

b) In alkoholischem Ammoniak (16%).

Salz	ccm Lösung	g Cu	Im Liter (Mittel)	
			g Cu	g-Mol.
Sulfat	40	0.0018	0.0425	0.00063
	40	0.0016		
Bromid	4	0.0220	5.686	0.0903
	4	0.0235		
Jodid	10	0.0413	4.11	0.065
	10	0.0409		
Chlorid	4	0.1896	47.7	0.757
	4	0.1920		
Nitrat	4	0.0419	10.15	0.161
	4	0.0393		

Cadmium-ammoniakate.

a) In wäßrigem Ammoniak.

g CdSO ₄	Jodid	Perchlorat	Bromid	Nitrat	Sulfat	Chlorid
aus 10 ccm Lösung	0.0292	0.0476	0.2036	0.6558	1.3627	2.0030
g Cd im Liter . . .	1.57	2.57	10.98	35.86	78.48	108.32
g-Mol. im Liter . .	0.014	0.023	0.098	0.316	0.656	0.967

b) In alkoholischem Ammoniak.

g CdSO ₄	Jodid	Perchlorat	Bromid	Nitrat	Sulfat	Chlorid
aus 10 ccm Lösung	0.0132	0.0152	0.0546	0.2920	0.0193	0.4419
g Cd im Liter . . .	0.71	0.819	2.94	15.75	1.04	23.83
g-Mol. im Liter . .	0.0063	0.0073	0.026	0.140	0.009	0.213

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

190. J. Lifschitz: Farbisomerie und Salzbildung bei Imido-violursäuren, II. (z. T. mitbearbeitet von B. B. Hepner).

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Wie in der ersten Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, treten die α -Imido-violursäure (I.) und eine Anzahl ihrer Salze in mehreren farbverschiedenen Formen auf, die teils nachweislich, teils sehr wahrscheinlich isomer bzw. chromoisomer sind. Da die weitere Untersuchung der Imido-violursäuren Einblicke in das Wesen der Chromoisomerie-Erscheinungen, wie in das der neuerdings so vielfach wieder studierten der Salzbildung²⁾ versprach, so wurde eine Reihe weiterer Ver-

¹⁾ B. 50, 1719 [1917].²⁾ vergl. die Arbeiten von A. Hantzsch, K. Schäfer, H. Ley u. a.

treter dieser Körperklasse näherem Studium unterzogen. Die Tabelle I gibt eine Übersicht der im Folgenden betrachteten Stoffe, die z. T. bisher nicht oder nur flüchtig beschrieben worden sind. Dies gilt z. B. von der Diäthyl-imido-violursäure¹⁾ (II.); die Säuren III. und V. waren bisher unbekannt, für beide werden im experimentellen Teil neue, geeignete Darstellungsmethoden angegeben. Eine Diphenyl-imido-violursäure der Formel VII. konnten wir trotz wiederholter Versuche bisher nicht erhalten²⁾.

Die Diimido-violursäure (IV.) ist bereits von W. Traube³⁾ dargestellt worden, weist aber keine besonders interessanten Eigenschaften auf; in vieler Hinsicht bemerkenswertes Verhalten zeigt dagegen endlich die Methyl-methoxy-iso-imido-violursäure (1-Methyl-2-methoxy-4-imino-6-oxo-5-isonitroso-tetrahydro-pyrimidin, VI.), die W. Engelmanns⁴⁾ gelegentlich als Zwischenprodukt erhielt, aber nicht näher untersuchte. Es mag gestattet sein, im Folgenden der Kürze halber diesen Stoff als »Dimethyl-iso-imido-violursäure« zu bezeichnen.

Tabelle I.

Formel	beobachtete farbverschiedene Formen
I. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}:\text{O} \\ \text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{NH}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	orange-gelblich (farblos in Säure-Salzen), rot, blauviolett
II. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5.\text{N}-\text{C}:\text{O} \\ \text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5.\text{N}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	orange-gelblich (farblos in Säure-Salzen), rot, blau
III. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}:\text{O} \\ \text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	orange-gelblich (farblos in Säure-Salzen), rot, blauviolett, blau + 1 Alkohol
IV. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}:\text{O} \\ \text{HN}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{NH}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	dunkelrot
V. $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}:\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{N}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	farblos in Säure-Salzen, carmoisinrot, violett verschiedener Nuancen
VI. $\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{N}-\text{C}:\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{N}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	farblos in Säure-Salzen, violett, blau, blaugrün, grün, weinrot
VII. $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}-\text{C}:\text{O} \\ \text{O}:\text{C} < \quad > \text{C}:\text{N}.\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{N}-\text{C}:\text{NH} \end{array}$	—

¹⁾ Bull. Soc. des Sciences Boucares 13, 155.

