

intensiver farbigen Salze durch Umlagerung. Kohlenstoff- oder Stickstoff-Salze der Alkalimetalle existieren also nur bei Abwesenheit des additionsfähigen Carbonyl-Sauerstoffs. Und daß auch farblose, nicht der Benzolreihe zugehörige Sauerstoffverbindungen tieffarbige Alkalisalze erzeugen können, zeigt deren Bildung aus Kondensationsprodukten des Oxalessigesters¹⁾, aus sog. Benzil-aldol²⁾, aus Campherchinon³⁾, sowie aus Alloxantinen und verwandten Verbindungen, welche letztere in der folgenden Arbeit behandelt werden.

148. A. Hantzsch: Dreiwertiger Kohlenstoff als Chromophor bei der Halochromie der Alloxantine und verwandter Stoffe.

(Eingegangen am 19. Februar 1921.)

Die am längsten bekannte und zugleich auffallendste, aber ihrem Wesen nach bis jetzt noch unbekannt Halochromie zeigt sich bei der Salzbildung des Alloxantins. Denn diese farblose, der aliphatischen Reihe zugehörige Carbonylverbindung ohne mehrfache Kohlenstoff-Bindungen besitzt, wie schon bei ihrer Entdeckung gefunden wurde, die zu ihrem Nachweis benutzte ganz anomale Eigentümlichkeit, durch Barytwasser sofort als bläuliches, unlösliches Bariumsalz gefällt zu werden. Ähnlich verhalten sich nicht nur die am Stickstoff methylierten Alloxantine bis zum Tetramethylderivat, der sogen. Amalinsäure, sondern, wie allerdings erst später bekannt wurde, die dem Alloxantin als primärem Reduktionsprodukt durch ihre analoge Bildung als primäre Reduktionsprodukte des Isatins und Indantrions nahe verwandten Stoffe, das Isatyd und das Hydrindantin.

Über die Natur dieser tieffarbigen Salze aus Alloxantinen herrscht noch weniger Übereinstimmung als über die Konstitution ihrer farblosen Muttersubstanzen. Da sie sehr zersetzlich sind, ist bisher noch nicht ihre empirische Zusammensetzung, ja überhaupt noch nicht einmal festgestellt, ob sie sich wirklich von den unveränderten Alloxantinen oder nicht etwa von einem ihrer Zertigungsprodukte herleiten. Diese letztere Ansicht ist sogar gerade in neuerer Zeit wiederholt geäußert worden; vor allem von S. Ruhemann⁴⁾, der sie als basische Salze der sauren Komponente des Alloxantins, der Dialursäure, ansehen zu sollen glaubt.

¹⁾ Claisen, B. 24, 124 [1891]; W. Wislicenus, A. 295, 653; Simon, C. r. 150, 1760 [1910].

²⁾ Hantzsch, B. 40, 1519 [1907]. ³⁾ Bredt, J. pr. [2] 95, 64.

⁴⁾ Soc. 99, 792, 1306 [1911].

Wie jedoch zunächst gezeigt wird, sind diese Salze bestimmt direkte Derivate der Alloxantine. Denn es konnten aus allen Alloxantinen verschiedene Barium- und auch Alkalisalze analysenrein hergestellt werden, die bei vorsichtigem Ansäuern glatt die ursprünglichen Alloxantine, also nicht die aus ihnen sekundär durch Oxydation gebildeten Dialursäuren regenerieren.

Die violetten Salze aus Alloxantin, sowie aus symmetrischem und unsymmetrischem Dimethyl-alloxantin enthalten auf 1 Mol. Alloxantin 4 Atome Alkalimetall bezw. 2 Atome Barium, die aus Tetramethyl-alloxantin (Amalinsäure) aber nur 2 Atome Alkalimetall bezw. 1 Atom Barium an Stelle der hier einzig noch vorhandenen 2 sauren Wasserstoffatome. Die in Wasser löslichen Alkalisalze werden dabei fast augenblicklich unter Entfärbung in dialursäure und alloxansäure Salze aufgespalten und sind daher nur in alkoholischer Lösung herstellbar. Die Erdalkalisalze, namentlich die Bariumsalze, sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser beständiger und daher auch unter der Fällungsflüssigkeit (Barytwasser) haltbar, werden aber doch beim Auswaschen mit Wasser wie die Alkalisalze, nur langsamer, rasch durch Kohlensäure zersetzt. Daß sie durch Säuren die ursprünglichen Alloxantine zurückbilden, läßt sich nur dadurch feststellen, daß man sie unmittelbar nach ihrer Darstellung in mäßig konzentrierte Salzsäure einträgt; dann zeigen die darin schwer löslichen farblosen Rückstände ohne weiteres die Schmelzpunkte der zugehörigen Alloxantine. Aus verd. Säure bezw. aus Lösungen erhält man beim Ansäuern fast stets unscharf schmelzende, also unreine Fällungen, weil sich unter diesen Bedingungen die Alloxantine und in noch höherem Grade ihre Salze leicht durch Oxydation und Spaltung in ihre Komponenten verändern.

