert es wieder das rote Hydrat und mit Pyridin eine carmoisinrote Pyridinverbindung, die bei 115° unter Verlust ihres Pyridins wieder in das rote Salz übergeht. Da diese Umwandlung des gelben Salzes über die Pyridinverbindung in rotes Salz quantitativ verläuft (0.1188 g gelbes Salz gaben 0.1184 g rotes Salz), so brauchte das gelbe Salz nicht analysiert zu werden.

Sehr bemerkenswert ist die verschiedene Löslichkeit der beiden Lithiumsalze in Aceton und Chloroform; das rote ist darin ziemlich leicht, das gelbe Salz in Chloroform gar nicht, in Aceton nur sehr wenig löslich, während beide von Wasser, Alkoholen, Phenol und Pyridin gleich leicht aufgenommen werden. Eigenartig verhält sich das rote Salz in Chloroformlösung; mindestens 12 Proben dieser Lösung in einem gegen Lackmus ganz neutralen Chloroform schieden sehr rasch das gelbe Salz ab, während ein durch Schwefelsäure und

Kaliumcarbonat, frisch gereinigtes Chloroform das rote Salz unverändert löste.

Auffallend ist auch, daß aus der reinen Methylalkohol-Lösung des vorher isolierten roten Salzes beim Eintrocknen fast stets das gelbe Salz, obgleich manchmal neben rotem Salz, erhalten wird, daß aber aus absolut-methylalkoholischer Lösung der Säure durch Lithiummethylat stets nur das rote Salz gefällt wird. Jedenfalls handelt es sich in beiden Fällen um An- oder Abwesenheit von Katalysatoren, deren Natur nicht festgestellt wurde.

Natriumsalz; wird wie das Lithiumsalz isoliert und aus etwas wasserhaltigem Alkohol in carminroten Nadeln eines Alkoholats erhalten, die als feines Pulver bei 115° unter Gewichtsverlust das reine rotviolette Salz ergeben.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Na$. Ber. Na 6.95. Gef. Na 6.84.

Das rotviolette Salz löst sich in Aceton mit roter Farbe, fällt aber nach einigen Minuten als hellrosafarbener Niederschlag wieder aus. In Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Chloroform ist es kaum, aber leicht in Methylalkohol mit rotvioletter und in Pyridin mit blauvioletter Farbe löslich.

Das Kaliumsalz ist schon von A. Whitely als Hydrat mit $2\frac{1}{2}H_2O$ beschrieben worden. Aus alkoholischer Lösung wird es in blauvioletten Prismen erhalten, die 1 Mol. Alkohol enthalten und, fein pulverisiert, bei 100° das reinblaue, alkoholfreie Salz liefern.

Alkoholat, bei 100° getrocknet:

Ber. $C_2H_5.OH$ 11.70. Gef. $C_2H_5.OH$ 11.5, 11.6.

$C_{16}H_{10}N_3O_4K$. Ber. K 11.27. Gef. K 11.2, 11.2.

Durch Befeuchten mit Wasser liefert es ein rotvioletttes Trihydrat, das über Phosphorpentoxyd wieder wasserfrei wird.

Ber. $3H_2O$ 13.47. Gef. $3H_2O$ 13.6.

Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Pyridin, Piperidin und Aceton mit blauer Farbe, noch leichter in Chloroform und Essigäther mit blauvioletter Farbe, die bei 100° rein blau wird. Auch in Methylalkohol ist es mit violetter Farbe ziemlich leicht, aber in Äthylalkohol sehr schwer löslich.

Das Rubidiumsalkalz fällt aus alkoholischer Lösung sofort blau aus und krystallisiert aus heißem Alkohol in schönen, indigoblauen Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, der aus dem feinpulverisierten Salz bei 100° entweicht.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb + C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 10.47. Gef. $C_2H_5.OH$ 10.3.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Rb$. Ber. Rb 21.73. Gef. Rb 21.6.

Beim Befeuchten mit Wasser liefert es auch ein rotvioletttes Trihydrat.

Ber. $3H_2O$ 12.07. Gef. $3H_2O$ 12.3.

In Aceton, Chloroform und Essigester löst sich das Rubidiumsalz nur schwer mit blauer bezw. blauvioletter Farbe.

Das saure grüne Rubidiumsalz wird aus alkoholischer Lösung der Säure durch $\frac{1}{2}$ Mol. Rubidiumhydrat gefällt.

$(C_{16}H_{10}N_3O_4)_2RbH$. Ber. Rb 12.17. Gef. Rb 12.0.

Das neutrale Caesiumsalz wird wie das Rubidiumsalz beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in blauen, violettstichigen Nadeln erhalten, die in feinpulverisiertem Zustand bei 120° 1 Mol. Alkohol verlieren und rein blau werden.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Cs$. Ber. $C_2H_5.OH$ 9.45. Gef. $C_2H_5.OH$ 9.32.

$C_{16}H_{10}N_3O_4Cs$. Ber. Cs 30.14. Gef. Cs 30.0.

Aus Wasser krystallisiert ein violettes Hydrat, das bei 100° wasserfrei und wieder blau wird.

Das trockne Caesiumsalz ist in Aceton und Pyridin leicht mit rein blauer Farbe löslich, noch leichter in Chloroform; sehr verdünnte Chloroformlösungen erscheinen blau, konzentriertere blauviolett. Aus letzteren schied sich nach einigen Tagen ein blauvioletttes Salz ab, das sich nicht mehr in Chloroform löste und vorläufig nicht genauer untersucht wurde. Die Phenollösung des Caesiumsalzes ist rotviolett.