²⁾ Einzelheiten siehe die Züricher Dissertation von B. B. Hepner.

³⁾ B. 33, 1375 [1900].

⁴⁾ B. 42, 178 [1909].

Die angeführten Violursäuren schließen sich in ihren allgemeinen Eigenschaften vollkommen der α -Imido-violursäure an. Sie sind sämtlich prächtig gefärbte, schön krystallisierende Stoffe, die mit Alkalien und organischen Basen Salze verschiedenster, aber stets höherer Farbe bilden, als der freien Säure unter gewöhnlichen Bedingungen eigen ist. Mit starken Säuren liefern sie sämtlich z. T. recht beständige, farblose Säure-Salze. Wie die α Imido-violursäure selbst treten auch ihre Homologen in mindestens zwei, öfters aber mehreren, farbigen und einer, meist sehr unbeständigen, farblosen Form auf. Durchgehends wird dabei die farbtiefere Form bei höherer Temperatur erhalten; es muß aber betont werden, daß diese Farbänderungen weder stets mit Wasserverlust einhergehen, noch durch solchen erklärt werden können. Denn auch in den Fällen, in denen zugleich Austritt von Krystallwasser statthat, scheint kein Parallelismus zwischen Farbtiefe und Entwässerungsgrad zu bestehen; überdies würde eine Zurückführung der Farbverschiedenheit auf solche des Hydratationsgrades hier ebensowenig durchführbar sein, wie bei den so zahlreichen Chromotropien und Variochromien der Oximido-keton-Salze. Auch die Salze unserer Säuren treten übrigens vielfach in farbverschiedenen Reihen auf, die indes nicht weiter verfolgt wurden.

Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchung an Imido-violursäuren erscheint uns die Tatsache, daß diese metallfreien Verbindungen bis ins einzelne alle Eigentümlichkeiten zeigen, die an den polychromen Salzen der gewöhnlichen Violursäuren und verwandter Oximido-ketone beobachtet worden sind¹⁾. Während die Violursäuren sämtlich farblos sind, zeigen die Imido-violursäuren nicht nur Farbe, sondern, wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, ein demjenigen der Violurate völlig analoges Absorptionsspektrum, während ihre Säure-Salze analog den farblosen, freien Violursäuren absorbieren. Wie man durch Wechsel der — an sich »farblosen« — Kationen Violurate von geradezu beliebiger Farbe erhalten kann, so können durch optisch an sich ebenso unwirksame Substitutionen Imido-violursäuren verschiedenster Nuance erhalten werden²⁾. Wie die Violurate, treten die freien Imido-violursäuren schließlich in mehreren variochromen Formen auf, die durch Temperaturänderung, Medien usw. mitunter, wie bei Säure III., sogar reversibel ineinander umwandelbar sind. Auch in der Farbe dieser Modifikationen finden sich ausgesprochene Analogien zu den Violuraten, farblose bzw. schwach gelbliche, rote, violette, blaue, grüne Modifikationen, zu denen und

¹⁾ vergl. J. Lifschitz, Die Änderungen der Lichtabsorption, Stuttgart 1914 (F. Enke).

²⁾ vergl. B. 50, 1719 [1917]. L. Kritzmann, Dissertat. Zürich 1919.

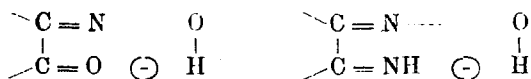
Hieraus ist zu folgern, daß für das Zustandekommen der Variorchromie-Erscheinungen auch bei den Violuraten und analogen Oximido-keton-Salzen die Anwesenheit eines Metall-Atoms bzw. einer molekülfremden Base unnötig sein muß. Notwendig ist lediglich Salzbildung, wie sie auch bei den Imido-violursäuren, als inneren Ammoniumsalzen, besteht. Denn die Imido-violursäuren verhalten sich in elektrochemischer Hinsicht, wie zu erwarten, ganz analog typischen amphoterer Elektrolyten. Die Leitfähigkeit der tiefvioletten, wäßrigen Lösung der Säure VI. zeigte z. B. die folgenden Leitfähigkeitsdaten:

v in Mol/l	1/64	1/128	1/256	1/512	
T. 25	14.8	8.8	4.6	1.4	$\cdot 10^{-6}$
T. 35	23.3	17.4	13.5	—	" "