Die nun folgenden Versuche sind schon vor mehreren Jahren von Hrn. Dr. J. Retinger, einige auch von Hrn. Dr. Felix Krämer ausgeführt worden.

Blauviolette Salze aus gewöhnlichem Alloxantin, $C_8H_6O_8N_4$.

Bariumsalz, $C_8H_2O_8N_4Ba_2$, durch rasches Versetzen wäßriger Alloxantinlösung mit überschüssigem Barytwasser tiefviolett und stets amorph ausfallend; wird von der Mutterlauge abgegossen und im kohlenstofffreien Luftstrom möglichst rasch scharf abgepreßt, aber nicht ausgewaschen, da sonst der Barytgehalt durch Zersetzung stark heruntergedrückt wird.

Analysiert wurden hier wie stets die im Exsiccator gewichtskonstant gewordenen Salze, die, weil die Mutterlauge nicht völlig entfernt werden konnte, fast immer etwas zu viel Base enthielten.

Ba. Ber. 49.34. Gef. 49.63.

Wegen der Unlöslichkeit des Salzes konnte der Barytgehalt auch indirekt bestimmt werden, indem zu bekannten Mengen wäßriger Alloxantin-Lösungen ebensolche von ausgekochtem, überschüssigem Barytwasser bei Luftabschluß hinzugefügt und nach Absetzen des violetten Salzes von dem überstehenden, völlig farblosen Barytwasser bestimmte Volumina herauspipettiert und titriert wurden. Aus der Abnahme des Titors wurde der Barytgehalt des Niederschlages berechnet und ergab aus fünf Analysen im Mittel $Ba = 49.54\%$ gegenüber der berechneten Menge von 49.34% . Durch Eintragen in Salzsäure bleibt reines Alloxantin vom Schmp. 245° zurück.

Violette Alkalisalze sind bisher wohl deshalb noch nicht beobachtet worden, weil Alloxantin durch wäßrige Alkalien äußerst rasch in Salze der Dialursäure und Alloxansäure aufgespalten wird. Doch sind die violetten Alkalisalze in Alkohol unlöslich und deshalb aus absolut alkoholischer Alloxantin-Lösung durch etwa $\frac{1}{10}$ -Alkalialkoholat fällbar. Die blauviolett amorph niederschlag werden in trockener und kohlenstofffreier Luft erst mit absolutem Alkohol, dann mit absolutem Äther ausgewaschen und im Vakuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Das Kalium- und Rubidiumsals werden aber auch unter diesen Umständen, wohl wegen ihrer Hygroskopizität rasch zersetzt und waren schon nach 1—2 Stdn. fast farblos geworden.

Analysierbar war nur das Natriumsalz:

$C_8H_2O_8N_4Na_4$. Ber. Na 24.59. Gef. Na 24.69.

Bariumsalze aus Dimethyl-alloxantinen, $C_{10}H_{10}O_8N_4$.

Symm. und unsymm. Dimethyl-alloxantin verhielten sich sehr ähnlich dem gewöhnlichen Alloxantin. Die analog dargestellten Salze sind ebenfalls amorph und nur etwas blautichiger, aber noch zersetzlicher, und enthielten deshalb wohl merkliche Mengen anderer Salze.

So ergaben beide Bariumsalze etwa 3% mehr Barium, als ihrer Formel $C_{10}H_6O_8N_4Ba_2$ entspricht.

Ba-Salz aus *symm.* Dimethyl-alloxantin. Ber. Ba 47.0. Gef. Ba 50.6.

» » *asymm.* » » 47.0. » » 50.0.

Das

Bariumsalz aus Tetramethyl-alloxantin (Amalinsäure),

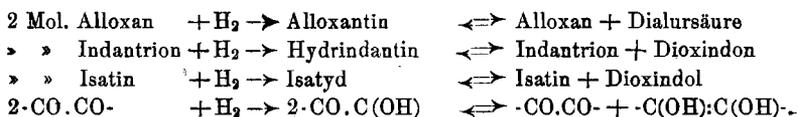
$C_{12}H_{14}O_8N_4$.

ließ sich wegen der sehr geringen Wasser-Löslichkeit dieses Alloxantins sowie wegen der besonderen Zersetzlichkeit des Salzes nur folgendermaßen, dann aber auch fast rein, erhalten: Sehr fein pulverisiertes Tetramethyl-alloxantin wurde mit überschüssigem Barytwasser mehrere Stunden unter Ausschluß von Kohlendioxyd und Sauerstoff geschüttelt. Alsdann war die feste Masse homogen violett geworden; in der oben beschriebenen Weise isoliert und getrocknet, stellte es das reine Dibariumsalz dar.

$C_{12}H_{12}O_8N_4Ba$. Ber. Ba 28.72. Gef. Ba 28.41, 28.55.