Das saure hellgrüne Caesiumsalz gleicht durchaus dem Rubidiumsalz. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt keinen Alkohol.

$(C_{16}H_{10}N_3O_4)_2CsH$. Ber. Cs 17.76. Gef. Cs 17.9.

Das Ammoniumsalz scheidet sich beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die alkoholische Lösung der Säure bis zur schwach alkalischen Reaktion in schönen, tiefvioletten Nadeln ab, die 1 Mol. Alkohol enthalten. Bei 100° verliert es gleichzeitig Alkohol und Ammoniak und hinterläßt fast farblose Diphenylviolursäure.

$C_{16}H_{10}N_3O_4NH_4$, $C_2H_5.OH$.

Ber. $NH_3 + C_2H_5.OH$ 16.94. Gef. $NH_3 + C_2H_5.OH$ 17.4.

Aus der Chloroformlösung fällt das Salz nach Einleiten des Ammoniaks erst durch Zusatz von Äther, und zwar als hellvioletttes, amorphes Pulver aus, das mit Alkohol ein dunkelvioletttes, mit Wasser ein rotvioletttes Salz liefert und sich leicht in Chloroform mit rotvioletter Farbe löst.

Die folgenden, z. T. durch Chromotropie besonders bemerkenswerten Salze sind von Hrn. J. Lifschitz dargestellt worden.

Die Silbersalze bestehen in drei verschiedenen Formen. Am wichtigsten ist ein Vertreter der seltenen Leukosalze:

a) Fast farbloses (weißgraues) Salz, labil; fällt durch Doppelzersetzung aus alkoholischer und wäßriger Lösung in fast farblosen Flocken aus; es muß rasch filtriert und getrocknet werden, nimmt

aber dabei bereits einen ganz schwach grünlichen Schimmer an. Das einmal getrocknete grauweiße, lockere Pulver ist beliebig lange haltbar. Seine Lösungen sind recht verschiedenfarbig, nämlich in

H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und CHCl_3	$\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
violett	konzentriert rot,	blau bis blaugrün.
(wenig löslich)	verdünnt schwach grünlich	

Aus Aceton- und Chloroformlösung wird es durch Äther oder Petroläther unverändert und sogar noch heller gefällt, so daß man auf diese Weise ein fast weißes Salz erhalten kann. Ein solches Salz wurde analysiert:

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4\text{Ag}$. Ber. Ag 26.6. Gef. Ag 26.9.

b) Dunkelgrünes Salz, stabil; entsteht aus ersterem langsam durch Stehen unter der Fällungsflüssigkeit, wobei es alle Farbabstufungen von hellgrün bis zu dunkelgrün durchläuft; rascher durch Erwärmen unter Wasser auf 50° bis höchstens 60° und zwar ohne Gewichtsveränderung, so daß von seiner Analyse abgesehen werden konnte. Es bildet ein mikrokristallinisches Pulver, das sich im Unterschiede zum Leukosalz in Aceton und Chloroform nur spurenweise löst und durch diesen großen Löslichkeitsunterschied sich als Isomeres (nicht als bloße Modifikation) des Leukosalzes charakterisiert.

c) Violettes Salz; schied sich einmal, aber nicht wieder, aus der violetten wäßrigen Lösung in kleinen, undurchsichtigen Körnchen ab, die sich zu einem violetten Pulver zerreiben ließen. Zur Analyse genügte die vorhandene Menge nicht.

Saures oranges Silbersalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{AgH} + 3\text{H}_2\text{O}$, fällt aus alkoholischer Lösung der Säure durch wäßriges Silbernitrat kristallinisch aus; wird bei 130° unter geringer Zersetzung wasserfrei und dabei violett; löst sich in Chloroform und ergibt daraus durch Füllen mit Äther das graue neutrale Salz.

Ber. Ag 14.24, H_2O 7.13.

Gef. » 14.50, » 7.70.

Das Silberpyridinsalz existiert genau wie das der Dimethylviolursäure in einer grünen und einer blauen Form. Aus der oben beschriebenen Pyridinlösung, die sich auch aus dem grünen Silbersalz bereiten läßt, wird durch Äther oder Ligroin zuerst das grüne Salz gefällt, das sich rasch in das blaue verwandelt.

Die Thalliumsalze gleichen den Silbersalzen durch die Existenz eines Leukosalzes.

a) fast farbloses Salz wird aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Thallonitrat gefällt, verwandelt sich aber noch rascher als das Leuko-Silbersalz in

b) dunkelgrünes (violettstichiges) Salz, das beliebig lange haltbar, aber sehr schwer zu trocknen ist. Beide Salze lösen sich in Pyridin mit blauer Farbe, wurden aber wegen der Labilität des Leukosalzes nicht analysiert.

Magnesiumsalz; intensiv gelb. Konzentrierte wäßrige Lösungen von Kaliumsalz und überschüssigem Magnesiumsulfat werden vermischt und unter Umrühren bei etwa 60° zur Trockne gebracht. Der gelbe Salzkuchen wird mit heißem Pyridin ausgezogen und aus der roten Lösung durch Äther das Salz als gelbes Krystallmehl gefällt.

Ber. Mg 3.95. Gef. Mg 4.92.

Sehr schwer in Äthylacetat und ähnlichen Medien mit grünlich-gelber Farbe löslich, am leichtesten mit roter Farbe in Pyridin.

Zinksalz; ebenfalls gelb, aber heller als das Magnesiumsalz; fällt aus alkoholischer Lösung der Säure oder ihrer Alkalisalze durch Zinkacetat krystallinisch aus; ist in indifferenten Medien noch schwerer löslich als das Magnesiumsalz, konnte aber nicht frei von mitgerissenem Zinkhydrat (oder basischem Salz) erhalten werden.