$$\begin{array}{ccc} \text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{N(R)-CO} \\ \diagdown \text{N(R)-CO} \end{array} \text{C:N.O Met.} & & \left[\text{OC} \begin{array}{c} \diagup \text{N(R)-CO} \\ \diagdown \text{N(R)-CO} \end{array} \text{C:N.O Met.} \right]^+ \text{K}^+ \\ \text{farblos, } \psi\text{-Salz} & & \text{farbig, echtes Salz} \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N(R)} - \text{CO} \\ \diagdown \text{N(R)} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} = \\ \diagdown \text{C} = \text{NH} \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \quad \text{oder} \quad \text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N(R)} - \text{CO} \\ \diagdown \text{N(R)} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} = \text{NO} \\ \diagdown \text{C} = \text{NH}_2 \end{array} \\
 \hline
 \text{cis} \\
 \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{N(R)} - \text{CO} \\ \diagdown \text{N(R)} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} : \text{N} \\ \diagdown \text{C} : \text{NH} \end{array} \text{OH} \\
 \hline
 \text{trans}
 \end{array}$$

Abgesehen von den Befunden der Leitfähigkeitsmessung ergibt sich auch aus rein optischen Daten, daß die sämtlichen farbigen Formen unserer Säuren *cis*-Formen sein müssen; die Farbe ist an die Anwesenheit der Imidogruppe in α -Stellung gebunden; sie sind sämtlich innere Salze und nicht, bzw. höchstens zu sehr geringem Bruch-

teil, dimolare Salze. Die *trans*-Struktur kommt dagegen den unbeständigen, aber in den Säure-Salzen fixierten, farblosen Formen zu, die daher den farblosen, freien Violursäuren völlig analog sind. Das Auftreten farbverschiedener Formen ist durch die verschiedene Nebenvalenz-Verteilung zu erklären. Dabei symbolisieren die Nebenvalenz-Bindungen nichts anderes als die Verteilung des elektrischen Feldes eines Binde-Elektrons, das den beiden bei der Salzbildung beteiligten Gruppen gemeinsam zugehörig erscheint:



In ähnlicher Form dürfte auch in anderen Fällen der physikalische Sinn der Nebenvalenz-Bindung darzustellen sein.

Analog sind die optisch analogen Violurate zu formulieren, wie dies bereits früher ausführlich dargelegt wurde¹⁾. Eine kurze Bemerkung erscheint noch über die Formulierung der farbverschiedenen Formen bei diesen stark dissoziierten Salzen angezeigt.

Bei den Violuraten entstammt das Elektron, dessen Feldverteilung für die Variochromie maßgebend ist, dem Metalle; bei vollständiger Dissoziation in einem gegebenen Medium ist für jede einzelne Violursäure diese Verteilung bestimmt, d. h. es gibt, wie auch die Erfahrung lehrt, unter diesen Umständen nur ein einziges farbiges Violursäure-Ion. Da aber dieses Ion, im Sinne der Wernerschen Auffassung durch Einlagerung von Molekülen des Mediums (oder anderer Moleküle) erzeugt ist, also stets Medium enthält, so kann auch das Violursäure-Ion in verschiedenen Medien mindestens etwas verschiedene Absorption zeigen. Bei den undissoziierten und den festen Salzen wirkt weiterhin das in zweiter Sphäre gebundene Metall, dem das Elektron entstammt, auf dessen Lagerung und Bindung im anionischen Molekülteile zurück (und, hiervon unabhängig, auch die äußeren Bedingungen der Temperatur usw.). Diese Einweise dürften genügen, um zu zeigen, daß unsere Formulierung die Erscheinungen auch bei den Violuraten vollkommen zu umfassen vermag.

Die bereits in der ersten Mitteilung gestreiften Studien über die Salze optisch-aktiver Basen der Violursäuren und ähnlicher Stoffe sollen später in anderem Zusammenhange behandelt werden. Über die Darstellung weiterer Salze dieser Reihe berichtete Hr. B. B. Hepner in vorläufiger Weise in der zitierten Dissertation.

¹⁾ vergl. Lifschitz, l. c. und Ph. Ch. 97, 15 [1921].

Beschreibung der Versuche.

1.3-Diäthyl-4-imino-2.6-dioxo-hexahydro-pyrimidin.

