

Bis-acetessigester-[monoäthyl-malonyldihydrizon] wird gewonnen durch Erwärmen von 2 g des Hydrazids mit 3.5 g des Ketocarbonsäureesters auf dem Wasserbade. Man reinigt das Produkt wie beim Monomethylderivat angegeben worden ist: kleine, weiße Krystallnadeln. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 104—104 1/2°.

0.2158 g Sbst.: 0.4200 g CO<sub>2</sub>, 0.1408 g H<sub>2</sub>O. — 0.2315 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 732 mm). — 0.1544 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 732 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.12, H 7.30, N 14.58.

Gef. » 53.08, » 7.30, » 14.74, 14.71.

### 701. Th. Zerewitinoff: Über die organischen Salze der Violursäure.

[I. Mitteilung, aus dem Chem. Labor. der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]  
(Eingegangen am 2. Dezember 1909.)

Die Violursäure gibt mit Metallen, ja sogar mit denjenigen, deren Ionen farblos erscheinen, verschiedenfarbige Salze. Die nähere Untersuchung dieser Salze wurde von A. Hantzsch<sup>1)</sup>, P. C. C. Isherwood<sup>2)</sup> und B. Issaias<sup>3)</sup> ausgeführt. Außer der Violursäure ist die Erscheinung der Polychromie charakteristisch auch für die Oximidoketonsalze (A. Hantzsch und W. Kemmerich)<sup>4)</sup>. Da aber die gewöhnlichen Oximsalze sich nicht durch Polychromie auszeichnen, so schreibt A. Hantzsch die Ursache dieser Erscheinung dem Komplex Ring  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C.O} \dots \\ \text{C.N.O} \dots \end{array} \right\rangle (\text{Me}, \dots\dots\dots)$  zu.

Auch eine andere Erscheinung ist für Violurate sehr charakteristisch, und zwar die von A. Hantzsch als »Chromotropie« bezeichnete. Merkwürdigerweise gibt die Violursäure nicht selten mit einem und demselben Metall verschiedenfarbige, also isomere Salze. A. Hantzsch will die Ursache dieser Isomerie in gegenseitigen Beziehungen der Doppelbindungen und Nebervalenzen sehen; er schreibt sogar den farblosen, sowie auch den drei verschiedenfarbigen Salzen (gelb, rot und blau) bestimmte Konstitutionsformeln zu. Die nähere Besprechung dieser Formeln muß dabingestellt werden, da bis jetzt keine einzige Tatsache festgestellt worden ist, die dieses Problem in definitiver Weise zu lösen erlauben würde. Die violetten, orangen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 966 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 986 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1000 [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 1007 [1909].

oder grünen Salze sind von A. Hantzsch mit Recht als gemischte Salze aufgefaßt worden. Sie stellen offenbar eine Mischung der oben erwähnten isomeren Hauptformen (gelb, rot, blau) dar.

Mein Studium der organischen Violurate habe ich gemeinsam mit Hrn. Stud. A. Bergmann im Februar dieses Jahres angefangen, also bevor die oben zitierten Untersuchungen von A. Hantzsch veröffentlicht worden sind. Schon im vorigen Jahre hatte Hr. Prof. L. Tschugaeff den Gedanken ausgesprochen, daß es nicht uninteressant wäre, die Färbungen der verschiedensten Amin-Violurate systematisch zu untersuchen. Dieses Studium schien mir auch von einer anderen Seite von einigem Interesse zu sein. Ich hatte zu dieser Zeit die magnesiumorganische Methode der quantitativen Wasserstoffbestimmung ausgearbeitet. Die entsprechenden Verhältnisse in der Aminreihe, also mit den Gruppen  $\text{NH}$  und  $\text{NH}_2$ , waren schon festgestellt worden. Es blieb also übrig, noch das Verhalten der  $\text{NH}_3$ -Gruppe in derselben Richtung näher zu studieren: das in diesem Sinne geeignete Material stellen gerade die in Pyridin löslichen Amin-Violurate dar.

Die Violursäure gibt mit primären, sekundären und tertiären Aminen und Diaminen der Fettreihe, ferner mit Pyridin, bzw. mit Homologen desselben, mit Piperidin, mit Alkaloiden und mit einigen aromatischen Aminen charakteristische, intensiv farbige Salze. Bis jetzt wurden von mir die Salze der Violursäure mit primären Aminen der Fettreihe näher untersucht. Die entsprechenden Beobachtungen stellen den Inhalt der vorliegenden Mitteilung dar.

Alle Salze der Violursäure mit primären aliphatischen Aminen sind intensiv farbig. Es treten hier ausschließlich zwei der von Hantzsch beschriebenen Hauptformen auf — blau und rot; sie stellen aber meistens eine gewisse Mischung mit einander dar. Hieraus resultieren violette, blauviolette oder rotviolette Salze.

