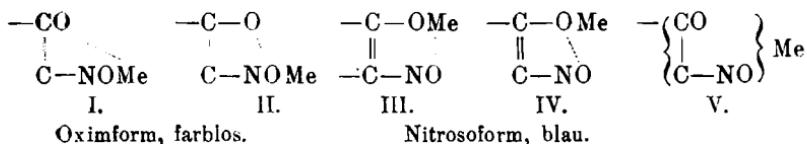


**422. J. Lifschitz: Über die polychromen Salze von Oximido-ketonen.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Die Salzbildung der Violursäuren und verwandter Oximidoketone ist von A. Hantzsch und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden. Dabei zeigte sich bekanntlich, daß diese Säuren mit an sich »farblosen« Metallen Salze von fast jeder Farbe zu bilden vermögen, deren ebenfalls gefärbte Lösungen in sogenannten indifferenten Medien stets monomolekulares Salz enthielten. Da auch ein und dasselbe Salz in verschiedenen gefärbten festen Modifikationen auftrat, beziehentlich sich in verschiedenen Medien mit verschiedener Farbe monomolekular auflöste, mußte als Ursache dieser Polychromie-Erscheinungen eine Isomerie angenommen werden, über deren Natur die spektroskopische Untersuchung der polychromen Salzlösungen Schlüsse zu ziehen erlaubte. Die unter den damals untersuchten Salzlösungen am tiefsten gefärbten blauen sollten danach wegen ihrer optischen Analogie zu aliphatischen Nitrosokörpern Nitroso-enolsalze III oder IV, die farblosen und schwach gelben Lösungen dagegen echte Oximidoketonsalze I oder II enthalten.



Die optisch zwischen beiden Reihen liegenden orangefarbigen, roten und violetten Salzlösungen konnten endlich entweder innere Komplexsalze, von einer in dem Symbol V implicite enthaltenen Formel, wahrscheinlich aber Gemische von blauer und *leuko*-Form enthalten. In entsprechender Weise wäre auch die Polychromie der festen Salze, speziell die Existenz verschiedenfarbiger Modifikationen eines und desselben Salzes zu erklären<sup>2)</sup>.

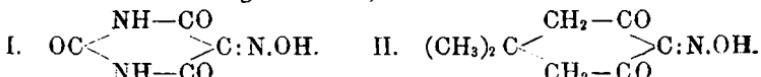
Wie im Folgenden gezeigt werden wird, vermag neben dem systematischen Vergleich der verschiedensten polychromen Säuren insbesondere das Studium der elektrischen Leitfähigkeit polychromer Salzlösungen weitere Aufschlüsse über die Konstitution der Chromoisomeren zu geben. Die bisher erhaltenen Resultate stehen

<sup>1)</sup> Vergl. die zusammenfassenden Abhandlungen von A. Hantzsch, B. 42, 966 [1909]; 43, 82 [1910].

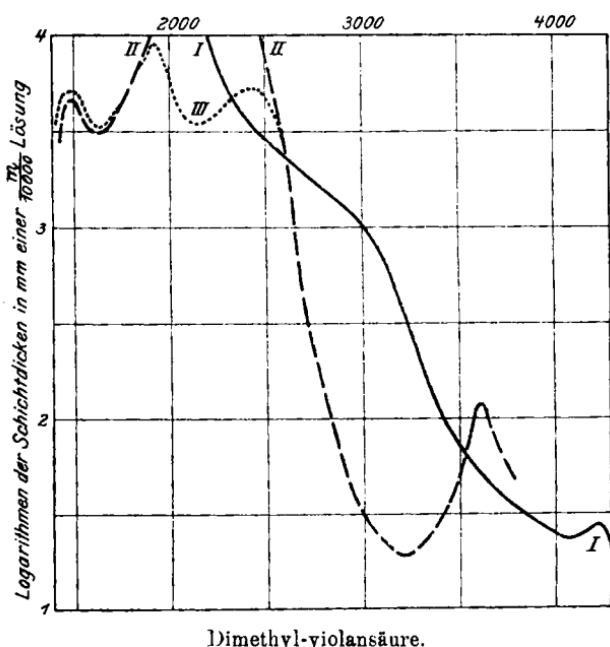
<sup>2)</sup> Faßt man die festen polychromen Salze als feste Lösungen zweier nicht in allen Verhältnissen mischbaren Stoffe (Oximido-keton und Nitroso-enol) auf, so bietet die Existenz fester chromatoper Formen und ihre Umwandlung, der Erklärung keine Schwierigkeit.

im Einklang mit der auf rein optischen Beobachtungen basierten Theorie von A. Hantzsch, die jedoch in mehrfacher Beziehung erweitert werden muß.

Die bisher als polychrom erkannten Oximidoketone besaßen meist einen komplizierten Bau und enthielten namentlich stickstoffhaltige und aromatische Ringsysteme. In der Absicht, möglichst einfache polychrome Stoffe zu studieren, wurde zunächst das der Violursäure I besonders ähnliche Isonitroso-dimethyl-dihydro-resorcin II, für das ich der Kürze halber den Namen Dimethyl-violansäure vorschlagen möchte, untersucht.



Tafel I.



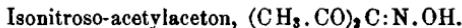
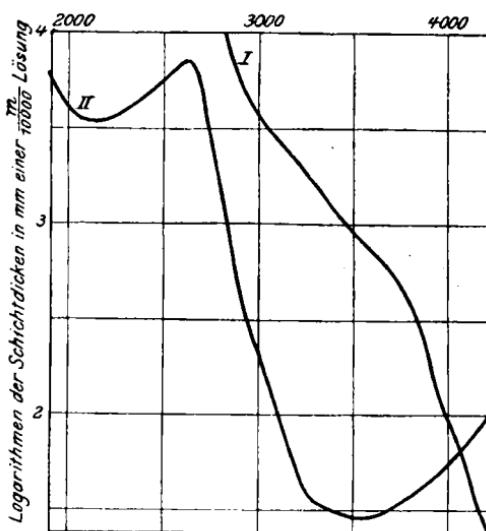
Dimethyl-violansäure.

- I. Volle Kurve: freie Säure in Methylalkohol, gelblich.
- II. Strich-Kurve: Blaues Natriumsalz in Methylalkohol, blau.
- III. Punkt-Kurve: Grünes " " " " , grün,  
von 2600 ab identisch mit II.