Mit Salzsäure übergossen, bildet es reine Amalinsäure zurück.

Durch den Nachweis, daß diese blavioletten Salze bestimmt dem Alloxantin zugehören, wird es aber auch sehr wahrscheinlich, daß die fast gleichfarbigen Salze aus dem gleichfalls farblosen Hydrindantin und aus Isatyd direkt aus diesen und nicht etwa aus einem ihrer Spaltungsprodukte gebildet werden. Denn diese drei Stoffe sind durch gewisse, nur ihnen zukommende Eigentümlichkeiten so nahe verwandt, daß sie es auch hinsichtlich ihrer Halochromie sein werden. Diese sonst nirgends beobachteten Eigentümlichkeiten betreffen ihre Bildung und ihren Zerfall und können, weil bekannt, durch die folgende gekürzte Nebeneinanderstellung ausgedrückt werden. Hierbei sind diejenigen Gruppen, die sich in allen drei Reihen gleichartig verändern, unter den drei zugehörigen Stoffen angeführt.



Außerdem werden diese Vorgänge dadurch rückläufig, daß alle drei Endprodukte der Reduktion sich sehr leicht wieder zu den drei ursprünglichen Stoffen oxydieren.

Eine sonderbare Übereinstimmung zeigt sich aber auch darin, daß die in allen drei Reihen auftretenden, fast gleichfarbigen (blavioletten bis blauen) instabilen Salze gerade neuerdings nicht den primären Reduktionsprodukten mit der Gruppe $-CO·C(OH)<$, sondern deren sekundären Spaltungsprodukten (oder den End-Reduktionsprodukten) mit der Gruppe $-C(OH):C(OH)-$ zuerteilt werden. So glaubt S. Ruhemann¹⁾, daß nicht das Hydrindantin, sondern das Dioxindon die Muttersubstanz der blauen Säure sei, und teilt — übrigens nur wegen dieses anscheinendes Befundes — dieselbe Funktion nicht dem Alloxantin, sondern der Dialursäure zu; und endlich hat auch G. Heller²⁾ die fast gleichfarbigen Salze der Reduktionsprodukte des Isatins nicht dem Isatyd zugeschrieben, sondern für Stickstoff-Salze des Dioxindols erklärt. Allein wie diese letztere Ansicht in der voranstehenden Arbeit als unrichtig erwiesen worden ist und wie sich nach meinen obigen Versuchen über die Alloxantinsalze diese tiefarabigen Stoffe wirklich von Alloxantin und nicht von der nur farblose Salze bildenden Dialursäure ableiten, so leiten sich

¹⁾ Soc. 99, 792, 1806 [1911]. ²⁾ B. 49, 2776 [1916].

nach folgenden Versuchen¹⁾ auch die blauen Salze Ruhemanns von dem dem Alloxantin entsprechenden Hydrindantin ab und nicht von dem der Dialursäure entsprechenden Dioxindon¹⁾: Wird das in Wasser sehr schwer lösliche Hydrindantin in Pyridin gelöst und dann sofort mit frisch ausgekochtem Barytwasser versetzt, so wird sofort und quantitativ das tiefblaue Bariumsalz gefällt und aus diesem — unter Einhaltung der bei den Alloxantin-Salzen angeführten Vorsichtsmaßregeln — durch Übergießen mit Salzsäure wieder Hydrindantin, also nicht Dioxindon, erhalten. Daß dieser anscheinend so einfache Nachweis unter anderen Bedingungen leicht mißlingt, und auch bei Ruhemanns Versuchen ausgeblieben ist, kann nur daran liegen, daß sich die blauen Salze bezw. das aus ihnen primär gebildete Hydrindantin sehr leicht in Triketohydrinden und Dioxindon spalten und sich dann noch weiter verändern.

Die Halochromie kommt also in den drei Reihen bestimmt diesen eigenartigen primären Reduktionsprodukten zu. Vor der Erörterung über den Chemismus dieser Salzbildung ist jedoch zu erledigen die gleichfalls vielfach diskutierte Frage nach der

Konstitution des Alloxantins, Hydrindantins und Isatyds.

Die ursprüngliche und zugleich einfachste Auffassung dieser drei Stoffe gründet sich auf deren Bildung als primäre Reduktionsprodukte der ursprünglichen Di- und Triketone; sie führt, entsprechend der

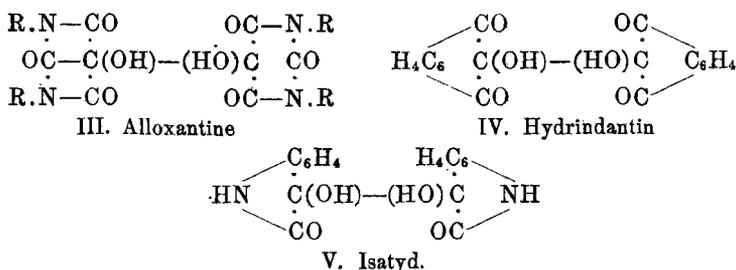
¹⁾ Das hierfür verwendete Hydrindantin verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Ruhemann aus Anlaß des Umstandes, daß ich ihm vom Inhalt dieser Arbeit vorher Kenntnis gegeben habe.