Diphenylviolursäure-methylester erhält man zwar als Produkt der heftig verlaufenden Reaktion zwischen Silbersalz und Jodmethyl in ätherischer Verdünnung beim Eindunsten zuerst in rein weißen Flocken, die aber schon beim völligen Verdampfen des Äthers im Exsiccator rot werden und dann verharzen.

Aus der Beschreibung der einzelnen Salze ist Folgendes für die Theorie Wichtige herauszuheben:

1. Auch die Salze der Dimethyl- und Diphenylviolursäure mit farblosen Kationen sind pantochrom; es sind nämlich:

Fast farblos: Ag- und Tl-Diphenylviolurate (labile Formen).

Gelb: Saures Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, NH_4 -Dimethylviolurat; die Phenolate des Li- und Na-Salzes, labiles Li-Dimethylviolurat und stabiles Li-Diphenylviolurat; Mg- und Zn-Diphenylviolurat.

Rot (bis Rotviolett): stabiles Li- und Na Dimethylviolurat; Li- und Na-Diphenylviolurat; K-, Rb-, Cs-Dimethylviolurat + Phenol; Methylamin-, Äthylamin-, Propylamin-, Benzylamin-Dimethylviolurat.

Violett: K-Dimethylviolurat + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; Dimethylamin-Dimethylviolurat; NH_4 -Diphenylviolurat + Alkohol.

Blau (bis Blauviolett): K-, Rb-, Cs-Dimethylviolurat, Tetramethylammonium-, Tetraäthylammonium-, Piperidin-Dimethylviolurat; K-, Rb-, Cs-Diphenylviolurat.

Grün: Ag-Dimethylviolurat + Pyridin; saures Rb- und Cs-Diphenylviolurat. Stabiles Ag-Diphenylviolurat.

2. Auch Chromotropie zeigt sich bei diesen Salzen, wie folgende Beispiele zeigen:

Dimethylviolurate:

Li-Salz; gelb (labil); rot (stabil).
 Na-Salz; rot (stabil); violett (labil).
 Piperidinsalz; rot (labil); blau (stabil).
 Dibenzylaminsalz; rot (labil); blau (stabil).
 Ag-Py-Salz; grün (labil); blauviolett (stabil).

Diphenylviolurate:

Li-Salz; gelb und rot; beide etwa gleich stabil.
 Ag-Salz; fast farblos (labil), und grün (stabil).
 Ag-Py-Salz; grün (labil); blau (stabil).

Die Beständigkeit der einzelnen Formen dieser chromotropen Salze wechselt natürlich nach der Natur des Salzes und der äußeren Bedingungen, so daß ihre Unterscheidung als labile und stabile Formen nur relativ und für gewöhnliche Temperaturen gültig ist.

Charakteristisch ist aber fast überall die Beständigkeit der labilen Salze im völlig trocknen Zustande, welche auf die chemische Unbeweglichkeit des festen Aggregatzustandes zurückzuführen ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der labilen Formen sinkt alsdann, also bei Abwesenheit von Katalysatoren, praktisch auf Null; während andererseits oft schon Spuren von Wasser, Alkoholen und anderen Lösungsmitteln, wie Pyridin, selbst im festen Zustande Chromotropie hervorrufen können.

Beispiele: Grünes labiles Silberpyridindimethylviolurat ist trocken beliebig lange haltbar, geht aber in feuchtem Zustande oder durch Zusatz von etwas Alkohol glatt in das stabile blaue Salz über.

Gelbes labiles Lithiumdimethylviolurat (aus absolutem Methylalkohol) ist nur im Exsiccator haltbar; an der Luft geht es rasch in das rote stabile Salz über.

Gelbes labiles Lithiumdiphenylviolurat ist zwar luftbeständig, geht aber durch Befeuchten oder durch Erhitzen seiner bereits roten Pyridinverbindung in das rote Salz über.

Auf die große Beschleunigung der Umwandlungsgeschwindigkeit durch Spuren von Katalysatoren muß es wohl auch zurückgeführt werden, daß gewisse labile Formen trotz anscheinend genauer Einhaltung ihrer Bildungsbedingungen bisweilen nicht erhalten werden können, so z. B. das gelbe Lithiumsalz der gewöhnlichen Violursäure.

3. Die Farbvertiefung, bzw. die Zunahme der Beständigkeit der intensiver farbigen Salze mit Zunahme der positiven Natur des Alkalimetalls zeigt sich auch bei den verschiedenfarbigen chromotropen Salzen, wie folgende (natürlich etwas schematische) Nebeneinanderstellung zeigt.

Lithiumsalze	Natriumsalze	K-, Rb- und Cs-Salze
gelb	rot	violett blau

Gelbe Salze existieren also bisher nur vom Lithium, und auch da nur in labilen Formen, fehlen aber bei allen übrigen Salzen¹⁾; umgekehrt fehlt ein blaues Lithium- und bisher auch ein rein blaues Natriumsalz, während K-, Rb- und Cs-Salze nur in violetten und blauen Formen bestehen.

Eigentümlich verändert sich die Farbe der Dimethylviolurate organischer Basen mit dem Substitutionsgrade. Blau sind, wie zu erwarten, die Tetraalkylammoniumsalze, die sich auch hier den Kaliumsalzen anreihen; dagegen vertieft sich die Farbe der Alkylaminsalze im allgemeinen mit Zunahme der Zahl der Alkoholradikale.

