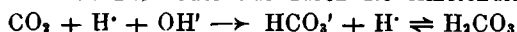


ist, teils das Studium der Wirkung von Zusätzen, von denen besonders Alkohol stark beschleunigt. Auch der Temperatureinfluß wird studiert. Endlich wird auch die ja sehr naheliegende Frage zu beantworten gesucht, ob denn die Hydratation des Kohlendioxyds überhaupt direkt stattfindet oder nur durch die bimolekulare Reaktion



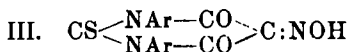
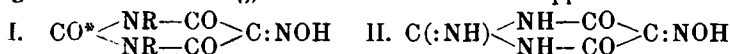
maskiert wird. Nach unseren bisherigen Erfahrungen findet allerdings wohl auch direkte Hydratation statt; aber erst im sauren Gebiet scheint sie die bimolekulare Reaktion zu überholen. Auch hierin würde also ein Analogon zum Verhalten der Lactone zu sehen sein (ebenso ein Anklang an den Vorgang der Zuckerinversion usw.) In einem Zusatze von Phenolen haben wir ein Mittel gefunden, um den Durchgang der Reaktion auch durch die höheren Säurestufen genügend zu verlangsamen, so daß er als Zeitreaktion für das Auge erkennbar und vielleicht auch meßbar wird. Wir gedenken über die Erfahrungen mit diesem Gegenstande demnächst zu berichten.

160. J. Lifschitz: Über die polychromen Salze der Oximidoketone. II.

(Eingegangen am 13. März 1914.)

Wie ich in meiner ersten Mitteilung¹⁾ zeigte, ist für das Auftreten von Polychromie-Erscheinungen bei Oximidoketonen lediglich die Anwesenheit einer Gruppe $\text{CO.C}(\text{NOH}).\text{X}$, wo X eine beliebige ungesättigte Gruppe bedeutet, von prinzipieller Wichtigkeit. Weiteren im Molekül etwa vorhandenen negativen Gruppen schien indes nach einer Reihe von Literaturangaben ein wesentlicher Einfluß auf die Farbe und Stabilität der polychromen Formen zuzukommen. So zeigen nach Traube²⁾ die Salze des Isonitroso-malonyl-guanidins sehr helle und im Gegensatz zu den Violuraten mit fallendem Atomgewicht des Alkali-metalls sich vertiefende Farben, und Diphenyl-thioviolursäure liefert nach Whiteley und Mountain³⁾ nicht nur polychrome Salze, sondern existiert sogar selbst in drei chromoisomeren Formen.

Nach den im Folgenden mitzuteilenden Untersuchungen sind diese Angaben indes unrichtig, der Ersatz der CO^* -Gruppe in der Violur-

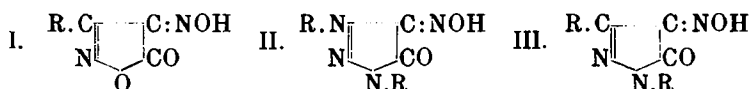


säure I durch die Imidogruppe beim Übergang zum Isonitroso-malonyl-guanidin II bewirkt lediglich eine Farbvertiefung bei den entsprechen-

¹⁾ B. 46, 3233 [1913]. ²⁾ B. 26, 2555 [1893]. ³⁾ P. Ch. S. 25, 121 [1909].

den Salzen. Dieselbe Wirkung, nur sehr viel stärker, hat der Ersatz von CO* durch CS beim Übergang zur Diphenyl-thioviolursäure, überdies erscheinen in diesem Falle neben roten bis blauen Salzen noch tiefgrüne innere Komplexsalze II. Art¹⁾, und die Absorptionsbanden sind schärfer und besser definiert.

Von sehr viel größerem Einfluß erweist sich bei cyclischen Oximidoketonen die Natur des Ringsystems. Während sowohl die Oximido-oxazolone I, als auch die Oximido-triazolone II Umlagerung und Poly-



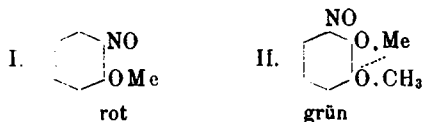
chromie zeigen, tritt bei der Salzbildung der Isonitroso-pyrazolone III, wie Tafel I lehrt, kein Nitrosoband, sondern lediglich eine Verschiebung der Gesamtabsorption nach Rot auf. Im Ultraviolett erscheint dabei ein »Nebenvaleanzband«, ähnlich wie bei vielen offenen, nicht polychromen Oximidoketonen. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Ausnahmestellung kann vielleicht auch die Annahme bieten, daß dem Isonitroso-pyrazolon *trans*-Konfiguration $\begin{array}{c} \text{.N:CR.C.CO.} \\ \text{HO.N} \end{array}$ zukommt und hierdurch eine Umlagerung zu Nitroso-Enol unterbunden wird.