Die bereits von anderer Seite¹⁾ flüchtig beschriebene Kondensation von *N,N'*-Diäthyl-harnstoff mit Cyan-essigsäure läßt sich viel vorteilhafter als mittels Phosphoroxychlorids folgendermaßen durchführen: Äquimolekulare Mengen der beiden gut getrockneten Stoffe werden mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf 60° erwärmt, das verflüssigte Gemisch ca. 2—3 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten und schließlich unter vermindertem Druck von Eisessig und Acetanhydrid befreit. Nimmt man nun den Rückstand in 30-proz. NaOH auf, so erstarrt die zunächst klare Lösung bald, unter starker Erwärmung, zu einem weißen Krystallbrei, indem der Cyanacetyl-harnstoff zur ringgeschlossenen Verbindung umgelagert wird. Man krystallisiert aus viel kochendem Wasser um. Ausbeute 95 % der theoretischen; Schmp. 127°. Farblose Krystalle, leicht in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Aceton und Äther löslich²⁾.

0.00741 g Sbst.: 0.01315 g CO₂, 0.00587 g H₂O.

Ber. C 47.75, H 8.58.

Gef. » 48.40, » 8.80.

Diäthyl-imido-violursäure (II.).

16 g der eben beschriebenen Barbitursäure werden in heißem Wasser aufgeschlämmt und 80 ccm 10-proz. Natriumnitrit-Lösung zugefügt; zu diesem Gemische gibt man unter stetem Rühren ca. 20-proz. Essigsäure, wobei die farblose Suspension in eine intensiv rotviolette Lösung übergeht. Nach 24-stündigem Stehen ist die Nitrosoverbindung in prächtig dunkelroten, violettstichigen Nadelchen ausgefallen.

0.00130 g Sbst.: 0.302 ccm N (16°, 726 mm). — 0.00230 g Sbst.: 0.539 ccm N (16°, 724 mm).

Ber. N 26.21. Gef. N 26.14, 26.37.

Bei vorsichtigem Erhitzen auf 90° färbt sich die Säure blauviolett, beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung unter Entwicklung brauner Dämpfe ein.

Die Farbe der Lösungen in den verschiedenen Medien ist:

Essigester	Chloroform	Aceton	Phenol-Benzol	Pyridin	Alkohol	Wasser
rein blau	violett	blauviolett	rotviolett	blau	violett	rot

¹⁾ l. c.

²⁾ Die etwas zu hohen Analysenwerte waren mikro-analytisch nicht zu verbessern; die Verbrennung erfolgt anscheinend stets unter Bildung schwerer verbrennbarer N-Verbindungen.

Die durch vorsichtiges Erhitzen, am besten unter Xylol oder Toluol, erhaltene blaue Form wandelt sich bei Zimmertemperatur wieder in die rote um, die beiden Umwandlungen erfolgen ohne Gewichtsverluste. Auch durch Hydrolyse des weiter unten beschriebenen farblosen Hydrochlorids erhält man intermediär die blaue Form; hierzu überschichtet man das Salz mit Toluol und läßt einige Tropfen Wasser zufließen.

Die Diäthyl-imido-violursäure bildet mit starken Säuren farblose Salze. Die in den farblosen Lösungen unserer Säure in konz. Salz- und Schwefelsäure enthaltenen Sulfate und Hydrochloride sind zerfließlich und in reiner Form schwer isolierbar; leicht zugänglich ist dagegen das Hydrobromid. Man erhält es durch Eintragen fein zerriebener Imido-violursäure in ca. 20-proz. Bromwasserstoffsäure. Der farblose Brei wird auf Ton getrocknet, wobei das Hydrobromid hinterbleibt. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz allmählich unter Graublau- und schließlich Hellblau-Färbung. Die nachfolgende Analyse bezieht sich auf frisch bereitete Substanz.

0.00355 g Subst.: 0.582 ccm N (17° , 734 mm). — 0.03130 g Subst.: 0.02012 g AgBr.

Ber. N 19.12, HBr 27.63.

Gef. » 18.90, » 27.70.

Mit Basen bildet die Diäthyl-imido-violursäure zwei Reihen von Salzen, eine gelbe, unbeständige, die nicht in reinem Zustande zu erhalten war, und eine rote, sehr beständige.

Das Natriumsalz der gelben Reihe erhält man beim Übergießen der fein zerriebenen Säure mit starker Natronlauge; es enthält 2 Atome Natrium auf 1 Mol Säure. Die Natrium-Bestimmung lieferte, da das Salz nicht zu reinigen war, ca. 1% zu hohe Na-Werte gegenüber den für $C_8H_{11}O_2N_4Na + NaOH$ berechneten. Schon beim Liegen an der Luft, wohl infolge CO_2 -Anziehung, sofort beim Versuch, mit Wasser zu waschen, wird das Salz rot. Auch das durch Kochen einer acetonischen Säurelösung mit Lithiumcarbonat, Filtrieren und Eindunsten im Exsiccator erhaltliche Lithiumsalz ist ähnlich unbeständig.