Anmerkung: Die Untersuchung der Absorptionsspektren geschah in bekannter Weise auf photographischem Wege, und zwar im Ultraviolet mit Hilfe eines Steinheilschen Quarzspektrographen (Color-Platten von Westendorp und Wehner — Metol-Adurol-Entwickler, Hauff.), im Sichtbaren mit Hilfe eines Gitterspektrographen von Peacock & Co., London (Spektral-Platten von Wratten, Wainwright & Co. — Rodinal-Entwickler).

Dieses stickstofffreie rein aromatische Oximidoketon, dem auch die dritte CO-Gruppe der Violursäure fehlt, bildet nun neben roten und blauen, sogar tiefgrüne Alkalosalze, auf deren interessante Eigenschaften noch zurückzukommen sein wird. Danach ist weder der dritten CO-Gruppe, noch, wie zu erwarten, den cyclostaticischen Stickstoffatomen der Violursäure ein prinzipieller<sup>1)</sup> Einfluß auf das Zustandekommen der Polychromie zuzuerkennen. Von viel größerer Bedeutung hierfür ist dagegen, wie das Beispiel des ferner untersuchten Isonitroso-acetylacetons lehrt, die Ringstruktur der Oximidoketone. Denn die Salze des Isonitroso-acetylacetons zeigen zwar auch eine von Orange bis Rot variierende Farbe, und ihre Lösungen unterscheiden sich von denen des farblosen freien Oxims in derselben charakteristischen Weise, wie die Violuratlösungen von denen der Violursäure, nämlich insbesondere durch ein neues Absorptionsband im sichtbaren Teil des Spektrums (Taf. II). Es gelingt jedoch weder poly-

Tafel II.



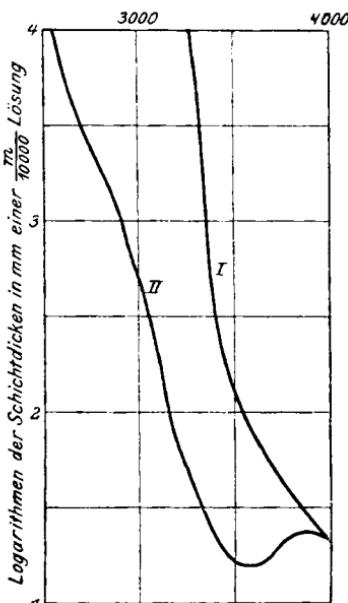
I frei in Alkohol, II mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol.

chrome Formen ein und desselben Salzes noch auch tiefer als rot gefärbte Salze überhaupt zu erlangen, und endlich sind diese farbigen

<sup>1)</sup> Wohl aber beeinflussen das Vorhandensein und die Natur derartiger dritter Gruppen die Farbe und Stabilität polychromer und chromotroper Formen sehr weitgehend, wie am Beispiel der Thio-violursäuren und Isonitroso-malonylguanidine noch gezeigt werden wird.

Salze ungemein unbeständig. Daß umgekehrt jedoch Ringstruktur allein bei Oximidoketonen keine Umlagerungsfähigkeit zu NO-Körpern und erst recht keine Polychromie-Erscheinungen hervorruft, erkennt man am Verhalten des Fluorenon-oxims, dessen Salze nach Taf. III ebensowenig ein Band im Sichtbaren zeigen, wie die des Benzo-phenon-oxims (Taf. IV).

Tafel IV.



Benzophenon-oxim,  $(C_6H_5)_2C:N.OH$ .  
 I in Alkohol nach R. Nowak<sup>2)</sup>,  
 II in Alkohol mit überschüssigem  
 Natrium-Äthylat.

Aromatische Gruppen, und zwar nicht nur Phenyl-, sondern auch Benzoylgruppen, verleihen der Oximidogruppe ebenfalls keine Umlagerungsfähigkeit; so zeigen nach C. B. Hartung<sup>3)</sup> die Benzil-monoxime und ebenso nach Taf. V Isonitroso-dibenzoyl-methan in alkalischer Lösung nur allgemeine Absorption im Sichtbaren.

#### Chromoisomere Salze aus Dimethyl-violansäure.

Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin, im Folgenden als Dimethyl-violansäure bezeichnet, bildet mit an sich farblosen Metallen und Basen

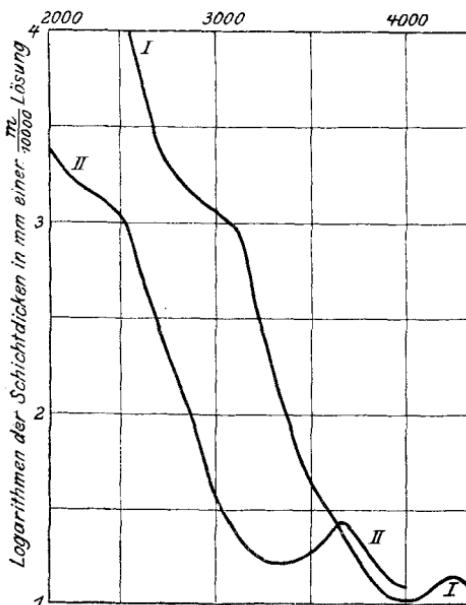
<sup>1)</sup> Diss. Leipzig. 1910.

<sup>2)</sup> vergl. Funcke, Diss. Leipzig, Stewart, J. Lond. Chem. Soc. 99, 459 [1911].

<sup>3)</sup> Diss. Leipzig 1910.

rote, rotviolette, häufiger aber blaue und grüne Salze, unter denen die isomeren Formen des Natriumsalzes besonderes Interesse verdienen.

Tafel V.



Isonitroso-dibenzoylmethan,  $(C_6H_5CO)_2CNOH$ .

I freies Oxim in Alkohol,

II mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol.

Löst man nämlich die kornblumenblaue, in Blättchen prächtig krystallisierende Form dieses Salzes in Methylalkohol auf, so geht die zunächst ebenfalls kornblumenblaue Farbe der Lösung je nach der Konzentration rascher oder langsamer in Blaugrün und schließlich tiefes Dunkelgrün über und enthält dann das grüne Chromoisomere, das auch, wie im experimentellen Teile beschrieben wird, aus dieser Lösung in krystallisiertem und analysenreinem Zustande gewonnen werden kann. Aus den blaugrünen Übergangslösungen können ebenfalls gut krystallisierende, blaugrüne oder grünblaue Mischsalze gefällt werden. Alle diese blauen bis grünen Lösungen enthalten nur monomolekulares, teilweise dissoziertes Salz, wie die folgenden ebullioskopischen Messungen zeigen<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die Messungen wurden in zwei hintereinander geschalteten Beckmann-Apparaten mit elektrischer Heizung (0.6 A.) vorgenommen, deren einer nur mit Lösungsmittel — reinem Methylalkohol »Kahlbaum« — beschickt war. Die