Dimethyl-violurate von:

Monalkylaminen rosa	Dialkylaminen blauviolett	Trialkylaminen blau
Ammoniumsalz	Dimethylaminsalz	Trimethylaminsalz
Methylaminsalz	Diäthylaminsalz	Triäthylaminsalz
Äthylaminsalz	Dipropylaminsalz	
Propylaminsalz		
Benzylaminsalz		

Sekundär wird aber auch hier, namentlich bei Aminsalzen von gleichem Substitutionsgrade, mit zunehmender Stärke des Amins die Farbe vertieft, wie folgende Skala zeigt:

Salz von Dimethylamin ($K = 0.74 \times 10^{-3}$) violett,
 » » Diäthylamin ($K = 1.26 \times 10^{-3}$) blauviolett,
 » » Piperidin ($K = 1.58 \times 10^{-3}$) rein blau.

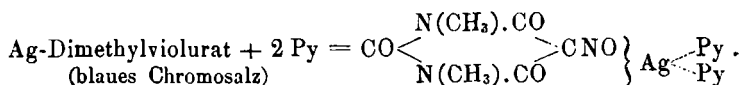
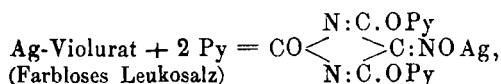
Daß die Anlagerung von negativen Lösungsmitteln (Phenol) hypsochrom und die von positiven Lösungsmitteln (Pyridin) bathochrom auf die festen Salze wirkt, zeigt sich in Folgendem:

Li- und Na-Dimethylviolurat rot; Phenolat gelb
 K-, Rb- Cs- » blau; » rosa
 Ag- » braun; Pyridinverbindung blauviolett.

Die bathochrome Wirkung des Pyridins ist jedenfalls dadurch zu erklären, daß aus dem Silberdimethylviolurat das echte Silberdipyri-

¹⁾ Doch wurde die Existenz eines gelben Natriumdiphenylviolurats dadurch angedeutet, daß aus Säure und Natriumalkoholat außer dem roten Salz fast stets eine sehr kleine Menge eines gelben Salzes entstand, das beim Behandeln mit Chloroform zurückblieb und alle Reaktionen eines Natriumdiphenylviolurats zeigte, aber zur Analyse nicht genügte.

dinsalz erzeugt wird; da Silberdipyridin viel stärker ist als Silber, wird auch hier die blaue Form durch Verstärkung des Kations stabilisiert. Dasselbe zeigt sich bei allen anderen Silbersalzen aus Oximido-ketonen — mit einer einzigen, bereits bekannten Ausnahme. Nur das Pyridin-Additionsprodukt des gewöhnlichen Silberviolurats ist farblos. Danach wird dieses abweichende Verhalten auch durch eine abweichende Konstitution zu erklären sein: die beiden Pyridinmoleküle werden in dem Leukosalz nicht vom Silber zu dem starken Silberdipyridinium, sondern von den beiden durch Enolisierung erzeugten Hydroxylgruppen der gewöhnlichen Violursäure gebunden werden. Das farblose Violurat ist danach als Dipyridinsilbersalz ein echtes Oximsalz, und damit konstitutiv verschieden von dem blauen Silberdipyridinsalz der Dimethylviolursäure:



Für diese Auffassung spricht auch, daß diese Leukosalze nur bei der enolisierbaren gewöhnlichen Violursäure, nicht aber bei den nicht enolisierbaren Dialkylviolursäuren auftreten, und daß sich das farblose Leukosalz doch mit blauer Farbe in Pyridin löst: es wird also in Lösung vom Silber noch Pyridin (wohl 2 Mol.) zum Silberdipyridinsalz gebunden, aber in festem Zustand nicht festgehalten.

Das farblose Dipyridinsilberviolurat durch Erhitzen in farbloses Silberviolurat zu verwandeln, war nach den Versuchen des Hrn. Lifschitz nicht möglich. Das Salz verliert selbst im fast absoluten Vakuum beim Erhitzen sein Pyridin sehr schwierig, und dann nur unter Bildung des bekannten grünen Silberviolurats.

Farbe der Lösungen von Dimethyl- und Diphenyl-violuraten.

Die verschiedenfarbigen Salze mit verschiedenen farblosen Kationen werden in verdünnten wäßrigen Lösungen natürlich ebenfalls gleichfarbig, indem sie die Ionenfarbe annehmen. Doch zeigen sehr leicht lösliche Salze bisweilen bereits in konzentrierten wäßrigen und auch in Alkohol-Lösungen merkbliche Farbenunterschiede. Alsdann vertieft sich auch hier die Farbe der Lösung mit zunehmender Stärke des Kations, z. B. bei den Lösungen der

Alkalisalze aus Diphenyl-violursäure.

	In konz. wäßrig. Lösung	In konz. Methylalkohol- Lösung
Li-Salz	rotviolett	rot
Na-Salz	violettrot	violettrot
K-, Rb-, Cs-Salz	violett	blauviolett

Aber auch in nicht dissoziierend wirkenden Medien vertieft sich die Farbe der Alkalisalze ähnlich wie im festen Zustande mit zunehmender Stärke der Kationen, also vom Lithium bis zum Caesium.

Alkalisalze aus Diphenyl-violursäure in Chloroform.

Li	Na	K	Rb	Cs
orangerot	rot	violettblau	blauviolett	blau

Alkalisalze aus Dimethyl-violursäure in Phenol.