Übrigens können auch die farblosen Monometall-Salze der Dialursäure nur der Enolformel I. entsprechen, die Ruhemann (l. c. S. 1307) ihren an-



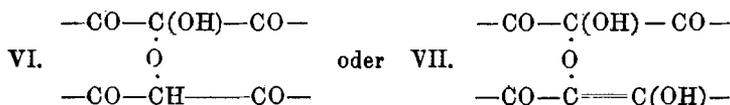
geblichen Chromosalzen (die tatsächlich Alloxantinsalze sind) zuerteilt hat, nicht aber den für diese farblosen Salze ebenda diskutierten, hier der Raumersparnis wegen nicht angeführten Formeln, nach denen sich unter Beteiligung des Harnstoff-Restes eine Gruppe -CO.NH- in die Gruppe -C(OMe):N- umgewandelt haben würde. Derartige Formeln für die farblosen Dialurate werden auch dadurch ausgeschlossen, daß sie sich auf die Salze der der Dialursäure in jeder Weise analogen *N*-Dimethyl-dialursäure nicht übertragen lassen. Bemerkt sei auch, daß die Dialursäure in wäßriger Lösung merkliche Mengen der isomeren ψ -Säure, des Tartronyl-harnstoffs (obige Formel II.) nicht enthalten kann, weil letzterer ähnlich, aber noch schwächer absorbiert sollte als Alloxan-hydrat, während nach der folgenden Tafel das Umgekehrte der Fall ist.

Reduktion des Acetons zu Pinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, zu den folgenden pinakon-ähnlichen und zugleich symmetrischen Strukturformeln:



Alein diese Formeln sind wiederholt bestritten worden, vor allem deshalb, weil alle diese Stoffe sehr leicht, schon z. T. beim Übergang in wäßrige Lösung, in die zwei oben erwähnten Spaltstücke mit halber Zahl der Kohlenstoffatome zerfallen, und weil die hiernach anzunehmende Sprengung der diese Hälften zusammenhaltenden einfachen Bindung ebenso ohne jede Analogie sei, als deren Erzeugung durch Rückbildung der ursprünglichen Verbindungen aus diesen Komponenten bei Ausschluß von Wasser.

So ist namentlich für die Alloxantine diese Kohlenstoff-Bindung durch eine Sauerstoff-Bindung ersetzt worden, wonach sie als acetal-ähnliche Anhydride mit den Komplexen



erscheinen¹⁾. Andererseits sind die Alloxantine²⁾ und neuerdings auch das Isatyd³⁾ wegen dieser eigenartigen Beziehungen zu ihren Komponenten für chinhydron-artige Molekularverbindungen dieser letzteren gehalten, außerdem aber noch die Alloxantine sogar für Oxoniumsalze angesehen worden⁴⁾. Die letzterwähnte, allerdings schon mit der totalen Hydrolyse derartiger Oxoniumsalze nicht vereinbare Ansicht ist neuerdings durch Biilmann und Bentzon⁵⁾ definitiv widerlegt worden. Aber auch eine konstitutive Verwandtschaft der Alloxantine und Isatyde mit den Chinhydronen war nach der Entdeckung der vorher unbekanntten gelben Alloxan-anhydride durch

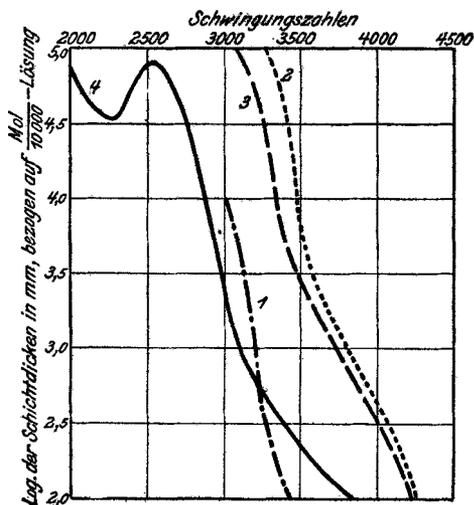
¹⁾ Slimmer und Stieglitz, Am. 31, 661 [1904]; O. Piloty, A. 333, 62.

²⁾ Willstätter und J. Piccard, B. 41, 1464 [1908]

³⁾ G. Heller, B. 49, 1406 [1916].

⁴⁾ M. M. Richter, B. 44, 2155 [1911]. ⁵⁾ B. 51, 522 [1918].

W. Biltz¹⁾ ganz unwahrscheinlich und wird dadurch endgiltig ausgeschlossen, daß das besonders leicht darstellbare gelbe Dimethyl-



1. Dialursäure u. K-Salz in H_2O .
Alloxantin in H_2O .
2. Alloxan-hydrat in H_2O .
3. Dimethyl alloxanhydrat in H_2O .
4. Dimethyl-alloxan in $CHCl_3$.