## I. Blaues Salz, in großen Blättchen krystallisiert.

| g Sbst. | g Lösungsmittel | <i>A</i> | M. gef. | M. ber. |
|---------|-----------------|----------|---------|---------|
| 0.1324  | 17.91           | 0.050°   | 187.5   | 191     |
| 0.3249  | 17.91           | 0.102°   | 165.4   | 191     |

## II. Grünes Salz, rein, Äthylalkohol nicht färbend.

| g Sbst. | g Lösungsmittel | <i>A</i> | M. gef. | M. ber. |
|---------|-----------------|----------|---------|---------|
| 0.1289  | 17.91           | 0.042°   | 159.4   | 191     |

## III. Blaugrüne und grünblaue Mischsalze.

| g Sbst. | g Lösungsmittel | <i>A</i> | M. gef. | M. ber. |
|---------|-----------------|----------|---------|---------|
| 0.1553  | 15.92           | 0.052°   | 174.5   | 191     |
| 0.4576  | 25.87           | 0.101°   | 162     | 191     |

Wir haben demnach in der Tat zwei chromoisomere Formen des Natriumsalzes vor uns, die sich in demselben Medium mit verschiedener Farbe lösen und damit zugleich zum ersten Male ein normales tiefgrünes Alkalosalz gewonnen, das sich in spektroskopischer Beziehung in ganz anderer Weise von seinem blauen Isomeren unterscheidet, als etwa blaue und rote Vio-luratlösungen.

Während die Farbverschiedenheit der bisher untersuchten poly-chromen Salzlösungen nur durch Verschiebung und Ausbildung des farbgebenden Absorptionsbandes nach Rot hervorgerufen wurde, besitzt die grüne Lösung unseres Natriumsalzes in Methylalkohol nach Tafel I ein neues, zweites Band im sichtbaren Teile des Spektrums und kann deshalb nicht analog jenen formuliert werden. Es gehört einer neuen Reihe chromoisomerer Oximidoketon-Salze an, deren Konstitution jedenfalls nicht implicite durch das Symbol  $\left\{ \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{Me} \\ | \\ \text{CNO} \end{matrix} \right\}$  ausgedrückt wird.

Der langsame Übergang des blauen Isomeren in das grüne in methylalkoholischer Lösung weist darauf hin, daß auch solche Umwandlungen chromotroper Modifikation, die mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgen, als Umlagerungen isomerer Stoffe anzusehen sind. Solche Umwandlungen unter sehr starker Farbänderung erleiden zahlreiche Oximidoketon-Salze schon bei bloßem Übergießen mit bestimmten Medien beim Auflösen oder Erhitzen. Den zahlreichen,

---

Differenz der Thermometer-Ablesungen, die sich einige Zeit vollkommen konstant hielt, gab die Siedepunktserhöhung. Als Füllmaterial diente ein Gemisch von Granaten und Platin schnitzeln. Die Siedekonstante des Methylalkohols wurde nach Küster, Logarithmische Rechentafeln usw. (Veit & Co., Leipzig, 8. Auflage) zu 9.3 angenommen.

A. Hantzsch zusammengestellten Beispielen hierfür<sup>1)</sup>) mag noch dasjenige des rotvioletten Ammonium-dimethylviolanats angefügt werden, das sich in Methylalkohol mit tiefgrüner, in Wasser mit blauer Farbe löst.

In engster Analogie zu dem Verhalten unserer Chromoisomeren steht dasjenige der violetten und grünen Silber-Pyridin-Salze aus Dimethyl- und Diphenyl-violursäure<sup>2)</sup>). Wenn z. B. das rotbraune Silber-dimethylviolurat von Pyridin zu einer reinblauen Lösung aufgenommen wird, aus der sich bei rascher, vollständiger Fällung ein grünes, bei langsamer ein stabiles, violettes Silberpyridinsalz isolieren läßt, so darf diese blaue Lösung als das völlige Analogon unserer grünblauen Mischlösung angesehen und angenommen werden, daß beim Auflösen eine unmeßbar rasche Isomerisierung von primär entstandenem violetten in grünes Salz, oder umgekehrt, bis zu einem Gleichgewichtszustande erfolgt ist. Daß übrigens auch die rein grünen Lösungen des Natrium-dimethylviolanats in Methylalkohol ein allerdings praktisch vollständig nach rechts verschobenes Gleichgewicht: Blaues Na-Salz  $\rightleftharpoons$  Grünes Na-Salz enthalten, ergibt sich daraus, daß auch aus ihnen nur durch rasches, vollständiges Fällen höchst konzentrierter Lösungen mit Äther grünes, sonst aber ein immer mehr oder weniger blaues Salz erhalten wird.

Zur weiteren Charakteristik der Umwandlung als solcher erscheint zunächst die Tatsache wichtig, daß sie nur in verdünnten Lösungen genügend schnell und glatt verläuft. Konzentrierte Lösungen wandeln sich nur sehr langsam um, und da sich die geringe Menge des entstehenden grünen Salzes allmählich zersetzt, so bewahren sie oft tagelang ihre blaue Farbe und geben bei der Fällung neben blauem Salze nur Zersetzungspprodukte des grünen. Die Umwandlung scheint ferner nur in genügend dissozierten Lösungen und unter Vermittlung der Ionen zu erfolgen, wie denn auch alle Zusätze, die die Dissoziation beeinträchtigen, z. B. solche von Natronlauge oder Natriumsalzen, den Übergang in grünes Salz verhindern. Wie die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ergab, enthalten ferner die blauen und grünen Lösungen etwas verschieden stark dissoziertes Salz, und zwar ist die spezifische Leitfähigkeit des grünen Isomeren in einem Verdünnungsintervall von  $v = 32$  bis  $v = 200$  stets um ca. 2--3 % geringer als diejenige des blauen, wie weiter unten darzulegen sein wird. Die Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit auf Grund der optischen oder elektrischen Verschiedenheiten der beiden Isomeren konnte besonders wegen der Zersetzungsfähigkeit der grünen Lösungen bisher nicht durchgeführt werden.

<sup>1)</sup> B. 42, 971--973 [1909]; 43, 85 [1910].    <sup>2)</sup> B. 43, 48 u. 55 [1910].