	Li	Na	K, Rb, Cs
Verdünnte Lösung	gelb	gelborange	orange
Konzentrierte Lösung	orange	rot	carmoisinrot

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

Daß die Lösungsfarbe durch negative Lösungsmittel geschwächt und durch positive verstärkt wird, zeigt die folgende Tabelle, in der die Lösungsmittel nach der Zunahme ihrer auxochromen Wirkung angeordnet sind. Die Phenollösungen enthielten, um die der Hydrolyse entsprechende »Phenolyse« zu kompensieren, stets etwas überschüssiges Alkaliphenolat.

	Phenol	Chloroform und Essigester	Aceton	Pyridin
Li-Dimethylviolurat	gelborange	unlöslich	unlöslich	carmoisinrot
Ag- »	rot	»	»	blau
Li-Diphenylviolurat	orange	rotorange	rot	violett
K- »	rot	blauviolett	blau	blau
Cs- »	rotviolett	blau (violettstichig)	blau	blau

Die Farbvertiefung steigt also sowohl mit der Zunahme der positiven Natur der Metalle, also in vertikaler Richtung, als auch mit der der Lösungsmittel, also in horizontaler Richtung.

Molekulargewichtsbestimmungen von Dimethylvioluraten in nicht wäßrigen Lösungen waren wegen der meist ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nur in wenigen Fällen ausführbar.

Lithiumdimethylviolurat in Methylalkohol ist in verdünnten (violetten) Lösungen weitgehend, in konzentrierteren (roten) nur teilweise dissoziiert.

Lösungsmittel: Methylalkohol. Mol.-Erhöhung. 8.8.

Lösungsmittel g	Substanz g	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber.
14.6	0.340	0.206°	99	} 191
14.6	0.633	0.323°	118	

In Phenol sind die Dimethylviolurate aber zufolge der Gefrierpunktsmethode monomolekular.

Lithiumsalz (verd. orangegelb, konz. orangerot).

16.4	0.382	0.894°	193	} 191
16.4	0.672	1.523°	199	
16.4	0.960	2.124°	204	

Rubidiumsals (verd. orange, konz. carmoisinrot).

15.0	0.470	0.910°	255	} 269.5
15.0	0.676	1.250°	267	
15.0	0.887	1.570°	278	

Diphenylviolurate sind zwar in indifferenten Medien leichter löslich, aber in diesen Lösungen auch viel zersetzlicher; die von Hrn. Lifschitz nach der Siedemethode ausgeführten Versuche erweisen dies für die Chloroformlösungen des Kaliumsalzes und ergaben nur für verdünnte Lösungen von Äthylacetat ein befriedigendes Resultat:

Äthylacetat	K-Salz	Δ	Mol.-Gew. gef.	ber.
13.5 g	0.1083	0.057°	353	347

Das blaue Salz ist also wirklich monomolekular. Daß auch alle anderen polychromen Salzlösungen monomolekular sind, wird in der folgenden Arbeit an Oximidooxazolonsalzen gezeigt werden.

Absorptionsspektren der Säuren und ihrer polychromen Alkalisalzlösungen.

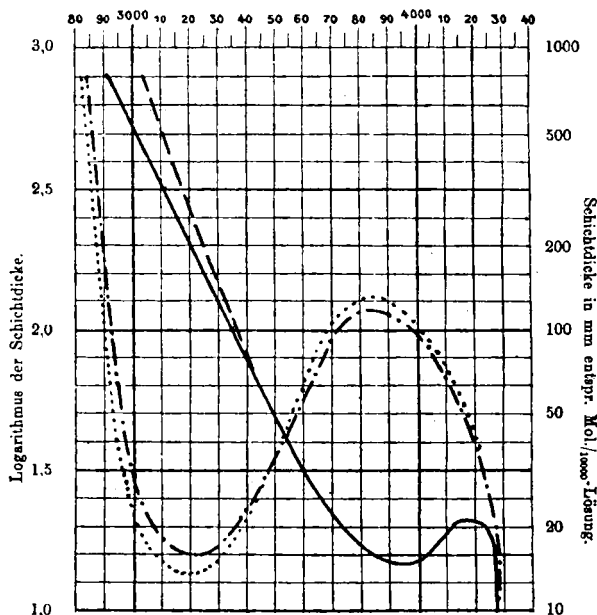
Nach Tafel I zeigt Dimethylviolursäure im äußersten Ultraviolett ein sehr schwaches Band, während Violursäure nach Hartley¹⁾ nur

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 87, 1796 [1905].

allgemein absorbieren soll. Durch Salzsäure wird das Ultraviolett-Spektrum kaum, durch Alkalien aber sehr stark verändert, und zwar ausgesprochen selektiv, wobei aber die Natur und Menge des Alkalis in der sehr verdünnten alkoholischen Lösung ohne merklichen Einfluß ist.

Tafel I.

Alkohol-Lösungen der Dimethylviolursäure und ihrer Alkalisalze im Ultraviolett.



Volle Kurve: Dimethylviolursäure in Alkohol, farblos.

Strich-Kurve: Dimethylviolursäure + 100 Mol. HCl.

Punkt-Kurve: Dimethylviolursäure + 20 Mol. K-Alkoholat, violett.