Natrium- und Kalium-Salz der roten Reihe erhält man am einfachsten durch Kochen der acetonischen Säurelösung mit den entsprechenden Carbonaten. Beim Einengen der filtrierten, klaren Lösungen erhält man das Natriumsalz direkt in mikroskopisch kleinen Nadelchen, das Kaliumsalz als Öl, das durch Behandeln mit Alkohol und Äther zu Krystallen erstarrt.

Na-Salz, bei 102° getrocknet: 0.0775 g Subst.: 0.0212 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 8.75. Gef. Na 9.03.

K-Salz, bei 102° getrocknet: 0.0386 g Subst.: 0.0128 g K_2SO_4 .

Ber. K 15.13. Gef. K 14.89.

Die Salze zersetzen sich bei längerem Stehen mit starkem Alkali; beim Aufkochen der wäßrigen Lösung sowohl der roten als der gelben Salze tritt Entfärbung und Geruch nach Isocyanat auf.

Monophenyl-harnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

86 g technisches Kaliumcyanat werden in 250 g Wasser gelöst, filtriert und unter Umschwenken eine Lösung von 93 g Anilin in 116 ccm 32.5-proz. Salzsäure zugegeben. Der Monophenyl-harnstoff fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der, über Schwefelsäure getrocknet, bei 144° schmilzt.

Monophenyl-cyanacetyl-harnstoff.

Die Kondensation des Phenyl-harnstoffs mit Cyan-essigsäure unter Verwendung von Benzoesäure-anhydrid wurde als Beispiel bereits in einer Patentschrift von anderer Seite beschrieben¹⁾; wir erhielten das Cyanacetyl-Derivat nach folgendem, abweichendem Verfahren: Äquimolekulare Mengen Cyan-essigsäure und Phenyl-harnstoff, beide gut getrocknet, werden unter Zusatz von etwas mehr als 1 Mol. Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade langsam auf 60° erwärmt; das Gemisch verflüssigt sich dabei zunächst, um nach 15—20 Min. unter erheblicher Wärme-Entwicklung zu erstarren. Man hält noch 2—3 Stdn. auf 60°, läßt abkühlen und rührt mit dem 2—3-fachen Vol. Wasser an. Der unlösliche Anteil wird abgesaugt und mit Wasser und etwas Alkohol ausgewaschen. Die aus siedendem Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisierte Substanz stellt glänzende Nadeln vom Schmp. 198° dar.

0.00424 g Sbst.: 0.775 ccm N (14°, 719 mm).

Ber. N 20.69. Gef. N 20.56.

Der Phenyl-cyanacetyl-harnstoff ist in heißem Wasser und Alkohol reichlich löslich, sehr wenig in Äther und Aceton, zur Sicherstellung seiner Konstitution wurde sein Verhalten gegen Natrium-methylat untersucht. Beim Erhitzen mit diesem Reagens (8 Stdn.) im Bombenrohr hatte sich weder Ammoniak, noch Druck (CO_2) entwickelt. Cyanacetyl-anilin war nicht nachzuweisen. Nach den Erfahrungen von Conrad²⁾ an substituierten Imido-barbitursäuren muß daher unserer Verbindung die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ zugewiesen werden.

3-Phenyl-4-imido-barbitursäure.

Zur Umlagerung des Harnstoffes in sein cyclisches Isomeres erhitzt man mit 50-proz. Kalilauge auf ca. 80°. Das Natriumsalz wird durch starke Essigsäure zerlegt, wobei die freie Säure krystallin ausfällt; aus Wasser krystallisiert die Säure in Blättchen, die bei 230° noch nicht schmolzen.

¹⁾ D. R. P. 175415.

²⁾ A. 340, 326 [1905].

0.00586 g Sbst.: 1.09 ccm N (18°, 720 mm).

Ber. N 21.69. Gef. N 21.09.

Die Verbindung ist recht schwer verbrennlich.

3-Phenyl-4-imido-violursäure (III.)

ist nach zwei verschiedenen Methoden aus den beschriebenen Stoffen zu erhalten:

1. Eine heiße, wäßrige Lösung der Barbitursäure wird mit 10-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt (3.5 ccm auf 1 g der Säure), nun säuert man mit verd. Essigsäure an und läßt stehen, wobei die Violursäure in schönen roten Krystallen ausfällt.