Hier tritt die Erscheinung der Chromotropie deutlich zutage. Es gelingt bei manchen Salzen, die beiden Variochrome zu isolieren; in anderen Fällen dagegen ist nur das eine existenzfähig, das andere ist äußerst labil. So ist das Äthylamin-Violurat im Entstehungszustande blau; es wandelt sich aber in eine andere rote Modifikation sehr rasch um. Tritt ein Salz in zwei isomeren Formen auf, so wird die Umwandlung der einen in die andere meist durch die Gegenwart von Wasser bedingt. So wird das *n*-Propylamin-, *n*-Butylamin-, sowie auch *n*-Amylamin-Violurat aus alkoholischer Lösung immer als violettes Salz erhalten. Beim Stehen an feuchter Luft gehen sie freiwillig in rein blaue Variochrome über, die auch beim Trocknen im Exsiccator die Farbe nicht mehr ändern. Hier ist also der Farbenwechsel keineswegs auf Krystallisationswasser zurückzu-

führen, sondern er wird offenbar durch die katalytische Wirkung des Wassers hervorgerufen. Die Salze der Violursäure mit normal-primären Aminen, die man durch Zusammenbringen der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung erhält, sind entweder rot oder meistens in verschiedenen violetten Nuancen gefärbt. Unter denselben Bedingungen sind die Salze der primären Iso-, wie auch nach der Stellung der Amidogruppe tertiären Amine blau. In beiden Reihen entstehen aus wäßriger Lösung öfters die blauen Salze.

#### Experimenteller Teil.

Die Darstellung der Amin-Violurate erfolgte gewöhnlich in einer alkoholischen Lösung, wobei die Violursäure und die Amine in Molekularverhältnissen zusammengebracht wurden. Beim Zutropfen der alkoholischen Lösungen der Säure und des Amins erfolgt sofort eine Färbung, und es fällt nach einiger Zeit das entsprechende Salz aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bzw. aus Wasser ist nur im Exsiccator über Kalilauge zu trocknen.

#### A. Mono-Amin-Violurate.

Methylamin-Violurat wird aus alkoholischen Lösungen von Violursäure und Methylamin in einer violetten Modifikation gewonnen. Wird Methyläthylketon als Lösungsmittel angewendet, so fällt das blaue Methylaminsalz aus; es geht aber in die oben erwähnte violette Modifikation rasch über.

0.0761 g Subst.: 19.95 cem N (17°, 754 mm).

$C_4H_9O_4N_3, NH_2 \cdot CH_3$ . Ber. N 29.79. Gef. N 30.03.

Äthylamin-Violurat. Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Äthylamin und der Violursäure entsteht ein Salz von blauer Farbe, das sich sofort in eine rote Modifikation umwandelt. Alle Versuche, das blaue Salz zu isolieren, verliefen negativ; es ist also das blaue Äthylaminsalz in diesem Falle äußerst unbeständig; das rote ist stabil.

0.0509 g Subst.: 12.7 cem N (17°, 746 mm).

$C_4H_9O_4N_3, NH_2 \cdot C_2H_5$ . Ber. N 27.72. Gef. N 28.27.

*n*-Propylamin-Violurat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung anfangs blau aus; wird der Niederschlag rasch abfiltriert, so erhält man ein blaues Salz; läßt man ihn aber unter der Flüssigkeit stehen, so geht er nach einiger Zeit in eine rotviolette Modifikation über. Im Vakuumexsiccator über Kalilauge behält das Salz die rotviolette Farbe bei; an feuchter Luft aber wird es blau. Die Farbe des so erhaltenen blauen Salzes wird nach dem Trocknen im Exsiccator nicht mehr verändert, wobei auch sein Gewicht konstant bleibt. Der Übergang des rotvioletten Salzes in das blaue hängt also nicht von Krystallisationswasser ab, sondern wird durch die katalytische Wirkung des Wassers hervorgerufen, wobei beide Formen, sowohl die blaue, als auch die rotviolette als gleich stabil zu betrachten sind.

Blaues Salz:

0.0831 g Sbst.: 19.3 ccm N (20°, 746 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Ber. N 25.92. Gef. N 26.08.

Rotviolettes Salz:

0.1020 g Sbst.: 23.1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Ber. N 25.92. Gef. N 25.64.

*iso*-Propylamin-Violurat wird aus alkoholischer bzw. aus wäßriger Lösung der Komponenten in rein blauen Krystallen ausgeschieden.

0.1077 g Sbst.: 23.9 ccm N (17°, 762 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Ber. N 25.92. Gef. N 25.70.

*n*-Butylamin-Violurat scheidet sich aus alkoholischer Lösung violett ab. An feuchter Luft, sowie beim Umkrystallisieren aus Wasser verwandelt es sich in ein blaues Salz. Beim Trocknen im Exsiccator behält dieses Salz seine blaue Farbe.