Strich-Punkt-Kurve: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Dimethylviolursäure} + 2 \text{ Mol. Li-Alkoholat, violett.} \\ \text{„} + 20 \text{ Mol. Li-} \text{„} \text{„} \\ \text{„} + 20 \text{ Mol. Na-} \text{„} \text{„} \end{array} \right.$

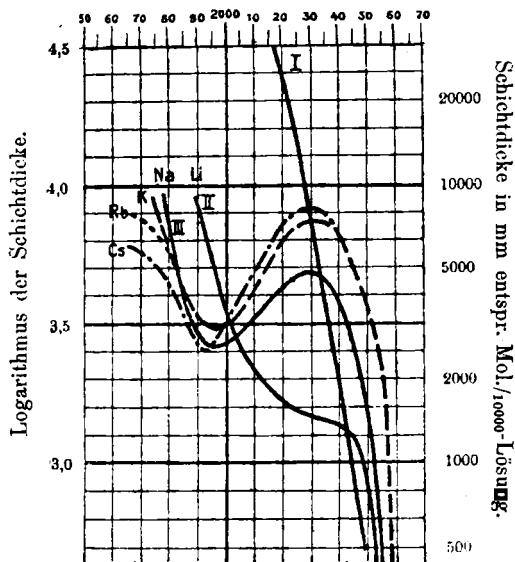
Die folgende Tafel II zeigt die Absorptionskurven der Alkalidimethylviolurate im sichtbaren Spektrum in Phenol, worin sie nach den oben angeführten Bestimmungen nicht dissoziiert sind. Die Steigerung der Farbintensität vom Lithium- bis zum Caesiumsalz nimmt trotz der anscheinenden Farbidentität der K-, Rb- und Cs-Lösungen regelmäßig zu. Die Lösungen enthielten auch hier zur Vermeidung der Phenolyse einen Überschuß der entsprechenden Base und zur Vermeidung des Erstarrens etwa 30% Benzol. Hervorzuheben ist nur

noch, daß das Spektrum der gelben Phenollösung der freien Säure nur allgemein absorbiert, aber gegenüber dem der farblosen Alkohollösung um 400—500 Schwingungszahlen, also sehr stark verschoben ist; zweifellos liegt eine Verbindung mit Phenol, sei es nach Art der Oxoniumsalze oder der Phenochinone vor, worauf auch später folgende Beobachtungen hinweisen.

Tafel II.

Lösungen der Dimethylviolursäure und ihrer Alkalisalze
in Phenol + 30 Proz. Benzol, im sichtbaren Spektrum.

Schwingungszahlen.



Volle Kurve I: Dimethylviolursäure, hellgelb.

Volle Kurve II: Lithiumsalz, gelb.

Volle Kurve III: Natriumsalz, orangegelb.

Strich-Kurve: Kaliumsalz, orange.

Punkt-Kurve: Rubidiumsalm, orange.

Strich-Punkt-Kurve: Cäsiumsalz, orange.

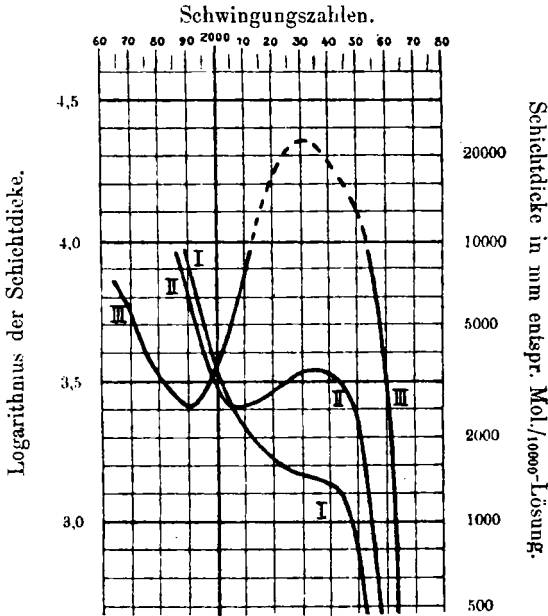
Alle Salzlösungen enthalten Überschuß der betr. Base.

Tafel III zeigt den großen Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption und zwar am Lithiumsalz, das wegen seiner Löslichkeit am besten zu untersuchen war. Die Kurve der roten Pyridinlösung ist viel stärker nach dem Rot hin verschoben, und vor allem viel stärker selektiv, als die der gelb-orangen Phenollösung, die fast nur

allgemein absorbiert. Merkwürdig ist, daß gegenüber der Unempfindlichkeit der meisten Salzlösungen gegen überschüssige Alkalien, die Absorption hier durch Überschuß von Lithiumhydrat (oder Lithiumphenolat) verändert wird.

Tafel III.

Lithium-Dimethylviolurat in verschiedenen Medien im sichtbaren Spektrum.



Kurve I: Li-Salz in Phenol + 30% Benzol, + 2 Mol. Lithion, gelb.

Kurve II: » » » + 30% Benzol, ohne Lithion, orange.

Kurve III: » » Pyridin, carmoisinrot; punktierter Teil extrapoliert.