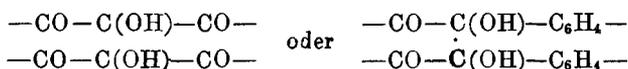
auch in Lösung monomolar ist, entsprechend der symmetrischen Strukturformel $Ac.N \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO- \end{smallmatrix} \rangle C(O.Ac) - (Ac.O)C \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO- \end{smallmatrix} \rangle N.Ac$. Denn die Umdeutung dieser Formel durch G. Heller in die eines Molekular-Additionsproduktes von Acetyl-isatin und Triacetyl-dioxindol ist in Widerspruch mit allen Erfahrungen, wonach derartige Additionsprodukte niemals ungespalten in Lösung gehen und außerdem Acetyl-derivate chinhydron-artiger Verbindungen überhaupt nicht bekannt sind, also wohl nicht bestehen. So weist diese Tatsache schon entschieden auf die Richtigkeit der alten symmetrischen, pinakon-ähnlichen Formeln hin. Und wohl noch entschiedener geschieht dies durch die Zusammensetzung der als Alloxantin-Derivate erwiesenen farbigen Salze. Denn daß das Tetramethyl-alloxantin hierbei als zweibasische Säure fungiert, kann nur mit der obigen Formel III., nicht aber mit den anhydriischen Formeln VI. oder VII. erklärt werden, weil deren schon durch Wasser partiell lösbare Sauerstoff-Bindungen durch Alkalien sofort gespalten werden und zu den farblosen Salzen der Dialursäure und Alloxan, bzw. zu alloxansäuren Salzen führen

¹⁾ B. 45, 3659 [1912]. ²⁾ M. 37, 25 [1916].

alloxan-Anhydrid ein Absorptionsband im sichtbaren Spektralgebiet aufweist, das nach beistehender Tafel in Form und Lage dem Chinonband sehr ähnlich ist. Denn danach müßten die Alloxantine als chinhydron-ähnliche Verbindungen nicht farblos, sondern umgekehrt intensiver farbig sein als die Alloxan-Anhydride.

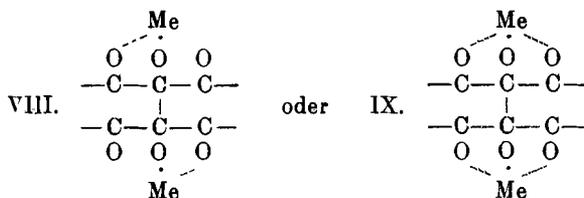
Dasselbe gilt natürlich für die Chinhydron-Formel des Isatyds, die außerdem nicht vereinbar ist mit der Existenz des von M. Kohn und Osterseher²⁾ entdeckten farblosen Tetracetyl-isatyds, das

müßten. — Die ursprünglichen pinakon-ähnlichen Formeln sind also die wahrscheinlichsten; sie werden dann als bewiesen gelten können, wenn sie die zwei auffallendsten Eigentümlichkeiten dieser Stoffe erklären: erstens die leichte Bildung und ebenso leichte Lösung der einfachen Kohlenstoff-Bindung und zweitens die chemischen Veränderungen bei der Halochromie. Hierbei ist für den letzteren Fall noch festzustellen, welche Atomgruppen für die Bildung des Chromophors der Salze wesentlich ist. Unwesentlich sind bei den Alloxantinen die Harnstoffreste und bei den Hydrindantinen die Benzolreste, und deshalb gemäß den obigen Formeln III., IV. und V. auch die Ammoniakreste der Isatyde; wesentlich ist die allen dreien gemeinsame Gruppe $>C(OH).CO-$, sehr wahrscheinlich aber noch der zweite, mit der Gruppe $C(OH)$ direkt verbundene negative Rest, also bei den Alloxantinen und Hydrindantinen die zweite Carbonylgruppe und bei dem Isatyd der Benzolrest, so daß also der Chromophor durch eine chemische Veränderung innerhalb der Komplexe

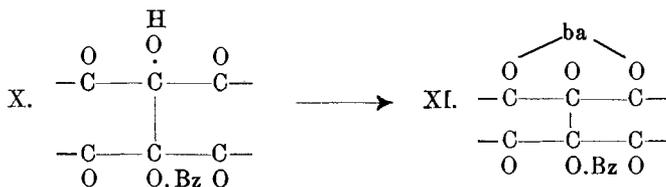


bei der Salzbildung erzeugt werden muß.