2. Die bei der Kondensation erhaltenen Roh-Natriumsalze der Barbitursäure können auch direkt mit Wasser und etwas Kalilauge zum Sieden erhitzt, mit der entsprechenden Menge von 10-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt und langsam mit verd. Essigsäure neutralisiert werden. Bei richtigem Arbeiten erhält man dann noch einige Zeit lang eine vollkommen klare, kirschrote Lösung, aus der weiterhin die Säure ausfällt.

Die so erhaltenen Säure-Präparate enthalten einen gelben, krystallinen Stoff (Isonitroso-cyanacetyl-phenyl-harnstoff?), von dem sie durch Umlösen aus sehr verdünnter Kalilauge, die ihn nicht aufnimmt, befreit werden. Zur weiteren Reinigung kann man die Säure aus Wasser oder Alkohol umkrystallisieren.

a) Aus Wasser umkrystallisiert, 0.0047 g Sbst.: 0.998 ccm N (16°, 722 mm).
— 0.0055 g Sbst.: 1.24 ccm N (19°, 721 mm).

b) Aus Alkohol krystallisiert, 0.00711 g Sbst.: 1.54 ccm N (17°, 719 mm).
— 0.00471 g Sbst.: 1.017 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{10}H_8O_5N_4$ (wasserfrei). Ber. N 24.14. Gef. N 23.83, 24.67, 24.12, 24.24.

Die eben beschriebene Säure bildet rote Nadelchen; erhitzt man dieselben auf ca. 85°, so wandeln sie sich in blauviolette Kryställchen um, die aber beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe annehmen. In stabilerer Form erhält man die blauviolette Form der Säure, wenn man die Substanz etwa $\frac{1}{2}$ Stde. unter siedendem Toluol hält.

Die so erhaltene violette Form liefert dieselben Analysendaten wie die rote, z. B.:

0.00503 g Sbst.: 1.093 ccm N (18°, 727 mm).

Ber. N 24.14. Gef. N 24.38.

Aus heißem Alkohol erhält man statt dieser aufgelösten Säure ein Gemisch von blauen, blauroten und roten Krystallen, die zum Teil alkoholhaltig sind, wie eine Analyse zeigt.

Man erhält z. B. 21.15 % N, während bei 1 Mol Alkohol zu erwarten waren 20.14 %.

Eine rein blaue Form der Säure erhielten wir zufällig bei dem Versuch, ein Chinin-Salz darzustellen; beim Umkrystallisieren des vermeintlichen Alkaloid-Salzes aus heißem Alkohol erhielten wir schöne, blaue Kryställchen, die sich indessen als reine Säure erwiesen.

0.00673 g Sbst.: 1.205 ccm N (14°, 734 mm).

Ber. (für Säure + 1 Mol. Alkohol) N 20.14. Gef. N 20.29.

Die Farben der Lösungen unserer Säure sind wiederum je nach dem Medium recht verschieden, wie folgende Tabelle angibt; höhere Temperatur bedingt tiefere Farbe der Lösungen, z. B. wird die rote, alkoholische Lösung beim Erhitzen blauviolett, die heiße, amyalkoholische Lösung ist blau usw.

Medium: Wasser, Methylalkohol, Alkohol + Chloroform, Essigester, Pyridin.

Farbe: rot blautiebig-rot blau tiefblau blauviolett

Aceton löst die beiden Formen mit etwas verschiedener Nuance, doch lohnte es sich kaum dem weiter nachzugehen.

Die Phenyl-imido-violursäure liefert mit Säuren wiederum farblose Säure-Salze, mit Metallen farbige, meist Krystallalkohol bezw. Wasser enthaltende Salze, die einigermaßen unbeständig sind, Kalium- und Natrium Salz wurden analysiert; das Silbersalz ist dunkelrot und verpufft beim Erhitzen. In wäßriger Lösung zersetzen sich die Alkalsalze in ähnlicher Weise wie die Diäthyl-imido-violurate.

Imido-malonyl-guanidin wurde nach den Angaben von Traube erhalten, die hieraus zu erhaltende Diimido-violursäure (IV) ist eine dunkelrot gefärbte, in den meisten Medien recht schwer lösliche Verbindung, die sich in 3 Mol. wäßrigem Alkali mit fleischroter Farbe auflöst. Es mag darauf hingewiesen werden, daß das früher untersuchte Isonitroso malonyl-guanidin, dem die α -ständige Imidogruppe fehlt, im Gegensatz zu unserer Säure farblos ist¹⁾. Im übrigen eignet sich die Säure nicht zu weiteren Untersuchungen für unsere Zwecke und bietet hinsichtlich der Salzbildung keine besonderen und neuen Momente.

2-Methoxy-4-imino-6-oxo-tetrahydro-pyrimidin.