Salze des Isonitroso-malonyl-guanidins.

Die von Traube aus dem neutralen Ammoniumsalz durch konzentrierte Alkalilaugen erhaltenen Salze sind Dimetallsalze; ihre carmoisinroten, wäßrigen Lösungen scheiden beim Einleiten von Kohlensäure schwer lösliches Monometallsalz aus, wobei die Farbe in rein Blau umschlägt. Beim Erhitzen der Dimetallsalz-Lösungen tritt partielle Hydrolyse ein, wobei sich ebenfalls die Farbe stark vertieft. Die festen Monoalkalisalze erhält man über das grüne Silbersalz durch Kochen mit Alkalichloriden in etwas tieferen Farben als die entsprechenden Violurate, nämlich:

Li	Na	K	(NH ₄)	Ag	Cu
rot	rotviolett	blau	violett	grün	grün

¹⁾ Einen weiteren Beweis für die früher gegebene Formulierung der grünen Salze bietet die Tatsache, daß *o*-Nitro-phenol (I) nur rote, Nitroso-

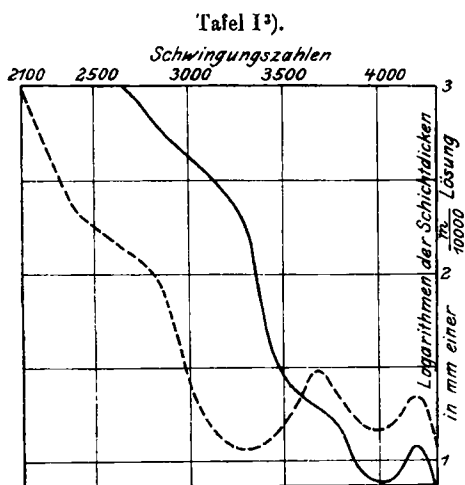


resorcinäther aber nur grüne Salze liefert. Die roten Salze des letzteren enthalten zwei Mol Nitroso-resorcinäther auf 1 Atom Alkali.

Sie zeichnen sich durch große Schwerlöslichkeit in Wasser aus, so fällt das Kaliumsalz mit 1 Mol. Wasser beim Abkühlen seiner siedenden Lösung praktisch vollständig aus.

Diphenyl-thioviolursäure und Tetraphenyl-thiopurpursäure.

Außer der von P. C. C. Isherwood¹⁾ kurz beschriebenen gelben (β)-Diphenyl-thioviolursäure existieren nach A. M. Whiteley und Mountain²⁾ noch ein purpurrotes, als α -Säure bezeichnetes und ein violettes hydratisiertes Isomeres; Analysen, Molekulargrößen, ja selbst genauere



———— Isonitroso-phenyl-methyl-pyrazolon
in Alkohol.

----- Dasselbe mit Überschuß von Natrium-
äthylat.

Arbeitsvorschriften werden von den Autoren leider nicht gegeben. Es wurde daher die Nitrosierung der Diphenyl-thioarbitursäure erneutem Studium unterzogen, wobei zwar die Angaben von Isherwood voll- auf, nicht aber auch die von Whiteley und Mountain bestätigt werden konnten. So wurde im Gegensatz zu diesen Forschern bei der Einwirkung von wäßrigem Nitrit und Salzsäure nur gelbe β -Säure, bei der Einwirkung von Äthylnitrit ein Gemisch von α - und β -Säure erhalten. Nach dem im präparativen Teil geschil-

derten Verfahren gelang es schließlich, alle drei von Whiteley und Mountain erwähnten Säuren zu isolieren, deren genauere Untersuchung dann zeigte, daß diese Stoffe keineswegs überhaupt Isomere darstellen.

Die gelbe, auch von Isherwood beschriebene Säure, Schmelzpunkt ca. 224° (β -Säure), ist die echte Diphenyl-thioviolursäure,

¹⁾ P. Ch. S. 25, 120 [1909].