### Chemische Verschiedenheiten polychromer Salze.

Die beiden isomeren Natriumsalze der Dimethyl-violansäure erweisen sich im Gegensathe zu fast allen bisher untersuchten Chromoisomeren auch in chemischer Beziehung recht verschieden. Während man die wäßrigen Lösungen des blauen Isomeren ohne Zersetzung zur Krystallisation eindampfen kann, wird das grüne durch heißes Wasser zersetzt und ebenso sind die blauen, methylalkoholischen Lösungen, wenn Umwandlung verhindert wird, ausgezeichnet haltbar, während die grünen nach längerem Stehen immer eine größere oder geringere Menge von Zersetzungsprodukten enthalten. Das grüne Natrium-dimethyl-violanat ähnelt auch hierin dem grünen Silber-pyridin-diphenylviolurat, dessen tiefgrüne, bisher als anomal betrachtete, ungemein unbeständige Lösung<sup>1)</sup> in Pyridin danach ein unserem grünen Natriumsalze analog konstituiertes Salz enthält.

Ein interessantes Verhalten bezüglich ihres Beständigkeitsgrades zeigen die Salze des Isonitroso-acetylacetons. Während das Kaliumsalz, rasch getrocknet, längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt werden kann, ist das Rubidiumsalz schwer, das Caesiumsalz aber gar nicht haltbar und zersetzte sich selbst im Exsiccator bald unter heftiger Verpuffung. Breitet man drei gleichartig hergestellte mit Äther gewaschene Proben von Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalz auf Uhrgläsern an der Luft aus, so verpufft das letztere heftig nach 4, das zweite schon schwächer nach ca. 40 Minuten, das Kaliumsalz erst nach 2 Stunden noch weniger heftig. Die Zersetzunglichkeit der Salze nimmt also, ähnlich wie die Farbtiefe, mit steigendem Atomgewicht des Metalles zu.

Die beobachteten Beständigkeitsunterschiede polychromer Salze in festem wie in gelöstem Zustande bieten einen neuen Beweis dafür, daß sie als wahre Isomere, beziehentlich als Gemische Isomerer aufzufassen sind.

### Konstitution der polychromen Salze.

Die bisher untersuchten polychromen Oximidoketone und deren Salze mit Einschluß der oben beschriebenen grünen lassen sich in 4 Hauptklassen einteilen.

1. Leukoverbindungen. Hierher gehören vielleicht die wenigen, nur im festen Zustande beständigen, fast farblosen Ag- und Tl-Salze der Diphenyl-violursäure, ferner die freien Oximidoketone in festem Zustande und in indifferenter Lösung, endlich die Ester der Oximidoketone.

<sup>1)</sup> Vergl. A. Hantzsch, l. c. S. 87.

2. Blaue, den aliphatischen Nitrosoverbindungen spektroskopisch analoge Verbindungen, hauptsächlich Salze, aber auch z. B. teilweise die Violursäuren in wäßriger Lösung.

3. Gelbe, rote bis violette Salze, spektroskopisch zwischen Typus 1 und 2 stehend, und

4. Tiefgrüne, meist unbeständige Salze.

Außerdem werden noch Mischsalze dieser vier Haupttypen bestehen können.

Zur Konstitutionsbestimmung dieser vier Gruppen stand bisher nur die spektroskopische Untersuchung ihrer Lösungen zur Verfügung, auf der A. Hantzsch seine eingangs skizzierte Theorie gründete. Weitere Aufschlüsse über die Konstitution polychromer Salze und zugleich eine Prüfung der spektroskopischen Ergebnisse lassen sich auf dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit basieren.

Hierfür bietet zunächst die Dimethyl-violansäure ein geeignetes Material. Während die Violursäuren, wie F. G. Donnan<sup>1)</sup> nachwies, sich in Wasser mit violetter Farbe, also unter teilweiser Isomerisation lösen und nur in blaue Anionen zerfallen, zeigt die ebenfalls leitende wäßrige Lösung der Dimethyl-violansäure dieselbe gelbliche Eigenfarbe der festen Säure, die auch deren Lösungen in indifferenten Medien zukommt. Es läßt sich nun zeigen, daß diese Lösung gelbe echte Oxim-Ionen, die von den blauen Nitroso-enol-Ionen des Natriumsalzes verschieden sind, enthalten. Damit wurde es zugeleich möglich, die Dissoziationskonstante des freien Oxims zu bestimmen.

#### Molekulare Leitfähigkeiten bei 25° in Wasser<sup>2)</sup>.

| v . . . . .               | 32    | 64    | 128   | 256   | 512   | 1024    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| Dimethyl-violansäure . .  | 4.14  | 5.96  | 8.37  | 12.52 | —     | —       |
| Natrium-dimethyl-violanat | 67.79 | 71.66 | 75.90 | 78.31 | 81.35 | 84.24   |
| Kalium-diphenyl-violurat. | —     | —     | 87.70 | 90.58 | 92.59 | (96.03) |

Die Grenzleitfähigkeit des Natrium-dimethyl-violanats ergibt sich durch graphische und rechnerische Extrapolation zu 87.5, die der Säure zu 377.5. Die Verschiedenheit der gelben und blauen Ionen der Dimethyl-violansäure und ihres Natriumsalzes ergibt sich aus der

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 19, 465 [1896]; Soc. 95, 956 [1909].

<sup>2)</sup> Die Leitfähigkeitsmessungen wurden sämtlich bei 25° in einem Ostwald'schen Thermostaten zwischen platinierten Elektroden gemessen, das benutzte Wasser besaß eine Eigenleitfähigkeit von  $2.167 \times 10^{-6}$ , die abgezogen wurde; die Kapazität wurde vor und nach jeder Messungsreihe durch  $n_{10^-}$ - und  $n_{50^-}$ -KCl-Lösung nachgeeicht. Die obigen Tabellen enthalten Mittelwerte mehrerer Messungen.

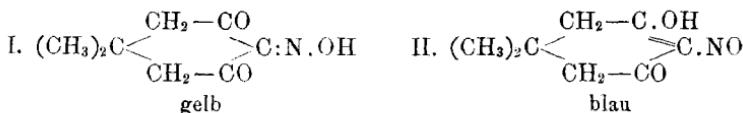
strengen Additivität der Leitfähigkeit eines äquimolaren Gemisches beider Stoffe.