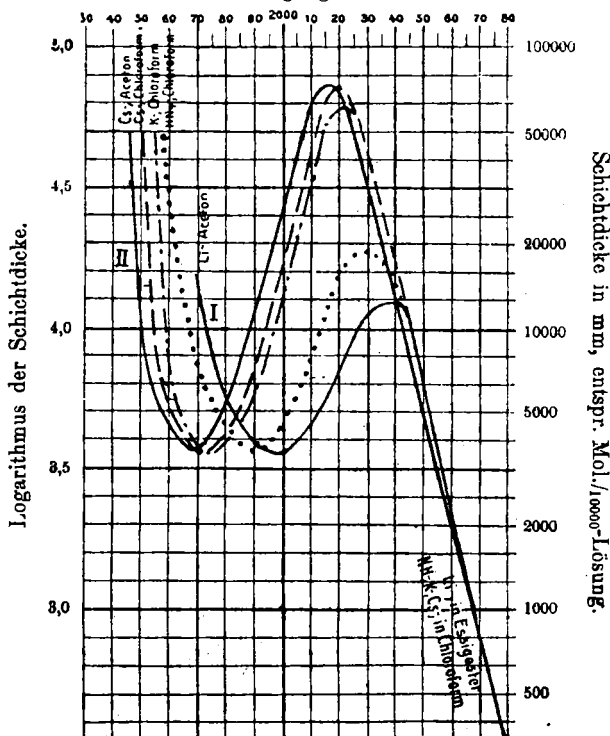
Noch wichtigere und geradezu entscheidende Resultate ergab die optische Untersuchung der Alkali-diphenylviolurate, da deren Löslichkeit in Chloroform, Essigester und anderen nicht dissoziierenden und im Ultraviolett wenig absorbierenden Flüssigkeiten gestattete, diese zum Teil sehr verschiedenfarbigen Lösungen sowohl im sichtbaren als auch im unsichtbaren Teile des Spektrums optisch zu vergleichen. Im Ultraviolett konnten allerdings, da Chloroform in größeren Schichtdicken doch merklich absorbiert, nur dünne Schichten von 7—0.07 mm in entsprechend konzentrierten Lösungen untersucht werden, und zwar in einer von Dr. Schäfer konstruierten Modifikation des gewöhnlichen »Baly-Gefäßes«, wodurch noch sehr dünne Schichtdicken durch eine feine Mikrometerschraube sehr genau gemessen werden können. Hrn. Dr. K. Schäfer sei auch an dieser Stelle für

die Überlassung seines erst später zu beschreibenden Apparates bestens gedankt.

Tafel IV.

Lösungen von Alkalisalzen der Diphenylviolursäure in indifferenten Medien, im sichtbaren Spektrum.

Schwingungszahlen.



Volle Kurve I: Li-Salz in Aceton, rot (wegen geringer Löslichkeit nicht weiter zu verfolgen).

Punkt-Kurve: NH_4 -Salz in Chloroform, carmoisinrot.

Strich-Punkt-Kurve: K-Salz in Chloroform, blauviolett.

Strich-Kurve: Cs-Salz in Chloroform, blauviolett.

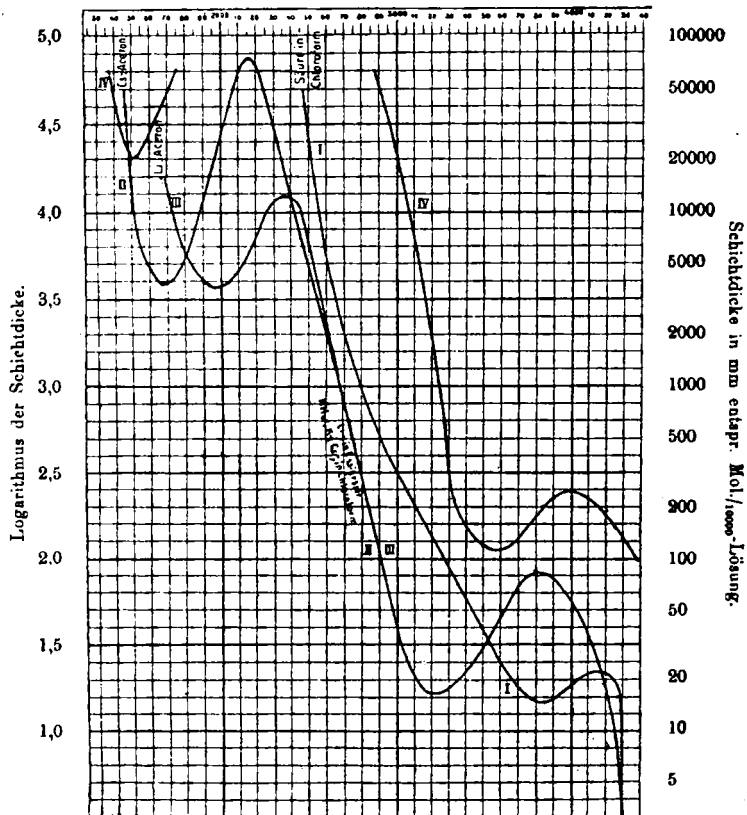
Volle Kurve II: Cs-Salz in Aceton, rein blau.

Nach Tafel IV sind die roten, violetten und blauen Lösungen der verschiedenen Alkalidiphenylviolurate in verschiedenen indifferenten Medien einander optisch sehr ähnlich; nur daß die roten Lösungen weniger stark selektiv absorbieren und weniger stark nach dem Rot hin verschoben sind. Außerdem sieht man wieder, daß die »blauesten« Lösungen die des Caesiumsalzes sind, und daß auch hier Aceton noch mehr als Chloroform den blauen Salztypus begünstigt; endlich aber

auch, daß alle verschiedenfarbigen Salzlösungen von etwa $1/\lambda = 2600$ an optisch identisch werden. Auch die rote Pyridinlösung von Lithiumdimethylviolurat (s. Tafel III) ist diesen Salzkurven bereits ähnlich, so daß nur die gelbe Phenol-Lösung des Lithiumsalzes (Tafel III) durch das Zurücktreten einer selektiven Absorption optisch von den übrigen Salzlösungen abweicht.

Tafel V.

Lösungen der Diphenylviolursäure und ihrer Alkalisalze in indifferenten Medien.
Schwingungszahlen.



Kurve I: Diphenylviolursäure in Chloroform, farblos.

Im sichtbaren Spektrum.

Kurve II: Li-Salz in Aceton, rot.

Kurve III: Cs-Salz in Aceton, rein blau.

Im unsichtbaren Spektrum.