Nun wird allerdings bei der Salzbildung sehr schwacher Säuren (zu denen auch die obigen Stoffe gehören) eine chemische Veränderung erzeugt, die von einer optischen Veränderung begleitet wird; die an Stelle des Hydroxyl-Wasserstoffs eintretenden stärkst positiven Metalle werden »ionogen«, d. i. in Salzen mit einem Hydroxyl- und einem Carbonyl-Sauerstoffatom an diese beiden gebunden, also z. B. in den Salzen der Carbonsäuren gemäß der Komplexformel $R-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \} Me$ oder $R-C \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \} Me$. Analog würden also auch bei Ersatz des Wasserstoffs durch Natrium und Barium in den obigen Komplexen sofort durch Betätigung von Nebervalenzen oder Restaffinitäten zwischen den Metallen und den ihnen benachbarten Carbonyl-Sauerstoffatomen die echten Salze mit ionoger Bindung entstehen, wonach also z. B. die Alloxantin- und Hydrindantin-Salze einen der beiden folgenden Komplexe enthalten würden:



Allein diese nicht sehr große konstitutive Änderung genügt nicht, um die ganz anomal große optische Veränderung bei dieser Halochromie (von farblos in blauviolett) zu erklären, denn die zahlreichen, durch Übergang der nicht ionogenen Strukturbindung in die ionogene Komplexbindung hervorgebrachten »auxochromen« Effekte sind im Vergleich mit dieser enormen Farbvertiefung nur gering. So vertieft sich nach der vorangehenden Arbeit über die Isatinsalze das Bordeauxrot des Silber- ψ -Salzes durch den Übergang in das den echten Salzen zugehörige Silber-Pyridin-Salz nur bis zu dem auch für die Alkalisalze charakteristischen Violett. Insbesondere aber wird gerade in der Alloxantin-Reihe bei der Bildung der Monometallsalze, also bei einmaligem Übergang von nicht ionogener Bindung in ionogene Bindung überhaupt keine dem Auge bemerkbare optische Veränderung hervorgebracht. Denn nach R. Behrend¹⁾ bildet das farblose Benzoyl-alloxantin mit dem Komplex der folgenden Formel (X.), in der das Benzoyl durch Bz bezeichnet ist, primär ein farbloses Monobariumsalz, obgleich in diesem ionogene Bindungen im Sinne der folgenden Formel (XI.) entstanden sein müssen.



Erst sekundär, durch Abspaltung des Benzoyls, entsteht dann das bekannte violettblaue Dibariumsalz, woraus folgt: da die einmalige Entstehung ionogener Bindungsverhältnisse innerhalb der Gruppe $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-$ infolge der Salzbildung optisch gar kein »halochromer« Vorgang ist, kann die Wiederholung desselben Vorganges bei der Bildung der blauvioletten Dimetallsalze nicht die Ursache dieser äußerst starken Halochromie sein.

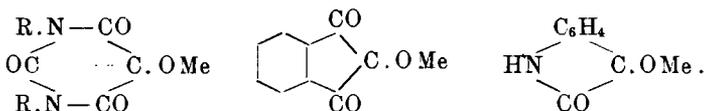
Nach alledem gibt es nur eine einzige Möglichkeit, diese stärkste optische Veränderung durch eine ihr entsprechende radikale chemische Veränderung der obigen Komplexe bei der Salzbildung zu erklären, nämlich durch Sprengung der an sich schon sehr lockeren Kohlenstoff-Bindungen, die die beiden mittelständigen Kohlenstoffatome in den freien Alloxantinen zusammenhalten oder mit anderen Worten: durch die Bildung von dreiwertigem Kohlenstoff als wesentlichsten Bestandteil des chromophoren Komplexes der vio-

¹⁾ A. 344, 13 [1906].

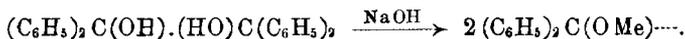
letten Salze — also formell einfach durch Halbierung der aus den symmetrischen pinakon-ähnlichen Formeln der Alloxantine abzuleitenden Salzformeln. Ganz dasselbe gilt danach für die Salzbildung der Hydrindantine; für beide Körperklassen wird also deren Halochromie folgendermaßen chemisch erklärt:



und Entsprechendes gilt auch für die Salzbildung des Isatyds; die drei Reihen dieser Salze erhalten danach die Strukturformeln:



Eine sehr starke Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung findet sich schließlich auch in W. Schlenks ausgezeichneten Arbeiten über den dreiwertigen Kohlenstoff: nämlich darin, daß die Halbierung der Moleküle des Alloxantins und Hydrindantins durch Natriumäthylat (bezw. Barythydrat) bei Annahme ihrer symmetrischen, pinakon-ähnlichen Strukturformeln ihr vollkommenes Analogon findet in der Halbierung des Tetraphenyl-pinakons durch Natriumäthylat unter Bildung eines blauen Metallketyls¹⁾:



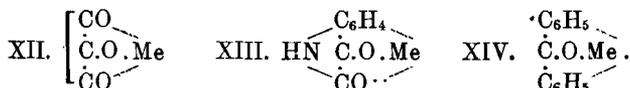
Daß alle diese pinakon-ähnlichen Moleküle erst durch Salzbildung an beiden Hydroxyl-Wasserstoffatomen halbiert werden, ist wohl ohne weiteres verständlich, wird aber auch durch die oben erwähnte Farblosigkeit des Monobariumsalzes aus Benzoyl-alloxantin nachgewiesen, das erst nach Verdrängung des Benzoyls durch Barium das blauviolette Salz bildet.