Spezifische Leitfähigkeiten bei 25° in Wasser.

|                                   |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|
| v für Säure und Salz je . . . . . | 32   | 64   | 128  |
| gefunden . . . . .                | 2.27 | 1.22 | 0.65 |
| berechnet . . . . .               | 2.25 | 1.21 | 0.66 |

Die gelbe Lösung der Dimethyl-violansäure enthält demnach in der Tat gelbe Oxim-Ionen, die Dissoziationskonstante ergibt sich aus obigen Messungen zu  $3.95 \times 10^{-6}$ , also von derselben Größenordnung wie diejenigen der Isonitroso-methyl-pyrazolone, für die Lundén  $1.00 \times 10^{-6}$ ,  $1.2 \times 10^{-6}$  und  $1.7 \times 10^{-6}$  fand. Für die teilweise isomerisierten Violursäuren ergeben sich dagegen viel höhere K-Werte; so fand Guinchard für Violursäure  $2.7 \times 10^{-5}$  und für Diphenyl-violursäure ergaben eigene Messungen etwa  $7.7 \times 10^{-5}$ .

Das blaue Natriumsalz der Dimethyl-violansäure leitet sich danach von einer dem echten Oxim strukturisomeren blauen Säure ab, deren Anion ebenfalls von demjenigen des schwach dissozierten Oxims verschieden ist. Diese blaue Säure wird, da die wäßrige Lösung des Salzes neutral reagiert, eine höhere Dissoziationskonstante besitzen. Schreibt man der gelben Dimethyl-violansäure die Oximformel I zu, so bleibt für die blaue, im Einklang mit den Annahmen Hantzschs nur die Nitroso-enol-Formel II übrig, und in analoger Weise



müssen dann die blauen und event. farblosen Salze formuliert werden. Zu demselben Resultat führt aber auch der optische Vergleich der Dimethyl-violansäure mit ihrem Natriumsalz in methylalkoholischer Lösung. Während das Spektrum der freien Säure nach Tafel I keine selektive Absorption im sichtbaren und nur das schwache Oximband im ultravioletten Teile des Spektrums zeigt, besitzt die Salzlösung außer dem fargebenden Absorptionsbande der Nitrosoverbindungen ein auf Enolisierung unter Nebervalenz-Betätigung hinweisendes großes Ultraviolettband.

Auch auf die Frage, ob in den optisch zwischen den blauen und farblosen stehenden Salzen der Gruppe 3 Gemische oder innere Komplexsalze vorliegen, sollte die Leitfähigkeitsmethode Auskunft zu geben vermögen. Als innere Komplexsalze sollten sie, im Vergleich mit den blauen Salzen nur schwach dissozierte, schlecht leitende Elektrolyte sein, während sie als Gemische der stets gut leitenden Alkalosalze

verschieden starker Säuren ebensogut wie die echten Nitrosoenol-Salze leiten sollten. Die Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen hat dabei natürlich in Medien zu geschehen, die derartige etwa vorhandene Komplexe konservieren, also so weit es sich um Alkalosalze handelt, jedenfalls in nichtwässriger Lösung. Eine besondere Schwierigkeit bietet dabei noch die oft nur geringe Löslichkeit der polychromen Salze in organischen Medien, von denen bisher Methylalkohol und Aceton verwendet wurden<sup>1).</sup>

Als Elektrolyte wurden zunächst das blaue Kaliumsalz und die rote Form des Lithiumsalzes aus Diphenyl-violursäure benutzt, beide Salze lösen sich blauviolett in Wasser, violettrot in Methylalkohol<sup>2)</sup>, dagegen löst sich in Aceton das Kaliumsalz mit rein blauer, das Lithiumsalz mit roter Farbe.

### Spez. Leitfähigkeiten bei 25° in Methylalkohol.

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
| v . . . . .                              | 128   | 256   | 512   |
| Lithiumsalz der Diphenyl-violursäure . . | 0.309 | 0.169 | 0.089 |
| Kaliumsalz » » . .                       | 0.416 | 0.232 | 0.125 |

Die Leitfähigkeit der beiden Salze in ihren sehr ähnlich gefärbten Lösungen ist also annähernd nur in dem Maße wie auch sonst bei Li- und K-Salzen verschieden. Die Leitfähigkeit eines äquimolaren Gemisches verhält sich nicht additiv, die Lösungen beider Salze sind also gleichionig.

### Spez. Leitfähigkeit eines äquimolaren Gemisches von Li- und K-Diphenyl-violurat bei 25° in Methylalkohol.

|                        |       |       |
|------------------------|-------|-------|
| v je . . . . .         | 256   | 512   |
| * gefunden . . . . .   | 0.354 | 0.197 |
| * additiv ber. . . . . | 0.402 | 0.215 |

Ganz anders verhalten sich die verschiedenen gefärbten Acetonlösungen:

### Spez. Leitfähigkeiten in Aceton bei 25°.

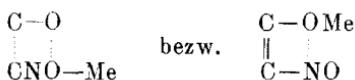
|                                       |       |       |       |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| v . . . . .                           | 256   | 512   | 1024  |
| Lithium-diphenyl-violurat rot . . . . | 0.020 | 0.011 | —     |
| Kalium-diphenyl-violurat blau . . . . | —     | 0.070 | 0.046 |

<sup>1)</sup> Die Tabellen enthalten die um die Eigenleitfähigkeit des Mediums korrigierten Mittelwerte mehrerer Messungsreihen bei 25°. Es wurde weniger darauf geachtet, ein Medium von minimalster Leitfähigkeit, als vielmehr ein solches von möglichst konstanter Leitfähigkeit zu erzielen; die jeweils kontrollierte Leitfähigkeit des Methylalkohols betrug  $1.48 \times 10^{-5}$  —  $1.56 \times 10^{-5}$ , die des Acetons  $1.15 \times 10^{-6}$ .

2) Das Kaliumsalz unter Bildung einer violettroten, isolierbaren Additionsverbindung.

Die blaue Kaliumsalz-Lösung leitet also über sechsmal so stark als die Lithiumsalzlösung, die Leitfähigkeit eines Gemisches ist auch hier nicht ganz streng additiv, für  $v = 512$  ergibt sich z. B. eine spez. Leitfähigkeit von 0.080, während 0.087 berechnet wird; leider macht es die Schwerlöslichkeit der Salze und der geringe Absolutwert der Leitfähigkeit in sehr verdünnten Lösungen unmöglich, ein weiteres Konzentrations-Intervall zu untersuchen.

Das Verhalten dieser Salze entspricht jedenfalls ganz der Annahme, daß die rote acetonische Lithiumsalz-Lösung im Gegensatz zu der blauen Kaliumsalz-Lösung ein inneres Alkali-Komplexsalz enthält. In den violettrotten Methylalkohol-Lösungen wäre dieser Komplex, ebenso wie der entsprechende des Kaliumsalzes, zum größten Teil zerfallen. Sollten sich diese Verhältnisse, wie zu erwarten, bei einer größeren Zahl geeigneter polychromer Salze, an deren Beschaffung zurzeit gearbeitet wird, wiederfinden, so wäre die Auffassung der gelben, roten und violetten Salze als Mischsalze nicht allgemein richtig, Nebervalenz-Isomerie im Sinne der Formeln



aber ganz ausgeschlossen.

