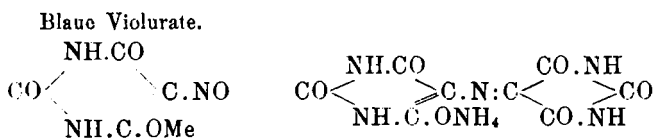


**6. A. Hantzsch und Robert Robison:
Notiz über Purpursäure.**

(Eingegangen am 15. November 1909.)

Durch den Nachweis, daß die blauen Violurate Nitrosoenolsalze, also Enolderivate des wahren Nitrosomalonylharnstoffs sind, ist zwischen diesen Salzen und dem Murexid nach den Arbeiten von Piloty¹⁾ sowie von Slimmer und Stieglitz²⁾ eine nähere Beziehung hergestellt worden; die Purpursäure erscheint hiernach als die Enolform eines Nitrosomalonylharnstoffs, in dem das Sauerstoffatom der Nitroso-Gruppe durch den Rest des Malonylharnstoffs ersetzt ist, und damit als ein Derivat des bisher nur in gewissen Salzen fixierten blauen Isomeren der gewöhnlichen Violursäure:



Murexid nach Slimmer u. Stieglitz, bzw. Piloty.

Auf die beiden anderen, von Piloty vorgeschlagenen Formeln, deren eine meiner früher für die roten Violurate diskutierten Formel entspricht und deren andere als die eines Stickstoffsalzes kaum wahrscheinlich ist, soll hier nicht eingegangen werden. Dafür ist aber hervorzuheben, daß auch die Purpurate ähnlich den Violuraten in verschiedenen Farben auftreten. Und wenn die Farbunterschiede der Purpurate geringer und nicht so augenfällig sind, so liegt dies wohl daran, daß freie Purpursäure bereits orange, also stark farbig, freie Violursäure aber nur ganz schwach grünlichgelb ist.

So soll nach älteren Literaturangaben neben den roten Alkalipurpuraten ein dunkelgrünes Calciumsalz bestehen; und nach Piloty existiert das rote bis braunrote Natriumsalz auch noch mindestens in einer grünen Form.

Diese Beziehungen veranlaßten zu einer erneuten Untersuchung der Purpursäure und ihrer Salze, die freilich mit einer Ausnahme nichts neues ergab. So waren die Versuche zur Darstellung von farbigen Estern und zur Isolierung der freien Purpursäure nicht erfolgreicher als die von Möhlau und Litter³⁾; sie bestätigten nur, daß die freie Purpursäure orange ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. **333**, 22 [1904].

²⁾ Amer. Chem. Journ. **31**, 661 [1904].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **73**, 448 [1905].

Dagegen konnte die Dissoziationskonstante der Purpursäure trotz deren Unbeständigkeit, allerdings nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen, bestimmt werden. Hierzu bedurfte man zunächst völlig reinen Murexids. Da die übliche Verunreinigung, Uramil, fast dieselbe Zusammensetzung besitzt, konnte die Reinheit des Murexids nicht analytisch, sondern am besten durch Konstanz der Leitfähigkeit der sorgfältig gereinigten Präparate erwiesen werden. Danach war selbst das nach Piloty und nach Hartley¹⁾ gereinigte Salz doch noch nicht völlig rein. Ganz reines Murexid kann man sehr einfach, aber freilich auch nur in geringer Menge, dadurch gewinnen, daß man kalt gesättigte wäßrige Lösungen der unreinen Präparate filtriert, festes Chlorammonium hinzufügt und nun die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab kräftig reibt, wobei sich das Salz feinkrystallinisch abscheidet. Abfiltriert, etwas ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, erwies es sich als völlig rein durch die konstante Leitfähigkeit.

Wegen der Zersetzlichkeit der untersuchten Stoffe wurde die Leitfähigkeit bei 0° bestimmt. Die geringe Löslichkeit des Murexids gestattete nur die Untersuchung ziemlich verdünnter Lösungen. Von den drei nach obigem Verfahren gereinigten Proben entstammte die erste einem Präparate von Kahlbaum, die zweite einem vorher nach Piloty und die dritte einem vorher nach Hartley gereinigten Salz.

Mol. Verdünnung	256	512	1024	∞
Mol. Leitfähigkeit 1	50.9	51.0	51.5	
» » 2	51.2	51.9	52.1	
» » 3	51.6	—	—	
Mittel	51.2	51.5	51.8	52.9

Freie Purpursäure ist zwar bekanntlich nicht existenzfähig; daß sie aber in wäßriger Lösung vorübergehend haltbar ist, d. i. erst langsam in Uramil und Alloxan zerfällt, zeigt sich schon dadurch, daß die rotviolette Lösung von 1 Mol. Murexid, namentlich bei niedriger Temperatur, erst langsam entfärbt wird. Man konnte daher bei 0° das System (Murexid + HCl = Purpursäure + NH₄Cl) mit einiger Vorsicht messen. Diese bereits vor mehreren Jahren von Abeatici²⁾ ausgeführten Versuche führten mit reinem Murexid zu etwas höheren Anfangswerten.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **87** 1981 [1905].

²⁾ Dissertation, Würzburg 1901.