²⁾ *ibid.* 121.

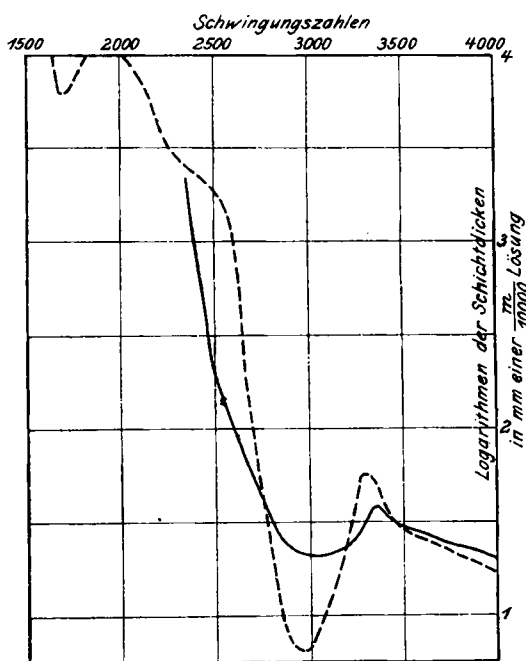
³⁾ Die optischen Untersuchungen wurden auch diesmal im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. A. Hantzsch, der mir die Einrichtungen und Apparate des Instituts in freundlichster Weise zur Verfügung stellte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

ihre gelbe methyalkoholische Lösung zeigt das richtige Molekulargewicht¹⁾).

g Subst.	g Lösungsm.	Δ	K	M. gef.	M. ber.
0.0940	17.91	0.014	9300	348	325

Mit Alkalimetallen liefert sie rote, violette, blaue und tiefgrüne Salze, die spektroskopischen Veränderungen bei der Salzbildung sind nach Tafel II ganz die gleichen wie bei Diphenyl-violursäure und Dimethyl-violansäure. Die Banden sind nur etwas schmaler, schärfer begrenzt und die Gesamtabsorption dank der Anwesenheit des Schwefels nach längeren Wellen verschoben.

Tafel 2.



----- Diphenyl-thioviolursäure.
 ————— Lithiumsalt.

(Kaliumsalz in Aceton zeigt Banden bei 15—1600 und 2100; im Ultraviolett von 2600 an soweit verfolgbar mit dem Lithiumsalz identisch.)

Gegen die Annahme, daß die rote α -Säure eine chromoisomere Diphenyl-thioviolursäure darstelle, sprachen schon von vornherein die abso-

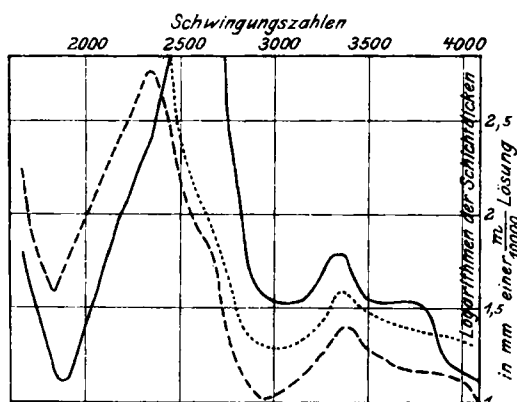
¹⁾ Die Messung mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in verdünnter Lösung erfolgen und ist daher mit einem etwas größeren als dem üblichen Fehler behaftet.

lute Unmöglichkeit, sie in die β -Säure umzuwandeln und die Monochromie ihrer Salze, die sämtlich entweder purpurne oder, im wasserhaltigen Zustande, dieselbe tiefviolette Farbe zeigen, die auch dem Hydrat der purpurnen Säure zukommt. Die Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Äthylbromid ¹⁾ ergab überdies fast das Doppelte des für Diphenyl-thioviolursäure berechneten Wertes.

g Sbst.	g Medium	Δ	K	M.-G. gef.	ber. auf Diphenyl- violursäure	ber. auf Purpursäure
0.1900	34.56	0.109	12000	614	325	603

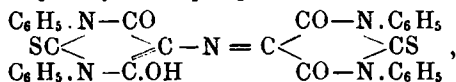
Die Konstitution der purpurnen Säure und ihres Hydrates ergibt sich in eleganter Weise bei der spektroskopischen Untersuchung. Nach Tafel III erweist sie sich nämlich in optischer Beziehung als vollkommenstes Analogon des Murexids. Nicht nur ist die Zahl und Lage der Banden und Stufen beide Male die gleiche, sondern auch die mehr oder weniger große Verwaschenheit oder Schärfe der Absorptionsgrenzen findet sich an den entsprechenden Stellen in beiden Spektren genau wieder.