Rote Alkalalisalz-Lösungen aus Dimethyl-violansäure konnten nicht dargestellt werden, dagegen löst sich das hellkupferrote Magnesiumsalz dieser Säure sogar in Wasser mit violettrotter Farbe. Die Leitfähigkeit dieser Lösung ist zwar verhältnismäßig kleiner als diejenige anderer organischer Magnesiumsalze, aber doch nicht gering genug, um mit Sicherheit ein inneres Salz zu charakterisieren.

Molekulare Leitfähigkeiten bei  $25^{\circ}$  in Wasser.

|   |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|
| $v$   | 64   | 128  | 256  | 512  |
| $\frac{\text{Mg}}{2}$ -Dimethyl-violanat      | 49.1 | 54.4 | 57.3 | 63.3 |
| $\frac{\text{Mg}}{2}$ -Acetat (zum Vergleich) | 77.1 | 81.5 | 85.0 | 87.6 |

In organischen Medien ist das Magnesiumsalz nur sehr wenig mit roter Farbe löslich und zeigt dann, z. B. in Methylalkohol, eine nur geringe Leitfähigkeit. Während die blaue, methylalkoholische Lösung des Natrium-dimethyl-violanats (bei ca.  $v = 200$ ) ungefähr halb so stark leitet wie die wäßrige, beträgt diejenige des Magnesiumsalzes in Methylalkohol (bei derselben Verdünnung) nur etwa  $\frac{1}{4}$  der Leitfähigkeit in wäßriger Lösung.

Es darf hier übrigens nicht unerwähnt bleiben, daß auch notorische innere Komplexsalze der Oximidoketone, so das braune, bronzeglänzende Kupfersalz der Dimethyl-violansäure, das sich schon durch

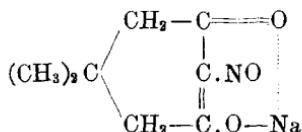
seine Farbe als inneres Salz verrät, in seinen rotbraunen, wäßrigen Lösungen eine ziemlich erhebliche Leitfähigkeit besitzt.

### Spezifische Leitfähigkeiten in Methylalkohol bei 25°.

|   |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|
| v . . . . . . . . . . . . . . . . . .     | 32    | 100   | 200   |
| Freie Dimethyl-violansäure . . . . .      | —     | 0.012 | 0.011 |
| Mg-Salz der Dimethyl-violansäure . . .    | —     | —     | 0.079 |
| Blaues Na-Salz der Dimethyl-violansäure . | 1.084 | 0.492 | 0.289 |
| Grünes » . » . » .                        | 1.069 | 0.477 | 0.284 |

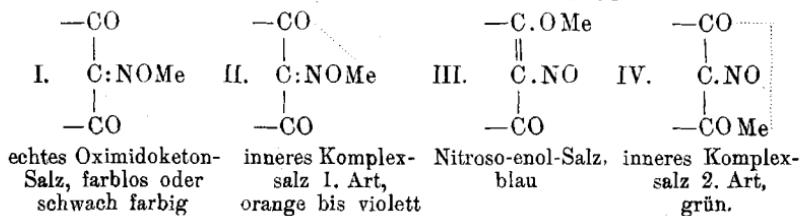
Ein auffallendes Verhalten bezüglich ihrer Leitfähigkeit zeigen, wie erwähnt, die beiden Modifikationen des Natrium-dimethyl-violanats. Die methylalkoholischen Lösungen der beiden Isomeren zeigen über ein Konzentrationsintervall von  $v = 32$  bis  $v = 200$  nach obiger Tabelle eine kleine, aber vollkommen reproduzierbare Leitfähigkeitsdifferenz von ca. 2 %. Man könnte dieses Verhalten vielleicht dahin interpretieren, daß in dem grünen ebenfalls ein teilweise zerfallenes, inneres Komplexsalz vorliegt.

Wir haben oben gesehen, daß das grüne Natrium-dimethyl-violanat aus optischen Gründen einer neuen Reihe von Chromoisomeren angehören muß. Mit Rücksicht auf seine optische Ähnlichkeit zu gewissen aromatischen Nitrosokörpern im Sichtbaren, zu konj. Enolen, wie blaues Natrium-dimethyl-violanat einerseits, Dimethyl-dihydroresorcin anderseits im Ultraviolett, auf seine Unbeständigkeit und endlich die allerdings geringe Leitfähigkeitsdifferenz gegenüber dem blauen Isomeren dürfte dem grünen Natrium-dimethyl-violanat und seinen Analogen am besten die Formel eines Nitroso-konj.-Enol-Salzes<sup>1)</sup>,



zuzuerteilen sein.

Die polychromen Oximidoketon-Salze wären danach Gemische oder reine Verbindungen der folgenden vier Haupttypen:



<sup>1)</sup> Über den Begriff der Konjugation vergl. A. Hantzsch, B. 43, 3049 [1910]; A. Hantzsch und K. Voigt, B. 45, 85 [1912].

Die Nebenvalenz-Betätigung bei den echten Oximidoketon- und Nitroso-enol-Salzen zur Kohlensäure- bzw. Stickoxyd-Gruppe wäre dabei sehr gering, im Grenzfalle gleich Null. Nun existieren Leukosalze, die dem Grenzfalle I entsprächen, nur in sehr geringer Zahl und nur in festem Zustande, Nitroso-enol-Salze vom Grenztypus III nur von sehr stark positiven Basen, die an sich bekanntlich wenig Neigung zur Nebenvalenz-Betätigung besitzen. Die meisten bisher studierten polychromen Salze gehören dem Typus II zu.

#### Präparatives.

Dimethyl-violansäure wurde nach P. Haas<sup>1)</sup> hergestellt und durch vorsichtiges Umkristallisieren aus warmem Wasser rein erhalten. Direkt kann man ein reines Präparat folgendermaßen erhalten.

Dimethyl-dihydroresorcin wird in möglichst wenig kalter Kalilauge gelöst, mit einer konzentrierten Lösung von  $\text{KNO}_2$  (1 Mol) und dann unter gutem Röhren mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis eben zur Entfärbung versetzt. Erwärmung und Überschuß an Nitrit ist zu vermeiden. Man äthert nun rasch mehrmals aus, trocknet den Ätherextrakt mit geglühtem Natriumsulfat, destilliert den Äther ab und versetzt mit leicht siedendem Petroläther, wobei sich das Oximidoketon in schönen gelblichen Nadelchen abscheidet, die bei raschem Erhitzen scharf bei 87° schmelzen.

