

Für die Untersuchung der Haltbarkeit der essigsäuren *p*-Nitranilin-Diazolösung ist also die Stickstoffmethode anscheinend nicht geeignet.

Ich glaube, die jetzt nur noch geringen Differenzen zwischen den Befunden von Hantzsch bezw. von Cain, würden ganz verschwinden, wenn bei Untersuchung der Haltbarkeit technischer Diazolösung wirklich technische Lösungen in üblicher Konzentration und die genügend genaue Titriermethode mit β -Naphthol angewendet würde. Für mich liegt jedenfalls bis heute noch kein Anlaß vor, von meinen Behauptungen in 1905¹⁾ irgend etwas zurückzunehmen.

Darmstadt, Institut für organische Chemie, 15. Dezember 1908.

26. R. Stoermer: Ueber das Analogon des Isatins in der Cumaronreihe, das Cumarandion.

(XIX. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.)

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1908.)

Durch Arbeiten anderer Art zurzeit sehr in Anspruch genommen, bin ich augenblicklich nicht in der Lage, eine größere Zahl von Arbeiten meiner Schüler aus dem Cumarongebiet zu veröffentlichen. Im Hinblick auf die eben erfolgte Veröffentlichung von Fries und Finck²⁾ möchte ich eine kurze Mitteilung über einen Teil einer Arbeit machen, die soeben Hr. H. Mielck hier beendet hat, auch um mir für künftig das Recht der Weiterarbeit auf einem Gebiete zu wahren, das fast ausschließlich von Stoermer und seinen Schülern erschlossen ist. Ich habe früher mit Kahlert³⁾ angegeben, daß wir aus der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure das zugehörige Lacton wegen des leichten Zerfalls der Säure damals nicht darstellen konnten. Wir sind nun auf einem ganz anderen Wege zu dem Analogon des Isatins in der Cumaronreihe gelangt, so daß in der Sauerstoffreihe nur noch die dem Isatoxim entsprechende Verbindung fehlt, sowie das Analogon des Indigos, der Oxindigo⁴⁾, in reinem Zustande, mit dessen Darstellung ich beschäftigt bin.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3071 [1905].

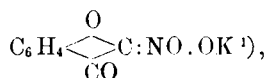
²⁾ Diese Berichte **41**, 4271, 4284 [1908].

³⁾ Diese Berichte **35**, 1642 [1902].

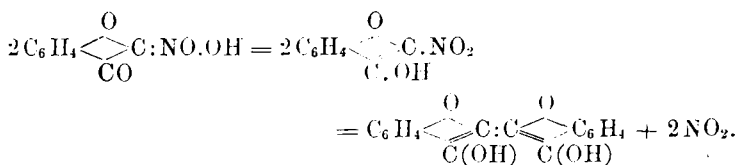
⁴⁾ Diesen Namen möchte ich hiernit vorschlagen, er entspricht dem kurzen »Thioindigorot« der Technik.

Leuko-oxindigo, $C_{16}H_{10}O_4$.

Wenn man das Kaliumsalz des *aci*-Nitro-cumaranons,



mit irgend einer, selbst schwachen Säure ansäuert, so erhält man nach wenigen Sekunden, unter Entwicklung von Stickoxyden, eine kanariengelbe Fällung, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer oder gar nicht löslich ist und bei 276° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung, zuerst hier von Hugo²⁾ auf anderem Wege erhalten, ist völlig frei von Stickstoff und ist nach Hugos Feststellungen bimolekular. Sie entsteht unter Verkettung zweier Moleküle, die, wie sich aus der Schnelligkeit der Bildung folgern läßt, an derselben Stelle, nämlich dem Kohlenstoffatom 1, statt hat:



Daß diese Leukoverbindung des Oxindigos gelb aussieht, braucht nicht zu überraschen, der Leukokörper des Carbindigos von Gabriel und Colman³⁾ stellt ebenfalls ein citronengelbes Krystallpulver dar.

0.0512 g Subst.: 0.1359 g CO_2 , 0.0157 g H_2O .

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.18, H 3.76.

Gef. » 72.39, » 3.43.

Leukooxindigo ist in alkoholischem Kali löslich und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt.

Oxydiert man die Verbindung in Eisessig mit Eisenchlorid, so erhält man einen Farbstoff, der auch durch Fehlingsche Lösung erhalten werden kann und in alkalischer Lösung (tiefrot) dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum liefert, wie der eine der durch direkte Oxydation von Cumaranon entstehenden Farbstoffe. Aus den

¹⁾ Man erhält diese Verbindung durch kurzes Erwärmen der 1-Nitro-2-dialkylamido-cumarone, am besten des Nitro-diisobutylamido-cumarons, mit alkoholischem Kali als körnigen Niederschlag, wobei Dialkylamin quantitativ abgespalten wird. Die genannten Nitrobasen bilden sich durch Umsetzung von 1-Nitro-2-bromocumaron mit Dialkylaminen, worüber später berichtet werden soll. Das Kaliumsalz des *aci*-Nitro-cumaranons gibt sehr schön die Konowalowsche Nitronsäure Reaktion und bildet citronengelbe Nadeln.

²⁾ Dissertation, Rostock 1906. ³⁾ Diese Berichte **33**, 997 [1900].

alkalischen Farbstofflösungen scheiden sich unter Umständen blau-metallisch glänzende Alkalisalze aus.