Tafel 3.



- Murexid in Wasser.
- Tetraphenyl-thiopurpursäure + 2 H₂O in Methylalkohol, wasserfrei nur etwas verwaschener.
- Diphenyl-violursäure in Methylalkohol.

Es dürfte somit nicht zweifelhaft sein, daß die purpurne α -Säure tatsächlich Tetraphenyl-thiopurpursäure:

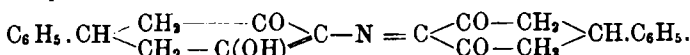


mit dem Molekulargewicht 603 darstellt. Die analytischen Daten stehen mit dieser Formel in bestem Einklang.

¹⁾ Das Äthylbromid war über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und unmittelbar vor den Versuchen destilliert worden, wobei es konstant überging.

Während somit die gewöhnliche Purpursäure bei der Freisetzung aus ihren Salzen als orangegelbe, ungemein leicht zerfallende Pseudosäure erhalten wird, existiert das schwefelhaltige Homologe auch in freiem Zustande in der echten farbigen *aci*-Form.

Eine ähnliche Konstitution kommt zufolge optischer Untersuchung und im Einklang mit den analytischen Daten übrigens auch dem kürzlich von mir beschriebenen braunen Umwandlungsprodukt der Phenyl-violansäure zu, es ist das im Kern stickstofffreie Analogon der Purpursäure:



Über weitere Vertreter dieser interessanten Klasse gefärbter Körper hoffe ich in einer späteren Abhandlung eingehender berichten zu können.

Präparatives.

1. Isonitroso-malonyl-guanidin.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde nach Traube¹⁾ in krystallisierter Form erhalten, das violette Salz geht beim Behandeln mit konzentrierten Alkalilaugen in der Kälte in die Dialkalisalze über.

Die Dialkalisalze des Isonitroso-malonyl-guanidins sind lebhaft gefärbte, zum Teil deutlich krystalline Stoffe, sie sind in Wasser ziemlich leicht mit carmoisinroter Farbe, nicht in den konzentrierten Laugen oder organischen Medien löslich. Beim Einleiten von CO₂ in die wäßrigen Lösungen schlägt deren Farbe in rein Blau um, zugleich fallen die schwer löslichen normalen Salze aus. Auch beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen vertieft sich deren Farbe infolge stärkerer Hydrolyse der Salze. Das schön blauviolette Dinatrium- und das carmoisinrote Dikaliumsalz der Reihe wurden analysiert, letzteres ist von geringen Mengen anhaftenden Alkalis nicht völlig zu trennen.

Na-Best. 0.1251 g Sbst. erg. 0.0905 g Na₂SO₄ entspr. 23.46% Na, ber. 23.00%.
K-Best. 0.1088 g » » 0.0845 g K₂SO₄ » 34.96% » » 33.62%.

Das neutrale Silbersalz fällt als tiefgrüner Niederschlag beim Zusatz von wäßrigem Silbernitrat zur siedenden Lösung des Ammoniumsalzes, es ist absolut unlöslich in Wasser und organischen Medien — selbst in Pyridin. Beim Kochen mit Alkalichlorid-Lösungen setzt es sich glatt zu den neutralen Alkalisalzen und Chlorsilber um, auf diese Weise wurden erhalten:

Das Monokaliumsalz + 1 H₂O als rein blaues, in kaltem Wasser fast vollkommen unlöslich mikrokrySTALLINES Pulver.

K-Best. 0.1125 g Sbst. erg. 0.0467 g K₂SO₄ entspr. 18.63% K.
Ber. für C₄H₃O₃N₄K + H₂O 18.4 % »

¹⁾ l. c.

und das Mononatriumsalz + 1 NaCl als rotvioletter, in der wäßrigen Chlornatriumlösung schwer löslicher, mikrokristalliner Niederschlag.