Im Exsiccator ist das Präparat sehr gut haltbar, beim längeren Liegen an der Luft tritt allmählich Dunkelfärbung ein. In Wasser und organischen Medien, nicht in Petroläther ist es mit gelber Farbe löslich.

Der Methylester, bisher noch nicht beschrieben, wird sehr glatt aus der chloroformischen Lösung des Silbersalzes (vergl. weiter unten) durch Zusatz von  $\text{CH}_3\text{J}$  erhalten. Hierbei schlägt die grüne Farbe der Lösung bald in Gelb um, während sich  $\text{AgJ}$  abscheidet. Die filtrierte goldgelbe Lösung wird in einem trocknen Luftstrom verdunstet und die gelben krystallinischen Krusten, die wegen der Zersetzungsfähigkeit der Silbersalzlösung noch etwas Harz enthalten, aus Chloroform-Petroläther bis zum konstanten Schmelzpunkt von 92° umgelöst.

0.0795 g Sbst.: 0.1714 g  $\text{CO}_2$ , 0.0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 59.02, H 7.1.

Gef. » 58.80, » 7.51.

Der gelbe Ester ist leicht löslich in organischen Medien, schwerer in Petroläther.

Von den Salzen sind einige bereits von Haas beschrieben worden — zu ihrer Darstellung ist es jedoch nicht immer nötig, von der freien Säure auszugehen. Natrium- und Kaliumsalz können z. B. folgendermaßen direkt dargestellt werden.

<sup>1)</sup> Soc. 89, 189 [1906]; C. 1906, I, 1419.

Gleiche Moleküle von Alkalinitrit und Dimethyl-dihydroresorcin werden in der entsprechenden Menge der Alkalilauge gelöst. Man versetzt hierauf möglichst rasch und unter Vermeidung stärkeren Erwärmens mit  $\text{HNO}_3$ , bis die anfänglich prächtig blaugefärbte Lösung sich zu entfärben beginnt und macht dann mit bereitgestellter Lauge sofort wieder alkalisch. Ein Überschuß an Nitrit ist zu vermeiden. Die erhaltene blaue, schwach alkalische Oximido-ketonlösung kann ohne wesentliche Zersetzung bis zur Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft werden. Die erhaltenen Na- und K-Salze enthalten zufolge der Analyse noch etwas Mineralsalz und werden durch Umkrystallisieren aus Wasser oder wasserhaltigem Alkohol völlig rein erhalten:

Kali umsalz. Grünblaues Krystallpulver aus Alkohol.

0.1178 g Sbst.: 0.0493 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. K 19.13. Gef. K 18.88.

Natriumsalz. Rein blaue, aus Wasser in Blättchen krystallisierte Probe.

0.1224 g Sbst.: 0.0445 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Na 12.04. Gef. Na 11.8.

Caesium- und Rubidiumsalze können nach dieser Vorschrift wegen der großen Zersetzungslöslichkeit ihrer Lösungen nicht dargestellt werden. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Oxims mit alkoholischem Caesium- oder Rubidiumhydrat erhält man grüne, sehr unbeständige Lösungen, aus denen mit Äther die grünen, festen Salze ausfallen. In Wasser sind diese Salze mit blauer, in organischen Medien mit grüner Farbe löslich. Beim Eindampfen der wenig beständigen Lösungen erhält man rotbraune oder dunkelrote, mitunter krystallinische Zersetzungspprodukte. Ähnlich verhält sich das Tetraäthylammoniumsalz, dessen grüne, höchst unbeständige Lösung erhalten werden kann durch Versetzen der Chloroformlösung des unten zu beschreibenden Silbersalzes mit Tetraäthyl-ammoniumchlorid.

#### Natriumsalze.

Das blaue Natriumsalz, nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt, ist leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol löslich. In absolutem Äthylalkohol ist es unlöslich, darf ihm, wenn es rein ist, keine Färbung verleihen. Läßt man eine verdünnte Lösung des reinen blauen Salzes in Methylalkohol stehen, so wird sie allmählich blaugrün und schließlich dunkelgrün. Destilliert man die grüne, am besten durch Stehenlassen über Nacht erhaltene Lösung bis zur Sättigung in der Hitze ab und versetzt rasch unter Umschütteln mit viel Äther, so fällt das isomere grüne Natriumsalz als mikrokristallinisches, glänzendes Pulver aus, das sich getrocknet in Methylalkohol wieder grün löst. Auch das grüne Salz ist in absolutem Äthylalkohol unlöslich und erteilt ihm in reinem Zustande keine Farbe.

0.1167 g Sbst.: 0.0441 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Na 12.04 Gef. Na 12.25.

Das Salz bildet grüne, vollkommen haltbare Blättchen, die sich in Methylalkohol viel leichter lösen als das blaue Isomere. Die Lösungen zersetzen sich merklich, wenn auch sehr langsam, schon bei Zimmertemperatur, weitgehender in der Hitze, so daß ebullioskopische Messungen so rasch als möglich ausgeführt werden müssen. Im festen Zustande scheint ebenfalls das blaue Isomere stabiler zu sein, denn auch grüne Lösungen geben bei allmählicher Fällung, besonders nach Animpfen mit blauen Krystallen mehr oder weniger rein blaues Salz. Vermutlich enthalten daher auch die grünen Lösungen eine geringe Menge blauen Salzes im Gleichgewichte mit viel grünem.

Die Umwandlung des blauen in grünes Salz in Lösung geht in verdünnten Lösungen rascher und glatter vor sich als in konzentrierteren und wird durch Alkalizusatz verhindert. Durch rasche, vollständige Ausfällung der blaugrünen und grünblauen Übergangslösungen erhält man Mischsalze verschiedenster blaugrüner Nuance, die sich in Methylalkohol mit Eigenfarbe lösen.

Das Magnesiumsalz bildet hell kupferrote, glänzende Blättchen. Es wird durch Verdunsten der konzentrierten wässrigen Lösung von blauem Natriumdimethylviolanat und Magnesiumchlorid und nachfolgender Extraktion des trocknen Salzkuchens mit Pyridin gewonnen. Die rotviolette Pyridinlösung wird mit Äther versetzt und über Nacht im geschlossenen Gefäß stehen gelassen, wobei sich das Salz als feines, hellrotes Krystallpulver abscheidet. Durch sorgfältiges Waschen mit etwas Wasser, Alkohol und Äther erhält man leicht ein vollkommen pyridin-freies Präparat.