Die Darstellung erfolgte nach der ausgezeichneten Vorschrift Engelmanns, dessen Angaben im allgemeinen vollauf bestätigt werden konnten. Der erforderliche Harnstoff-isomethyläther kann am besten nach Stieglitz und Mc Ree²⁾ erhalten werden. Reines Cyanamid ist zwar in kleinen Mengen leicht durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine absolut-ätherische Bromcyan-Lösung zu gewinnen, doch verwandten wir aus nahelegenden Gründen für die

¹⁾ B. 47, 1068 [1914]. ²⁾ B. 33, 1517 [1900].

Darstellung größerer Mengen ein käufliches, reines Präparat. Die Kondensation des Harnstoff-isomethyläthers mit Cyaneessigester und Ringschluß führt zu dem Pyrimidin, das bei direkter Nitrosierung die bisher noch nicht beschriebene:

Methyl-iso-imido-violursäure (V.)

liefert. Die Säure wird dabei als hellrote bis carmoisinrote, feinkrySTALLINE Masse erhalten. Lufttrocken enthält sie noch etwas mehr als 1 Mol. Wasser, nämlich ca. 11.58 % (statt ber. 9.57 %).

0.02482 g Monohydrat: 0.619 ccm N (18°, 765 mm).

Ber. N 29.50. Gef. N 29.18.

Die frisch bereitete, carmoisinrote Säure dunkelt beim Liegen auf Ton oberflächlich etwas gegen violett nach.

Die Säure ist eigentümlicherweise viel temperatur-beständiger, als ihr weiterhin behandeltes Methyl-Homologes, bei 130° ist die Farbe schön violett, erst bei 160° tritt weitere Verfärbung und Zersetzung ein, die man leicht daran erkennt, daß die so erhaltene Säure sich in Wasser mit orange- bis braunstichiger Farbe, statt schön violetter, auflöst. Die violette, wäßrige Lösung kann eingedampft werden, ohne daß merklich Zersetzung eintritt; in Alkohol ist die Säure unlöslich, Pyridin löst, offenbar unter Salzbildung, mit roter Farbe.

Von den Salzen mögen erwähnt werden die roten Alkalisalze, das rosafarbene Bariumsalz, das blauviolette Silber- und das ziegelrote Silberammonium-Salz. In Schwefelsäure löst sich die Iso-methyl-violursäure farblos auf, mit Salzsäure bildet sie ein relativ beständiges Hydrochlorid, das sich in Wasser mit rötlichem Tone löst. Die Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch) lieferte Werte, die auf ziemlich weitgehenden Zerfall in Salzsäure und Imido-violursäure hindeuten.

Methyliert man das obenbezeichnete Dihydro-pyrimidin und nitrosiert dann erst mit Natriumnitrit und Essigsäure, so erhält man die bereits von Engelmans erwähnte

Dimethyl-iso-imido-violursäure (VI.).

Die aus Wasser umkrystallisierte, reine Säure bildet prächtig violette Kryställchen; aus Alkohol erhält man tief-blauviolette, glänzende Blättchen. Im Folgenden wurde stets die aus Alkohol umkrystallisierte blaue Form als Versuchsmaterial verwendet.

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bereits bei 77—78° entweicht.

0.0931 g Sbst. verlieren 0.0084 g Wasser. — 0.2316 g Sbst. verlieren 0.0204 g Wasser.

Ber. H₂O 8.91. Gef. H₂O 9.02, 8.81.

Engelmans gibt an, ohne Analysendaten zu geben, daß die Säure beim Erhitzen auf 80° Wasser verliere und sich dabei grün färbe; nach obigen Daten ist zwar die Annahme von Krystallwasser zu bestätigen, doch geht die Farbänderung durchaus nicht dem Entwässerungsgrade parallel. Ein genaueres Studium der Verhältnisse ergab die folgenden sehr interessanten Beobachtungen: Die prächtig violettstichig blaue Säure wird beim Erwärmen schon weit unter 80° immer grünlicher; bei 77—78° ist die Säure blaugrün und hat dabei Gewichtskonstanz erreicht, die auch bei höherem Erhitzen bis zu 100° erhalten bleibt. Die bei 80—81° getrocknete Säure ist graugrün und stellt nicht die reine, grüne Form derselben dar, wie man beim Lösen und Umkrystallisieren leicht erkennen kann. Erhitzt man noch höher, so tritt nochmals Farbänderung ein; kurz auf 100° erhitzte Säure ist schön weinrot gefärbt.