Die blauvioletten bis blauen Salze aus Alloxantinen, Hydrindantinen und Isatyd sind also die nächsten Verwandten von W. Schlenks blauen Metallketylen. Leider war es allerdings nicht möglich, durch Molekulargewichts-Bestimmungen den direkten Beweis für diese Auffassung zu erbringen. Denn die Salze aus Alloxantinen scheiden hierfür wegen ihrer minimalen Löslichkeit und außerdem wegen ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser aus. Aber auch die blauen Lösungen des Hydrindantins in Alkalien werden so rasch in Indantrion und Salze des Dioxindons gespalten und dann noch weiter verändert, daß

¹⁾ B. 46, 2840 [1913].

durch Molekulargewichts-Bestimmungen nichts mehr als deren Zersetzlichkeit bestätigt werden konnte.

Immerhin zeigt doch die wenn schon vorübergehende Existenz dieser Salze in wäßrig-alkalischer Lösung und ihre geringe Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, daß sie beständiger sind als die Metallketylen W. Schlenks aus Tetraphenyl-pinakon bezw. Benzophenon. Dies wird aber befriedigend dadurch erklärt, daß die Anionen unserer Salze an Stelle zweier Benzolreste zwei Carbonyle enthalten, die bekanntlich stets viel stärker acidifizierend wirken als jene. Und wie dies für die Reihe der Carbonsäuren dadurch zum Ausdruck gebracht wird, daß die Strukturformel ihrer Salze $R \text{ C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{O Me} \end{array}$ zur Komplexformel $R \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{Me}$ mit ionogener Bindung des Metalls an beide Sauerstoffatome erweitert werden muß, so wird dasselbe auch für die obigen Strukturformeln der Salze aus Alloxantinen und Hydrindantinen, sowie für die Salze aus Isatyd im Sinne der folgenden Komplexformeln XII. und XIII. gelten, in denen das Metall seine Affinität zum Sauerstoff weit mehr abgesättigt hat als in den Metallketylen, obgleich wohl auch in diesen, im Sinne der Formel XIV. gleichfalls ein allerdings viel schwächerer Affinitätsaustausch zwischen dem Metall und den Benzolresten anzunehmen ist:

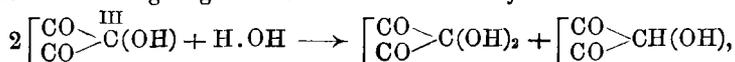


Deshalb besteht aber auch in diesen sauerstoffreichen Salzen keine Neigung des Metalls, mit dem Sauerstoff der Luft als Superoxyd auszutreten und die ursprünglichen Ketone zurückzubilden. Wohl aber sind die übrigen Zersetzungen dieser drei farbigen Salzreihen mit dreiwertigem Kohlenstoff einander vollkommen analog: Wenn in den Metallketylen das Metall infolge von Hydrolyse durch Wasserstoff ersetzt wird, so entsteht nach Schlenk bekanntlich aus der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{III} \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ entweder durch Polymerisation wieder das ursprüngliche Pinakon, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, oder, bei Anwesenheit von Wasser, Benzophenon und Benzhydrol:



Ebenso entsteht z. B. aus den Alloxantin-Salzen bei direkter Zersetzung durch Säure wieder das ursprüngliche Alloxantin mit der pinakon-ähnlichen Gruppe $\left[\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right] \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \left[\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right]$, aber bei An-

wesenheit von genügend viel Wasser Alloxan-hydrat und Dialursäure,



wobei der Einfachheit halber die den Ring schließenden Harnstoffreste weggelassen worden sind.

Schließlich ergibt sich aus dem Vergleich der Strukturformeln dieser wenig zahlreichen farblosen Stoffe, die durch starke Basen in farbige Salze mit dreiwertigem Kohlenstoff gespalten werden, ein sehr weitgehender chemisch und optisch gleichartiger Effekt zwischen Carbonylgruppen und Benzolresten, denn nur solche pinakon-ähnliche Verbindungen mit der Gruppe $\text{>C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})\text{<}$ zeigen diese eigenartigste und stärkste Halochromie, in denen jedes ihrer ditertiär gebundenen Kohlenstoffatome entweder wie beim Alloxantin und Hydrindantin an zwei Carbonylgruppen oder wie beim Tetraphenylpinakon an zwei Benzolreste oder endlich wie im Isatyd an je ein Carbonyl- und einen Benzolrest gebunden ist. Und wie hier Benzolreste und Carbonylgruppen chemisch qualitativ den gleichen Effekt hervorbringen und nur quantitativ insofern etwas verschieden wirken, als durch die Carbonylgruppe die Salze mit dreiwertigem Kohlenstoff stabiler werden als durch den Einfluß der Benzolreste, so wirken beide Gruppen auch optisch fast gleichartig, da die Farbe dieser Salze durch Substitution der Carbonyle durch Benzolreste nicht wesentlich vertieft wird; der viel komplizierter gebaute Benzolring wirkt also als »Auxochrom« durch Betätigung seiner Restaffinitäten hier nicht wesentlich stärker als die einfache Carbonylgruppe.