Na-Best. 0.1073 g Sbst. erg. 0.0638 g Na_2SO_4 entspr. 19.12% Na.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4\text{Na}, \text{NaCl}$ 19.45% »

Diphenyl-thioviolursäure und Tetraphenyl-thiopurpursäure.

Diphenyl-thioarbitursäure wurde nach dem auch von A. M. Whitely und H. Mountain¹⁾ sowie von P. C. C. Isherwood²⁾ angewendeten Verfahren durch Kondensation von symmetrischem Diphenyl-thioharnstoff mit Malonsäure bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid in Chloroform erhalten und in bekannter Weise gereinigt. Je nach den Versuchsbedingungen erhielt ich beim Nitrosieren Diphenyl-thioviolursäure allein oder gemischt mit mehr oder weniger Tetraphenyl-thiopurpursäure. Die Angaben von Whiteley und Mountain konnten, wie aus dem Folgenden ersichtlich, nur zum Teil bestätigt werden.

Fügt man zu einer alkalischen Diphenyl-thioarbitursäure-Lösung die erforderliche Menge Natriumnitrit und läßt das Gemisch langsam in kalte verdünnte Salzsäure eintropfen, so entsteht fast vollkommen purpursäurefreie Diphenyl-thioviolursäure (I).

Beim Behandeln mit Äthylnitrit entstand in Chlorformlösung (II) viel Diphenyl-thioviolursäure neben wenig Purpursäure, in Alkoholen dagegen entsteht, wie zu beschreiben sein wird, ein an Purpursäure ziemlich reiches Gemisch (III).

Zur Gewinnung reiner Diphenyl-thioviolursäure löst man das nach (I) erhaltene Produkt direkt; das nach (II) erhaltene, nachdem es zuvor mit Alkohol ausgekocht worden, in wenig warmem Pyridin, filtriert und fügt etwas Äther hinzu, wobei sich das grüne Pyridinsalz der Violursäure ausscheidet. Das abgesaugte Salz wird mit Alkohol-Äther sorgfältig gewaschen, eventuell nochmals aus Pyridin umgelöst und an der Luft getrocknet. Das reine Salz, das mit Pyridin keine Farbe gibt, hinterläßt wie bereits bekannt, bei 100° die reine Säure als gelbes, wenig orangestichiges Pulver. (Schmp. 224° unter Zersetzung.)

Die Alkalisalze stellt man am besten rein dar durch Erwärmen der acetonischen Säurelösung mit Alkalicarbonat, Filtrieren und Verdunsten im Vakuum. Beim Lithium und noch mehr beim Natriumsalz müssen dabei recht verdünnte Lösungen ($\frac{\text{mol}}{50}$ bis $\frac{\text{mol}}{100}$) angewendet werden, da sonst die Salze direkt ausfallen und einmal ausgeschieden sich in Aceton nicht wieder auflösen. Beim langsamen Verdunsten

¹⁾ P. Ch. S. 25, 121 [1909].

²⁾ ibid. 120.

der verdünnten Acetonlösungen an der Luft erhält man die Salze in glänzenden, feinen Nadelchen, die 2 Mol Aceton enthalten.

Das Lithiumsalz ist weinrot, das Natriumsalz violett, das Kaliumsalz tief dunkelgrün gefärbt.

Li-Bestimmung. 0.1000 g Sbst. erg. 0.0135 g Li_2SO_4 entspr. 1.71% Li.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{SLi}, 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 1.57% »

K-Bestimmung. 0.1093 g Sbst. erg. 0.0195 g K_2SO_4 entspr. 8.22% K.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{SK}, 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 8.28% »

In Methylalkohol lösen sich diese Salze mit blaugrüner Farbe, die Acetonlösung zeigt die rote bzw. tiefgrüne Eigenfarbe der festen Salze. Über die verschiedenen Farben der übrigen Salze hat bereits Isherwood Angaben gemacht.

Zur Gewinnung reiner Teträphenyl-thiopurpursäure fügt man zu einer Suspension von 2–3 g Diphenyl-thiobarbitursäure in 200–250 ccm kaltem Methyl- oder Äthylalkohol Äthylnitrit (Kahlbaum 50%), verschließt und läßt wenigstens 24 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Die Diphenyl-thiobarbitursäure verschwindet allmählich, gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit tief purpurrot und setzt einen dunkelroten, krystallinen Niederschlag A_1 ab, der abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Mutterlauge und Waschalkohol werden nun am Ventilator bei gewöhnlicher Temperatur zuerst auf ca. $\frac{1}{4}$, wobei sich reichliche Mengen eines Niederschlages A_2 ausscheiden, der abgesaugt wird, und schließlich fast bis zur Trockne eingedunstet, wobei eine fast reine rote Säure hinterbleibt.