Oxydiert man die Leukoverbindung in Eisessig mit Chromsäure, so entsteht daraus das Analogon des Isatins, das Cumarandion.

Ein Gemisch von 1.2 g sorgfältig getrockneter Chromsäure, 20 cem Eisessig und 1 g der Leukoverbindung wird eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt, dann nach dem Erkalten mit 40 cem Wasser verdünnt und solange mit Ammoniumcarbonat versetzt, bis die Essigsäure neutralisiert ist. Das dabei allmählich sich ausscheidende Cumarandion wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung filtriert und nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren tritt die vorher zu beobachtende Eisenchlorid-Reaktion (Salicylsäure, Oxybenzoyl-ameisensäure) nicht mehr auf.

Das Lacton der *o*-Oxybenzoylameisensäure (Cumarandion, Ketocumaranon) bildet kleine gelbliche Nadelchen, die bei 178° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Der Schmelzpunkt der reinen, sorgfältig im Exsiccator getrockneten *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure selbst liegt viel höher, als früher von Baeyer-Fritsch¹⁾ (43.5°), sowie Stoermer und Kahlert²⁾ (39.5°) angegeben worden ist. Nach den hier im Institut gemachten, noch nicht veröffentlichten Beobachtungen von J. Halberkann liegt der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei 56–57°.

Das Lacton ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in heißem Wasser etwas, woraus es in knolligen Formen krystallisiert.

0.1372 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0431 g H₂O. (Mielck.)

C₈H₄O₃. Ber. C 64.86, H 2.70.

C₈H₄O₃·H₂O. » » 57.83, » 3.61.

Gef. » 57.97, » 3.52.

Nach der Analyse enthält es 1 Mol. Wasser, das sehr fest gebunden ist und auch bei 6-tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd nicht entfernt wird. Kocht man das Cumarandion 2 Minuten mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein dickes, gelbes Öl, das aus Benzol kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. ca. 39° ausfallen läßt, die übliche Form der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure, die nun sofort intensive Eisenchlorid-Reaktion gibt, während das Lacton diese nicht zeigt. Natriumbicarbonat löst das Ketocumaranon nicht, im Gegensatz zu der Säure. In Alkalien löst sich das Lacton mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt alsbald Entfärbung ein, und aus der angesäuerten Lösung läßt sich Salicylsäure vom Schmp. 155° isolieren.

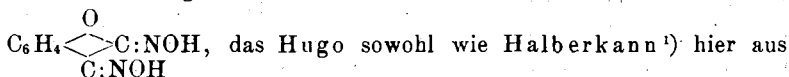
Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Anhydrid indessen nicht aufgespalten, die wäßrige Lösung gab keine Eisenchlorid-Reaktion.

¹⁾ Diese Berichte 17, 973 [1884].

²⁾ Diese Berichte 35, 1640 [1902].

Das durch wasserentziehende Mittel aus dem Hydrat entstehende Produkt haben wir noch nicht genauer untersucht.

Löst man die Verbindung in verdünntem Alkohol und behandelt in der Kälte mit der genau berechneten Menge durch Soda frei gemachten Hydroxylamins (2 Mol.), so scheidet sich nach kurzer Zeit eine farblose Krystallmasse aus, die nach 24 Stunden abfiltriert wird. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz alsbald bei 203° und zeigt sich als identisch mit dem Diisonitroso-cumaran,



Isonitrosocumaranon und Hydroxylamin erhalten, und für das diese den Schmp. 203° bzw. 205° gefunden hatten. Die Mischprobe mit diesem Präparat ergab völlige Identität.

Rostock, Ende Dezember 1908.

27. F. Krafft und A. Knocke:

Über die Flüchtigkeit von Arsen und Thallium im Vakuum, und über eine Methode zur Berechnung des Siedepunkts von Metallen.

(Eingegangen am 14. Dezember 1908.)

In einer Mitteilung über den »Siedepunkt im Vakuum, als eine neue Konstante« (diese Berichte 38, 262 [1905]) hat der eine von uns gezeigt, daß der wesentliche Prozeß beim Sieden in einer Überwindung der Schwere besteht, und daß diese an der Erdoberfläche dem Luftdruck äquivalent ist. Als experimenteller Beweis für diese Tatsache wurde mitgeteilt, daß die Elemente Quecksilber, Cadmium, Zink, Kalium, Natrium, Wismut, Silber vom ersten Beginn ihrer Verflüchtigung im Vakuum bis zum Sieden in demselben einer ebenso großen Wärmezufuhr bedürfen, wie solche dann weiter noch zur Überwindung des Luftdruckes erforderlich ist.

Bei dem Interesse, welches diese Wahrnehmung für die Erklärung der neben dem Schmelzpunkt wichtigsten Konstante, über die der Chemiker verfügt: den Siede- oder Sublimationspunkt, hat, schien es nützlich, die neue Gesetzmäßigkeit in einem leicht zugänglichen Falle zu prüfen. Als ein solcher erwies sich das Arsen, dessen betreffende Konstanten bis jetzt zwar noch nicht festgestellt, aber doch, wie das Nachfolgende zeigt, leicht zu ermitteln sind.

¹⁾ Bisher noch nicht veröffentlicht.