0.1318 g Sbst.: 0.0145 g MgO, entspr. 6.64 % Mg.

$Mg(C_8H_{10}O_3N)_2$ . Ber. Mg 6.76.

Das reine Salz löst sich in Wasser mit rotvioletter Farbe, in Methylalkohol sehr wenig mit roter Farbe. Pyridin-haltige Lösungen sind tiefer violett gefärbt.

Das Kupfersalz scheidet sich in braunen, bronzedglänzenden Blättchen beim Versetzen wässriger oder methylalkoholischer Natriumsalzlösung mit wässrigem Kupferacetat oder Sulfat aus.

0.1186 g Sbst.: 0.0238 g CuO, entspr. 16.04 % Cu.

$Cu(C_8H_{10}O_3N)_2$ . Ber. Cu 15.92.

Das Salz löst sich recht schwer mit rotbrauner Farbe in Wasser.

Das Silbersalz erhält man als grünen Niederschlag aus der wässrigen Alkalisalzlösung beim Versetzen mit Silbernitratlösung. Es enthält 2 Moleküle Wasser.

0.1705 g Sbst.: 0.0784 g AgCl, entspr. 34.61 % Ag.

$C_8H_{10}O_3N\text{Ag} + 2H_2O$ . Ber. Ag 34.62.

Eine Wasserbestimmung durch Trocknen in der Wärme konnte wegen der Empfindlichkeit des Salzes nicht ausgeführt werden, die Versuchsproben zersetzen sich bei etwas über 100° unter Verpuffung.

Das Salz bildet lufttrocken ein dunkelgrünes, mikrokristallines Pulver, das sich in Wasser sehr schwer mit blauer, ziemlich gut in organischen Medien, z. B. Chloroform, mit grüner Farbe löst. Diese Lösungen sind indes so zersetzblich, daß nicht einmal, wie bei den Silbersalzen der Diphenyl-violansäure, das sichtbare Absorptionsspektrum aufgenommen werden konnte. In Pyridin ist es etwas mit bläulicher Farbe löslich, purpurfarbene Lösungen, die denen des Silber-diphenylviolurats entsprechen würden, existieren nicht.

**Phenyl-violansäure**,  $C_6H_5 \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \cdot OC \\ CH_2 \cdot OC \end{matrix} > C:N.OH$ , fällt als blaßgelbgrünes, krystallines Pulver vom Schmp.  $175^\circ$  beim Eingießen einer alkalischen Lösung von 1 Mol Phenyl-dihydroresorcin und 1 Mol Kaliumnitrit in sehr verdünnte, überschüssige Salzsäure aus. Das nach mehrständigem Stehenlassen abgesaugte, lufttrockne Präparat konnte wegen seiner großen Empfindlichkeit nicht umkristallisiert werden; mit Wasser auf ca.  $60^\circ$  erwärmt, verwandelt es sich in ein schokoladenbraunes, feines, samtblau glänzendes Pulver, das bei  $180^\circ$  noch nicht schmilzt und nur etwa die Hälfte der für Phenyl-violansäure berechneten Stickstoffmenge enthält:

0.2645 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $22^\circ$ , 731 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$ . Ber. N 6.45. Gef. N 3.87.

Bei höherem Erhitzen mit Wasser entsteht nur braunes Harz. In warmem Chloroform löst sich die Phenyl-violansäure ebenfalls mit rotbrauner, in wäßrigen Alkalien mit blaugrüner, bald in rotbraun übergehender Farbe.

#### Isonitroso-acetylacetone

wurde nach Zanetti<sup>1)</sup> dargestellt, ist aber besser aus Benzol-Ligroin umzulösen. Zur Darstellung der Alkalosalze versetzt man die konzentrierte Alkohollösung mit der berechneten Menge Äthylat und dann mit Äther, wobei sich die Salze in leuchtend gelben bis rotorangen Nadelchen, die aber höchst unbeständig sind, abscheiden.

Das Natriumsalz ist zerfließlich, seine konzentrierte alkoholische Lösung ist dunkelrot.

Das Kaliumsalz ist orangegelb und im Exsiccator ziemlich gut haltbar, verpufft aber beim Liegen an der Luft; eine rasch isolierte, wohl noch etwas alkoholfeuchte Probe wurde analysiert.

0.2600 g Sbst.: 0.1270 g  $K_2SO_4$ , entspr. 21.93 % K.

$C_5H_6O_3NK$ . Ber. K 23.4.

Beim Liegen an der Luft wird das Salz rotstichig, zieht Wasser an und verpufft nach ca.  $2\frac{1}{2}$  Stunden heftig; noch unbeständiger sind das prächtig

<sup>1)</sup> Beilstein, I, 531.

rotgelbe Rubidiumsalz, das bereits nach 40 Minuten, und das rotorange-farbene Caesiumsalz, das schon nach ca. 20 Minuten sogar im Exsiccator, an der Luft nach 4 Minuten äußerst heftig verpufft.

Versuche, die Zersetzungprodukte der Isonitroso-acetylacetone zu fassen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Man erhält meist nur schmierige Produkte, die sich schlecht aufarbeiten lassen und keine charakteristischen Reaktionen zeigen. Wie radikal die Zersetzung verläuft, erhellt aber aus der Tatsache, daß unter den Zersetzungprodukten Aceton und Blausäure nachgewiesen werden konnten.

Die Untersuchung wird in mehreren Richtungen fortgesetzt.

Leipzig und Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,  
September 1913.

---

**423. J. v. Braun: Berichtigung zu der Mitteilung: 3-Methyl-1,2-diketohydrinden, ein Analogon des Isatins.**

(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Leider erst nachträglich — und zwar ganz zufällig — habe ich gefunden, daß die in meiner Abhandlung S. 3041 ff. mitgeteilte Ansicht über die Konstitution der Isatinsalze vor 4 Jahren schon von S. Ruhemann (Soc. 95, 984 [1909]) entwickelt worden ist. Der Titel der Ruhemannschen Arbeit (»Die Kondensation von Amiden mit Acetylen-carbonsäureestern«) läßt nicht erraten, daß in ihr Fragen aus dem Gebiete des Isatins erörtert werden, und wohl aus diesem Grunde hat sie in den neueren Werken über organische Chemie (auch in dem sehr vollständigen Richter-Anschütz'schen [11. Aufl., 1913] beim Kapitel Isatin keine Berücksichtigung gefunden.

---