Die vereinigten Produkte A_1 und A_2 werden mit wenig siedendem Chloroform extrahiert, wobei die Hauptmenge der Thioviolursäure zurückbleibt und das Chloroform an der Luft verdunstet.

Die vereinigten roten Präparate werden schließlich aus Methylalkohol oder Aceton bei gewöhnlicher Temperatur eventuell mehrfach umgelöst. Die so erhaltene dunkle purpurfarbene Teträphenyl-thiopurpursäure bildet ein mikrokristallines Pulver, das sich oberhalb 210° zersetzt.

Mikro- N_2 -Best. 3.910 mg Sbst. erg. 0.410 ccm N_2 (20° , 733 mm) entspr. 11.78% N_2 .

Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ 11.61% »

Die Säure ist leicht mit tief purpurner Farbe löslich in den meisten organischen Medien außer Petroläther, unlöslich in Wasser. Setzt man etwas Wasser zu ihrer alkoholischen Lösung, so schlägt die Farbe nach violett um und enthält das schon in den früheren Untersuchungen erwähnte violette Hydrat. Bisweilen erhielt ich das Hydrat auch aus fein verteilter roter Säure (aus CHCl_3 mit Petroläther gefällt) durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

H_2O -Best. 0.1123 g Sbst. verloren bei ca 140° 0.0060 g H_2O entspr. 5.07%.

Ber. für Dihydrat 5.34%.

Die Salze der Tetraphenyl-thiopurpursäure sind im Gegensatz zu denen der entsprechenden Violursäure im Einklange mit den kurzen Angaben A. M. Whiteleys und Mountains durchaus monochrom, und zwar sind die wasserfreien Salze purpurrot, die wasserhaltigen violett. So gewinnt man aus den Pyridinlaugen, die bei der Trennung von Diphenyl-thioviolursäure erhalten wurden, das purpurfarbene Pyridinsalz beim Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure. Das Salz wird durch mehrfaches Aufnehmen in Aceton und Abdunsten über Schwefelsäure im Vakuum von hartnäckig anhaftendem Pyridin befreit.

Mikro-Stickstoffbestimmung.

0.135 mg Subst. erg. 0.478 ccm N_2 entspr. 12.80% N_2 (21°, 725 mm).

Ber. für $C_{37}H_{26}O_4N_6S_2$ 12.32% »

Es löst sich leicht mit Eigenfarbe in den meisten organischen Medien.

Anm. Für das erwähnte saure rotbraune Salz des Nitrosoresorcin-monomethyläthers ergibt die Analyse:

0.1079 g Subst. geben 0.0256 g K_2SO_4 entspr. 10.55% K.

Ber. für $C_{14}H_{13}O_6N_2K, H_2O$ 10.77% »

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

161. O. Fischer und E. König: Einwirkung von Phthalsäure-anhydrid auf 1.6-Dioxy-naphthalin. Bildung von 6.6'-Dioxy-naphthofluoran.

(Eingegangen am 28. März 1914.)

Von dem einen von uns (E. König) wurde die Beobachtung gemacht, daß 1.6-Dioxy-naphthalin beim Zusammenschmelzen mit Phthalsäureanhydrid eine rote Substanz gibt, die mit Alkalien schön blaugrün gefärbte Salze bildet und sich leicht mit Salzsäure zu einem rot gefärbten Oxoniumsalz vereinigt. Es wurden eine größere Anzahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, die alle ihrer großen Alkali- bzw. Säure-Empfindlichkeit wegen als Farbstoffe nicht brauchbar waren. Die Muttersubstanz kann sogar für bestimmte Fälle als sehr empfindlicher Indicator gute Dienste leisten. Da diese rote Substanz aus gewissen Lösungsmitteln sich farblos abscheidet, konnte man im Zweifel darüber sein, ob ein Phthalein oder ein Fluoran vorliege¹⁾.

¹⁾ Vortrag in der Frankf. Chem. Ges. vom 28. Februar 1914.

Am 19. März 1914 ausg. Dtsch. P. Anm. F. 36322 Kl. 22 der Farbwerke Höchst/M.