Es ist nun an und für sich zwar nicht ausgeschlossen, daß bei dieser höheren Temperatur bereits eine geringe Zersetzung unvermeidlich ist; dennoch sprechen mehrere Tatsachen dafür, daß wir es in dem weinroten Erhitzungsprodukt mit einer weiteren Form der Säure zu tun haben, über deren Konstitution allerdings vorerst keine genaueren Aussagen gemacht werden können. Einmal erfolgt der Übergang in diese rote Form ohne merklichen, zumindest aber ohne irgendwie wesentlichen Gewichtsverlust; der höchste, ausnahmsweise gefundene Verlust bei längerem Trocknen betrug 1.3 %, meistens blieb er unter $\frac{1}{2}$ %. Löst man die weinrote Form in Alkohol und läßt langsam (bei Zimmertemperatur) eindunsten, so erhält man neben wenig Zersetzungsprodukten, grüner und blauer Säure eine erhebliche Menge charakteristischer, kugeligcr Krystallkörner, die auf Ton zerrieben ein schön weinrotes Pulver geben; die rote Form läßt sich also auch umkrystallisieren. Eine Molekulargewichts-Bestimmung der roten Form gelang indessen (ebullioskopisch) nicht, die Säure erwies sich in siedendem Alkohol als allzu zersetzlich.

Die grüne Form unserer Violursäure erhält man am besten durch Erwärmen der blauen unter siedendem, reinem Essigester, dessen Siedetemperatur gerade der Dehydratationstemperatur der blauen Säure entspricht. Die so erhaltene grüne Form ist bei 80° gewichtskonstant und analysenrein, wenn aus reinem Material bereitet.

1.169 mg Subst.: 0.299 ccm N (16°, 761 mm).

Ber. N 30.43. Gef. N 30.3.

Der Wasserverlust ist bereits oben erwähnt worden.

In Wasser löst sich diese grüne Säure mit derselben Farbe wie die blaue hydratisierte, in anderen Medien ist dagegen ein deutlicher Unterschied der Lösungsfarbe zu erkennen, in Alkohol ist derselbe

sehr gering und jedenfalls nur vorübergehend zu beobachten; deutlich ist er in Aceton, Chloroform und vor allen Dingen in Pyridin. Es herrschen hier offenbar ganz analoge Verhältnisse wie bei den früher beschriebenen, ebenfalls grünen und blauen Formen des Natriumsalzes der Dimethyl-violansäure¹⁾.

Die Dimethyl-iso-imido-violursäure verhält sich Basen und Mineralsäuren gegenüber den bisher beschriebenen so analog, daß von einer Aufzählung der betreffenden Beobachtungen an dieser Stelle abgesehen werden kann.

Interesse verdienen meines Erachtens die farbigen Schwermetall-Komplexe der Violursäure-Reihe, auf die vielleicht in einer späteren Untersuchung in anderem Zusammenhange zurückzukommen sein wird.

Die vorstehend referierten Versuche wurden zum großen Teil durch Hrn. B. B. Hepner und den Verfasser im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt, die zuletzt erwähnten konnten aus äußeren Gründen erst fast 2 Jahre später im hiesigen Institute durchgeführt werden.

Groningen, Anorgan.-chem. Laborat. d. Ryks-Universiteit.

191. J. Lifschitz:

Bemerkungen über die Salzbildung aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Vor einiger Zeit berichteten F. W. Jenner und der Verfasser über isomere Salze und Ester aus *p*-Nitro-benzylcyanid²⁾. Die von uns erhaltenen Resultate wurden später durch Opolski, Kowalski und Pilewski in einer Untersuchung über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile vollkommen unabhängig von uns bestätigt³⁾. Bei dieser Gelegenheit teilen indessen die genannten Forscher weiterhin mit, daß sie auch aus *m*-Nitro-benzylcyanid violette Alkalisalze erhalten konnten, denen sie dann, in vollkommener Analogie zu der von uns für die Salze und Ester der *para*-Verbindung als wahrscheinlich erachteten Formulierung, chinoider Konstitution zuschreiben. Sie glauben damit wahre *m*-Chinoide erhalten zu haben.

Da es bisher ausnahmslos unmöglich gewesen ist, *meta*-chinoide Stoffe zu fassen, habe ich sehr bald nach Erscheinen der erwähnten Abhandlung Hrn. A. Hepner veranlaßt, die Salzbildung des *m*-Nitrobenzylcyanides nochmals zu studieren. Über die Resultate dieser und einiger anschließender Beobachtungen soll hier kurz berichtet werden.

¹⁾ Lifschitz, B. 46, 3233 [1913].

²⁾ B. 48, 1730 [1915].

³⁾ B. 49, 2276 [1916].