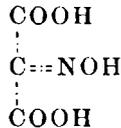


222. M. Ceresole: Ueber die Violursäure.

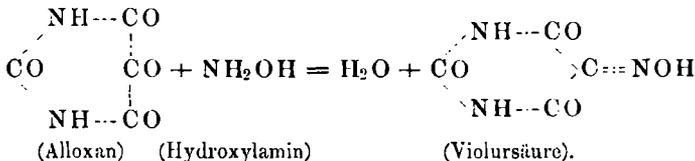
(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie vor Kurzem ¹⁾ gezeigt wurde, ist die »Nitrosomalonsäure« kein wahrer Nitrosokörper, sondern besitzt die Constitution



und gehört also zu den Isonitrosoverbindungen.

Da sie nun aus Violursäure erhalten werden kann, so muss auch letztere Säure als Isonitrosoverbindung betrachtet werden und lag es nahe, deren Synthese aus Hydroxylamin und Alloxan zu versuchen, nach der Gleichung:



Reines krystallisirtes Alloxan wurde zu diesem Behufe mit mehr als einem Molekül salzsauren Hydroxylamins in verdünnter wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr zwei Stunden wurde erkalten gelassen, Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, wodurch ein rosenrother Niederschlag entstand, und der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, hierauf die Flüssigkeit aufgeköcht und heiss filtrirt. Aus dem violett gefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten prächtig violettrothe Krystalle aus, welche, abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, reines violursäures Baryum mit all' den von Baeyer ²⁾ angegebenen Eigenschaften vorstellten. Die Bestimmung des Wasser- und Baryumgehaltes ergab nämlich folgende Werthe:

1. 0.4463 g der Substanz verloren beim Erhitzen auf 130—150° 0.0598 g.

2. 0.1588 g des wasserfreien Salzes lieferten 0.0809 g Baryumsulfat.

Oder in Procenten:

| | Gefunden | Berechnet für violursäures Baryum |
|------------------|----------|---|
| H ₂ O | 13.4 | 13.8 pCt. [für Ba(C ₄ H ₂ N ₃ O ₄) ₂ + 4H ₂ O] |
| Ba | 29.97 | 30.51 » [» Ba(C ₄ H ₂ N ₃ O ₄) ₂]. |

¹⁾ Diese Berichte XVI, 609.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 207.

Dieses Salz wurde ferner als Violurat noch daran erkannt, dass Lösungen desselben beim Kochen mit Alkalien entfärbt werden, sowie an der intensiv gelben Färbung von dilutursauem Kalium, die erhalten wurde, wenn eine Spur des Salzes mit concentrirter Salpetersäure kurze Zeit erhitzt und sodann mit verdünnter Kalilauge übersättigt wurde.

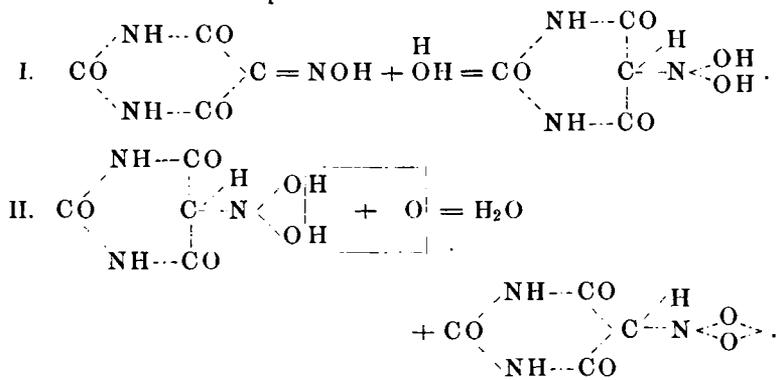
Dass aber das erhaltene Salz wirklich violursaures Baryum war, zeigte am deutlichsten ein direkter Vergleich mit violursaurem Baryum, das aus einer Probe von Violursäure bereitet wurde, welche Hr. Prof. Baeyer meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, zu übersenden die Güte hatte. Mit dieser Säure bereitetes Salz glich dem von mir erhaltenen in allen Punkten, und aus meinem Salze isolirte Säure erwies sich mit der von Hrn. Prof. Baeyer übersandten Violursäure durchaus identisch: in kaltem Wasser schwer löslich, schwach gelblich, fast weiss, aber prachtvoll gefärbte Salze erzeugend. Mit Eisenvitriol giebt sie die charakteristische, tief königsblaue Färbung, welche dem violursauren Eisenoxydul eigenthümlich ist.