Mit der Farblosigkeit der Monometallsalze aus Benzoyl-alloxantin sowie mit den obigen monomolaren Formeln der blau-violetten Salze ist allerdings die Ansicht Ruhemanns nicht ohne weiteres vereinbar, daß das Hydrindantin primär rote Monometallsalze (neben den sekundär erzeugten blauen, angeblich basischen Dioxindonsalzen) bilden soll. Allein diese Annahme wurde nicht durch die Analyse der bisher nicht in festem Zustande isolierbaren roten Salze gestützt, sondern nur gemacht, um die Beobachtung zu erklären, daß das in Natron mit blauer Farbe lösliche Hydrindantin von Sodalösung nur mit roter Farbe aufgenommen wird.

Zunächst weist der folgende Versuch sehr deutlich darauf hin, daß auch die farbigen Salze aus Hydrindantin nur durch Bildung dreiwertiger Kohlenstoffatome entstehen können: Erhitzt man Hydrindantin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge wasserfreien Pyridins zum Sieden, so wird die vorher nur gelbliche Lösung tief blautichig rot, um beim Erkalten unter Abscheidung von Hydrindantin sich fast wieder zu entfärben. Diesem Vorgang kann nun keine einfache additive Salzbildung zugrunde liegen, da sich die Salze

des sehr schwach basischen Pyridins nicht erst beim Erhitzen bilden könnten, sondern hierbei umgekehrt zersetzen müßten; das Phänomen wird nur erklärlich durch die Annahme, daß sich das Hydrindantin (wenn auch wohl nur in sehr geringer Menge) als Pyridin-Solvat bei höherer Temperatur in zwei gleiche Hälften mit dreiwertigem Kohlenstoff spaltet, die, weil stärker sauer, mit dem Pyridin zu einem Salz zusammentreten — während beim Erkalten natürlich sich der rückläufige Vorgang vollzieht.

Bei den Alloxantinen lassen sich diese Erscheinungen wegen deren zu geringer Löslichkeit in Pyridin nicht so deutlich beobachten.

Um nunmehr auf die roten Salzlösungen des Hydrindantins zu kommen, so sind dieselben nicht nur durch Lösen desselben in Alkalicarbonaten herzustellen, sondern auch durch Lösen in sehr verdünnten Alkalien; denn mit Zunahme der Verdünnung wird die blaue Lösung erst violett und dann rot; nur darf man hierbei die Verdünnung nicht mit gewöhnlichem destilliertem Wasser vornehmen, da alsdann die blaue Lösung sich durch Oxydation entfärbt, sondern durch Lösen des Hydrindantins in entsprechend verdünnter, frisch ausgekochter Natronlauge. Ähnlich wirkt wäßriges Ammoniak; und auch die blaue Lösung in starker Natronlauge wird durch Zusatz von Chlorammonium erst violett und schließlich rot.

Aber auch Alloxantin verhält sich ähnlich; so bildet es beim Erwärmen mit Ammoniak blaustichig rote Lösungen, die sogar nach dem Erkalten noch einige Zeit ihre Farbe beibehalten. Und festes Alloxantin wird durch Ammoniakgas mit einer dünnen Schicht von gleicher Farbe überzogen, und erst durch Salzsäuregas wieder schnell entfärbt.

Da nun auch die durch Spaltung des Alloxantins hierbei vielleicht entstandene Dialursäure nur farblose Salze bildet, die sich aber durch Oxydation anfangs nur röten, ehe sie vollständig in die blauvioletten Alloxantinsalze umgewandelt sind, so können auch diese anscheinend roten Salze ebenso wie die blauvioletten Salze nur dem Alloxantin, bezw. dem Hydrindantin zugehören. Und nach alledem lassen sich die oben geschilderten Beziehungen zwischen diesen beiden anscheinend verschiedenen Salzreihen am einfachsten durch die Annahme erklären, daß diese verschiedenfarbig erscheinenden Salze gar nicht chemisch verschieden sind, sondern daß die blauvioletten Salze in sehr geringer Konzentration oder in sehr dünnen Schichten rot erscheinen, ähnlich wie die orangeroten Dichromate bekanntlich unter denselben Bedingungen gelb erscheinen; ein Phänomen, das sich bei derartig farbigen Stoffen mit kompliziert selektiver Absorption auch durch die Form der Spektren, bezw. durch die verschiedene Intensität der Absorptionsbanden befriedigend erklären läßt.