Äquivalente n_{256} -Lösungen von Murexid und Salzsäure wurden im Thermostaten auf 0° gekühlt und dann rasch in dem ebenfalls vorher auf 0° gekühlten Widerstandsgefäß gemischt. Alsdann konnte die erste Messung bereits nach einer Minute gemacht werden. Weitere Messungen nach bestimmten Zeiten zeigten, daß die Leitfähigkeit in der verdünnten Lösung ($v = 512$) so langsam zurückging, daß auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden konnte. Erst nach mehreren Tagen war die Lösung farblos geworden. In der folgenden Tabelle ist die Leitfähigkeit des Chlorammoniums bei 0° bereits abgezogen. Der kleine Endwert der entfärbten Lösung ($\mu = \text{ca. } 21$) ist jedenfalls durch Uramil und Alloxan, bzw. durch deren weitere Zersetzungsprodukte hervorgerufen.

Purpursäure bei $v = 512$ und 0° .

I		II	
Minuten	μ	Minuten	μ
(0)	(225)	0	(224)
1	220	1	219
2	215	2	217
3	211	5	210
5	206	10	198
10	193	15	188
15	184	20	178
20	175	30	163
25	167	40	150
3 Tage; Lösung farblos	20.4	4 Tage; Lösung farblos	22.3

Aus der Leitfähigkeit des Murexids und des HCl bei 0° ergibt sich, wenn man die Leitfähigkeit von NH_4Cl gleich der von KCl auch bei 0° setzt¹⁾:

$$\begin{array}{rccccccc} \mu \propto \text{HCl} & - & \mu \propto \text{NH}_4\text{Cl} & + & \mu \propto \text{Murexid} & = & \mu \propto \text{Purpursäure} \\ 278.8 & - & 82.9 & + & 52.9 & = & 248.8 \end{array}$$

Hiernach berechnet sich der Dissoziationsgrad der Purpursäure bei $v = 512$ zu 0.90, und die Dissoziationskonstante der Purpursäure $K = 0.0158$. Purpursäure ist also rund 500-mal so stark wie Violursäure, und gehört zu den sehr starken organischen Säuren.

Dieser Unterschied erscheint sehr auffallend angesichts der Tatsache, daß die Purpursäure nach obigem als ein Derivat der ziemlich schwachen Violursäure aufgefaßt werden kann, deren Nitrososauerstoff durch den Rest des Malonylharnstoffs ersetzt ist. Die Auffälligkeit verschwindet aber, wenn man bedenkt, daß diese Substitution eben nicht für die farblose Pseudoviolursäure, das echte Oxim, sondern

¹⁾ Muller und Bauer, Journ. chim. phys. 2, 495 [1904].

für die im freien Zustande nicht existierende, blauviolette, wahre Violursäure gilt, die nur in der wäßrigen Violursäurelösung in kleinen Mengen als farbiges Ion besteht. Die wahre Violursäure würde somit, was schon einmal¹⁾ gegen eine abweichende Ansicht H. Eulers²⁾ ausgeführt wurde, wohl tatsächlich eine der stärksten organischen Säuren sein, wenn sie sich nicht spontan weitgehend zu der sehr schwachen farblosen Pseudoviolursäure isomerisierte.

Schließlich noch ein Wort über Pilotys Auffassung des Alloxans als ein Chinon. Da Chinone farbig sind und durch ein selektives Absorptionsspektrum charakterisiert werden, Alloxan aber farblos ist und nach Hartley³⁾ nur allgemeine Absorption zeigt, so liegt meines Erachtens kein genügender Grund vor, das freie Alloxan zu den Chinoniden zu zählen. Hierdurch werden aber natürlich die übrigen Schlüsse Pilotys über die chinoide Natur zahlreicher Alloxan-Derivate keineswegs alteriert.

7. A. Hantzsch und K. Meisenburg: Über die Molrefraktionen isomerisierbarer und ungesättigter Säuren, sowie ihrer Salze.

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Nach der optischen Untersuchung einiger Oximidocyanverbindungen durch P. Th. Müller⁴⁾, sowie des Acetessigesters, Camphocarbonsäureesters und verwandter enolisierbarer Ketone durch J. W. Brühl⁵⁾ besitzen deren Salze abnorm große Molrefraktionen, was nach diesen Forschern als das Zeichen einer intramolekularen Umlagerung, also z. B. einer Enolisierung der Ketone bei der Salzbildung, anzusehen ist.

Im Anschluß an die zahlreichen, von dem einen von uns ausgeführten Arbeiten über Nitroparaffine, Nitrophenole, Aldehydphenole (Oxybenzaldehyde) und deren Salze haben wir auch die Molrefraktionen dieser Stoffe und ihre Veränderung bei der Salzbildung mit Einschluß des Oxyazobenzols untersucht. Hierbei sollten auch die bekannten, für die Erforschung von Umlagerungen wichtigen Reihen:

1. nicht isomerisierbare Alkyl- und Acylverbindung,
2. isomerisierbare (oder partiell isomerisierte) Wasserstoffverbindung,
3. isomerisierbare (oder total isomerisierte) Alkaliverbindung,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2107 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2268 [1906].

³⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 1796 [1905].

⁴⁾ Bull. soc. chim. [3] **27**, 1015 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 3943 [1904] und **38**, 220 [1905].