0.0548 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 762 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Ber. N 24.35. Gef. N 24.10.

*iso*-Butylamin-Violurat fällt aus alkoholischer Lösung in Form blättriger Krystalle von blauer Farbe nieder; aus Wasser krystallisiert es in violettblauen Nadeln.

0.0884 g Sbst.: 0.1351 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — 0.0555 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 744 mm).

$C_4H_3N_3O_4, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Ber. C 41.74, H 6.08, N 24.35.  
Gef. » 41.68, » 6.33, » 24.14.

*n*-Amylamin-Violurat erhält man aus alkoholischer Lösung mit violetter Farbe; beim Umkrystallisieren aus Wasser wandelt es sich in ein blaues Salz um.

0.0817 g Sbst.: 16.5 ccm N (16.5°, 744 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . Ber. N 22.95. Gef. N 22.88.

*iso*-Amylamin-Violurat scheidet sich aus alkoholischer bzw. wäßriger Lösung als blauer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol geht das blaue Salz in ein violettes über.

0.1035 g Sbst.: 20.4 ccm N (21°, 773 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$ . Ber. N 22.95. Gef. N 22.72.

*tertiär*-Amylamin-Violurat löst sich leicht in heißem Alkohol mit rotvioletter Farbe auf; beim Abkühlen wird ein blauer krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

0.1262 g Sbst.: 26.5 ccm N (22°, 753 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2 \cdot C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ . Ber. N 22.95. Gef. N 23.45.

*iso*-Hexylamin-Violurat fällt aus alkoholischer Lösung mit blauer Farbe aus, beim Umkrystallisieren aus heißer wäßriger Lösung entsteht ein violettes Salz.

0.0760 g Sbst.: 14.3 ccm N (14°, 748 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2.C_6H_{13}$  Ber. N 21.70. Gef. N 21.73.

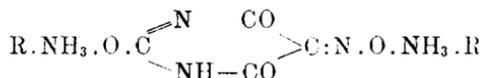
Heptylammin-Violurat scheidet sich aus wäßrigem Alkohol mit blauer Farbe aus; beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol entsteht ein rotviolettes Salz.

0.0821 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 750 mm).

$C_4H_3O_4N_3, NH_2.C_7H_{15}$  Ber. N 20.58. Gef. N 20.36.

### B. Di-Amin-Violurate.

Außer Mono-Aminsalzen, die aus 1 Mol. Violursäure und 1 Mol. Amin zusammengesetzt sind, gibt die Violursäure auch Di-Aminsalze, in denen 1 Mol. Violursäure mit 2 Mol. Amin verbunden erscheint. Die Entstehung dieser Salze wird wahrscheinlich durch den Übergang der Gruppe  $.CO.NH_2$  in die Gruppe  $.C(OH):N$  hervorgerufen, so daß die Di-Amin-Violurate der Formel



entsprechen würden.

Zur Darstellung dieser Salze wird ein Mono-Amin-Violurat im Exsiccator über Kalilauge neben einer Schale mit dem entsprechenden Amin ca. 1—2 Tage stehen gelassen. Durch die Gewichtszunahme des angewandten Salzes nach dem Versuche stellte man fest, daß durch 1 Mol. Violurat genau 1 Mol. Amin gebunden wird. Methyl- und Äthylamin-Violurate nehmen unter diesen Bedingungen kein zweites Amin-Molekül auf. Von diesen Salzen haben wir folgende erhalten und analysiert.

$C_4H_3O_4N_3, 2NH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . (Von rotvioletter Farbe.)

0.2863 g Isobutylaminviolurat addiert 0.0907 g Isobutylamin, entsprechend 31.68 %; die Theorie verlangt 31.74 %.

$C_4H_3O_4N_3, 2NH_2.CH_2.[CH_2]_5.CH_3$ . (Von rotvioletter Farbe.)

0.1112 g *n*-Amylaminviolurat addiert 0.0394 g *n*-Amylamin, entsprechend 35.43 %; ber. 35.66 %.

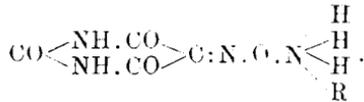
Stickstoffbestimmungen dieser Salze sind infolge ihrer Unbeständigkeit kaum möglich: das zweite Aminmolekül spaltet sich äußerst leicht ab. Die Zusammensetzung dieser Salze wurde aber durch Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome geprüft und bestätigt gefunden.

### Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Violuraten.