Kurve II: Li-Salz in Essigester, rot; von ca. $1/\lambda 2600$ an fast identisch mit

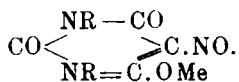
Kurve III: NH_4 -, K-, Cs-Salz in Chloroform (karmoisinrot, blauviolett, blauviolett).

Kurve IV: Nitrosoisopropylaceton in Wasser, blau; nach Baly und Desch.

Die letzte Tafel V ist am bemerkenswertesten. Sie enthält die aus gesonderten Photographien im sichtbaren und unsichtbaren Spektrum zusammengefügteten Absorptionskurven der Säure, ihrer beiden optisch verschiedensten (Li- und Cs-)Salze in Aceton und endlich die Kurven eines echten blauen aliphatischen Nitrosokörpers. Die Kurven der übrigen Salzlösungen sind der Deutlichkeit wegen hier weggelassen (s. Fig. IV). Die freie Säure oder vielmehr Pseudosäure absorbiert — mit Ausnahme eines ganz kleinen Bandes im äußersten Ultraviolett — nur allgemein; die rosafarbenen bis blauen Salzlösungen charakterisieren sich durch ein gemeinsames, unveränderliches, starkes Band im Ultraviolett und außerdem noch durch ein zweites, aber an Größe und Lage variables Band im sichtbaren Spektrum. Je stärker positiv das Metall und auch das Lösungsmittel ist, und je mehr sich dementsprechend die Farbe der Salzlösung vertieft, je blauer sie also wird, um so größer wird dieses variable Band im sichtbaren Spektrum, und um so mehr wandert es gleichzeitig nach dem roten Ende des Spektrums. Um so ähnlicher wird damit aber auch die Absorptionskurve der blauen Salze — und das ist das wichtigste optische Resultat — der der aliphatischen blauen Nitrosokörper (Kurve V).

Diese Ähnlichkeit ist so groß, daß sie zu dem Schluß berechtigt:

Die blauen Violurate besitzen die Struktur von Nitrosoenolsalzen,



Die Violursäuren werden also als echte Oximidoketone um so vollständiger in die Salze der strukturisomeren Nitrosoenole verwandelt, je stärker positiv die betreffenden Metalle und die betreffenden Lösungsmittel sind, so daß im letzteren Falle das Lösungsgleichgewicht in der Aceton- und Pyridinlösung der Caesiumsalze praktisch (fast) vollständig zugunsten dieser Nitrosoenolsalze verschoben ist.

Je schwächer positiv die Metalle und die Lösungsmittel werden, um so mehr geht die Intensität und auch die Lage des »Nitrosobandes« nach der Richtung der »Oximidoketonkurve« zurück, um in der Phenollösung des Li-Salzes fast zu verschwinden. Danach stehen die roten und noch mehr die gelben Salze und Salzlösungen den echten Oximidosalzen näher. Doch können auch diese Violurate wenigstens in Lösung, nicht konstitutiv unveränderte Oximidoketon-salze mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNO} \cdot \text{Me}$ sein, weil sie stets noch intensiver farbig als die Leukosalze (Ag-Dipyridinviolurat, Ag- und Tl-Diphenylviolurat) sind und auch in Lösung im Ultraviolett stark selektiv absorbieren.

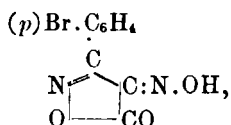
Auf welche Weise die Ergebnisse dieser optischen Untersuchung für die Bestimmung der Konstitution der pantochromen Salze zu verwerthen sind, wird in der übernächsten Arbeit gezeigt werden.

4. A. Hantzsch und J. Heilbron: Über pantochrome Salze aus Oximido-oxazolonen.

(Eingegangen am 15. November 1909.)

Ähnlich dem Methyl- und dem Phenylloximidoxazon¹⁾ liefern auch das *p*-Brom- und das *p*-Methoxyderivat des letzteren pantochrome Salze mit farblosen Basen. Von ihnen zeichnen sich besonders die Salze des *p*-Bromderivats durch relative Beständigkeit sowie durch die Fähigkeit aus, sich in indifferenten Medien mit verschiedener Farbe zu lösen; sie haben daher besonders geeignete Objekte zur Aufklärung der eigenartigen Phänomene der Pantochromie und Chromotropie dieser Salze geliefert. Wir geben zunächst die experimentellen Daten.

p-Bromphenyl-oximidoxazon,



wurde ganz analog dem bromfreien Körper erhalten.

p-Brombenzoylessigester, bisher noch nicht bekannt, wurde genau nach Claisen²⁾ aus *p*-Brombenzoesäureester als gelbes Öl erhalten, das ohne weitere Reinigung durch Hydroxylamin nach Hantzsch³⁾ in das *p*-Bromphenyloxazon — seideglänzende Blättchen aus heißem Alkohol vom Zersetzungspunkt 118° — übergeführt und schließlich nach Claisen⁴⁾ durch salpetrige Säure in das obige Oximidoderivat verwandelt wurde. Letzteres krystallisiert aus der heißen Alkohollösung nach Zusatz von Wasser als schwach gelbes Hydrat und wird bei 100° wasserfrei.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}, \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 6.27. Gef. H_2O 6.30.

Das wasserfreie Oximidoketon ist rein gelb, zersetzt sich bei 166° und ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol mit roter Farbe, leichter in Aceton, Äther und Benzol mit gelber Farbe. Aus konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser unzersetzt fällbar.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1007 [1909].

²⁾ Diese Berichte **20**, 693 [1887].

³⁾ Diese Berichte **24**, 502 [1891].

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 142 [1891].