Den bisher beobachteten Eigenschaften der Violursäure möchte ich beifügen, dass dieselbe, gleich wie fast alle bis jetzt als Isonitrosoverbindungen erkannten Körper, unter dem Einflusse von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Diese Spaltung wird durch Erwärmen beschleunigt. Auch diese Reaction zeigt sowohl das von Hrn. Prof. Baeyer gesandte Präparat, wie das meinige¹⁾.

Es verdient wohl noch bemerkt zu werden, dass von allen bis jetzt bekannten Isonitrosoverbindungen Violursäure die einzige ist, welche bei der Oxydation nicht zerstört wird, sondern glatt in die entsprechende Nitroverbindung, die Dilutursäure, übergeht. Der bei dieser Oxydation stattfindende Vorgang kann nicht mehr als in einem direkten Uebergang der NO-Gruppe in NO₂ bestehend angesehen werden, seitdem bewiesen ist, dass die Violursäure dieselbe eben nicht enthält. Es müssen vielmehr die stattfindenden Reactionen anderer

¹⁾ Dem Verhalten der Violursäure entsprechend spaltet auch Nitrosomalonsäure unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure Hydroxylamin ab. Die Reaction wurde so ausgeführt, dass man entweder deren Aethylester mit concentrirter Salzsäure kochte, oder nitrosomalonsaures Kalium (auch von diesem Salze hatte Hr. Baeyer die Güte, eine Probe zu senden) in der Kälte mit concentrirter Salzsäure stehen liess. Es mag noch bemerkt werden, dass die Bildung von Isonitrosokörpern aus salzsaurem Hydroxylamin unter Freiwerden von Salzsäure, und die Abspaltung von salzsaurem Hydroxylamin durch Salzsäure aus Isonitrosoverbindungen zwei reciproke Reactionen sind, und dass es von den Concentrationsverhältnissen abhängt, welche von den beiden stattfindet, wobei aber wohl immer ein bestimmter Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Art sein, und lassen sich dieselben durch die zwei folgenden Gleichungen wohl am einfachsten repräsentiren:



Bei der Entstehung von Violursäure aus Alloxan und salzsaurem Hydroxylamin wird von den vier Carbonylen, welche das Alloxan enthält, ein einziges in die Gruppe $\text{C}::\text{NOH}$ übergeführt, und zwar ist es gerade dasjenige, welches, allein im ganzen Alloxanmolekül, beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist. Die mit Stickstoff verbundenen Carbonyle bleiben, gleichwie dasjenige des Harnstoffs ¹⁾ dem Hydroxylamin gegenüber indifferent.

Diese Thatsache giebt Anlass zu Versuchen über die Constitution der Harnsäure. Unter den Hypothesen nämlich, welche über die Structur dieser Verbindung aufgestellt sind, nimmt nur die von Fittig beiderseits an Kohlenstoff gebundenes Carbonyl an. Es ist also zu erwarten, dass, wenn Fittig's Formel die richtige ist, Harnsäure mit Hydroxylamin reagiren wird. Findet hingegen keine Einwirkung statt, so verliert diese Formel an Wahrscheinlichkeit. Diesbezügliche Versuche sind deshalb von mir in Angriff genommen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

223. Franz Pfaff: Ueber ein neues Homologe des Resorcins.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor kurzem ²⁾ berichtet, hat der Versuch, vom Monobrommetanitrophenol ausgehend ein substituirtes Resorcin von bekannter Constitution zu erhalten, ein negatives Resultat ergeben. Das Brom wurde bei der Reduktion, gleichgültig ob dieselbe mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür vorgenommen wurde, eliminirt.

¹⁾ Janny. Diese Berichte XIV, 2783.

²⁾ Diese Berichte XVI, 611.