In unseren früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde dargelegt, daß die Imidogruppe mit  $CH_3MgJ$  sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2233 [1908].

beim Erwärmen mit einem Wasserstoffatom reagiert, und daß dabei Grubengas quantitativ gebildet wird; die Amidogruppe reagiert mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Wasserstoffatom, während das zweite Wasserstoffatom nur beim Erwärmen in Reaktion tritt. Es schien uns von einigem Interesse, näher zu verfolgen, wie sich die  $\text{NH}_3$ -Gruppe gegen  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  verhält. Eine solche Gruppe ist gerade im Molekül der Aminviolurate vorhanden:



Die von uns bisher dargestellten organischen Violurate sind in Pyridin löslich, mit Ausnahme des Methylaminsalzes, das sich in Pyridin nicht löst; das Äthylaminsalz ist darin schwer löslich. Alle Aminviolurate lösen sich im Pyridin mit blauer Farbe, so daß man annehmen könnte, daß sie im Pyridin wenigstens nicht vollständig gespalten sind; im Wasser lösen sich alle diese Salze infolge einer Dissoziation mit roter Farbe.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wurde nach einer Methode, die in den oben erwähnten Arbeiten mitgeteilt ist, in Pyridinlösung anfangs bei gewöhnlicher Temperatur und dann beim Erwärmen bis auf  $85^\circ$  ausgeführt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in einer Tabelle kurz zusammengestellt:

	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei $0^\circ$ und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff			Die Zahl der aktiven Wasserstoff- atome im Molekül		
		bei gewöhnlicher Temperatur ccm	beim Erwärmen ccm	gefunden		berechnet	gefunden		berechnet
				bei gewöhnlicher Temperatur	beim Erwärmen		bei gewöhnlicher Temperatur	beim Erwärmen	
thylaminviolurat . . . . .	0.0060	2.70	3.50	2.02	2.62	2.47	4.08	5.29	5
ropylaminviolurat ( <i>iso</i> ) . . . . .	0.0415	17.21	21.05	1.86	2.28	2.31	4.02	4.92	5
utylaminviolurat ( <i>iso</i> ) . . . . .	0.0258	10.37	13.05	1.80	2.27	2.17	4.15	5.22	5
mylaminviolurat ( <i>normal</i> ) . . . . .	0.0210	8.00	10.08	1.71	2.15	2.05	4.17	5.26	5
mylaminviolurat ( <i>tertiär</i> ) . . . . .	0.0115	4.44	5.27	1.73	2.06	2.05	4.23	5.02	5
$4\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_3, 2 \left[ \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle \right]$	0.0311	12.07	16.13	1.74	2.33	2.31	5.28	7.05	7

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß bei gewöhnlicher Temperatur von den 5 aktiven Wasserstoffatomen des Violuratmoleküls nur 4 Atome reagieren; beim Erwärmen aber tritt auch das fünfte Wasserstoffatom mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Reaktion. Ziehen wir davon 2 Wasserstoffatome, die den beiden Imidogruppen angehören, ab, so folgt hieraus, daß bei gewöhnlicher Temperatur nur zwei Wasserstoffatome der  $\text{NH}_3$ -Gruppe reagieren, beim Erwärmen dagegen drei. Die Reaktion verläuft, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, immer quantitativ.

Die Di-Amin-Violurate reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Wasserstoffatomen, beim Erwärmen mit 7 Wasserstoffatomen, so daß wir auch in diesem Falle zu denselben Resultaten kommen.

#### 702. Andreas Luniak:

#### Über die Einwirkung von Bromessigsäure-äthylester und Zink auf die Anhydride der einbasischen Säuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1909.)

Vor einiger Zeit hat A. M. Saytzeff<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Säureanhydride bei der Einwirkung von Zink und Allyljodid die diallylierten tertiären Alkohole bilden. Bei Anwendung von Bromessigester statt Allyljodid wurden von mir die den Säureanhydriden entsprechenden *C*-Diacyl-essigester erhalten. Die Reaktion geht ruhig vonstatten, und man erhält die beste Ausbeute, wenn man auf 1 Mol. Anhydrid 1 Mol. Bromessigester einwirken läßt; außer den *C*-Diacylverbindungen gelang es in einem Falle, bei Buttersäureanhydrid die *O*-Diacylverbindung zu isolieren.

Diacet-essigsäureester (*C*-Acetyl-acetessigsäureester).

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurde zu 40 g mit einer dünnen Schicht wasserfreien Äthers bedecktem, zerriebenem Zink ein Gemisch von 51 g (1 Mol.) Essigsäureanhydrid, 83.5 g (1 Mol.) Bromessigsäureester und 150 ccm absolutem Äther tropfenweise zugegeben. Die Flüssigkeit geriet bald ins Sieden; bei zu heftigem Reaktionsverlauf wurde durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gekühlt. Nach Zugabe der ganzen Menge des oben genannten Gemisches wurde der Kolbeninhalt eine Stunde lang im Sieden erhalten

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 76, 98 [1907].