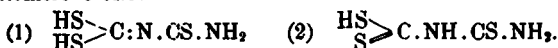


Nun haben soeben Rosenheim, Levy und Grünbaum¹⁾ das aus Schwefelwasserstoff und Cyanid-dithiocarbonat entstehende Salz als Kaliumsalz der Trithioallophansäure, HS.CS.NH.(S.NH₂), erwiesen und hieran einige Bemerkungen geknüpft, die einer kurzen Berichtigung bedürfen.

Zunächst sind Thiocarbamido-dithiokohlensäure (1) und Trithioallophansäure (2) tautomere Stoffe:



Es ist somit unrichtig, daß die genannten Autoren die Trithioallophansäure als ein Reduktionsprodukt auffassen, indem sie behaupten, »daß der Schwefelwasserstoff sich nicht einfach an das Cyanidodithiocarbonat angelagert hatte, sondern daß gleichzeitig eine Reduktion eingetreten war«; es ist somit auch nicht gerechtfertigt, aus dieser irrigen Auffassung einen Gegensatz zu der meinigen zu konstruieren. Richtig ist nur, daß das von Wolvekamp gar nicht analysierte (weil für uns unwichtige) Salz sich von einer einbasischen und nicht von einer zweibasischen Säure ableitet, und daß hiernach die zugehörige Säure in der Tat als Trithioallophansäure erscheint.

Wenn unsere Angabe, daß das Salz nach einiger Zeit in Wasser nicht mehr klar löslich sei, beanstandet wird (l. c. S. 2924), so ist hierfür ein genügender Grund wohl kaum vorhanden, da unmittelbar darauf (S. 2926) angeführt wird, daß sich »die wäßrige Lösung nach einiger Zeit zersetzt.«

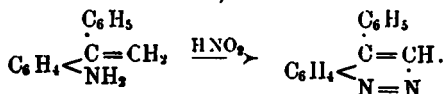
Endlich ist die Behauptung von Rosenheim, Levy und Grünbaum, daß »ein bündiger Beweis für die (von Wolvekamp und mir) angeführten Strukturformeln noch aussteht«, und daß erst »durch die Entdeckung der Trithioallophansäure die von Hantzsch und Wolvekamp für den Xanthanwasserstoff aufgestellte Formel eine festere Stütze erhalten zu haben scheint«, nach meiner Ansicht nicht gerechtfertigt; denn die Konstitution der fraglichen Verbindungen ist so eindeutig bestimmt worden, daß sie durch den Nachweis, daß Schwefelwasserstoff sich mit Cyanidodithiokohlensäure zu Trithioallophansäure vereinigt, nicht noch gestützt zu werden braucht.

609. Oskar Widman:

Zur Geschichte der Cinnolin-Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

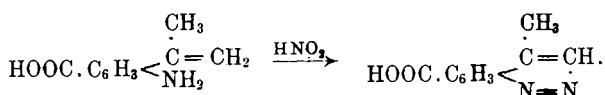
In dem mir heute zugegangenen Heft dieser Berichte (42, 3115 [1909]) lese ich eine Abhandlung von R. Stoermer und H. Fincke, betitelt »Eine neue Synthese von Cinnolin-Derivaten«, worin die Beobachtung mitgeteilt wird, daß Cinnolin-derivate in gewissen Fällen dargestellt werden können durch Diazotierung einer Aminogruppe, die sich in Orthostellung zu einer olefinischen Seitenkette befindet, z. B.:



¹⁾ Diese Berichte 42, 2923 [1909].

Dadurch sehe ich mich veranlaßt, an eine von mir schon im Jahre 1884 in diesen Berichten publizierte Mitteilung¹⁾ zu erinnern, welche ganz in Vergessenheit geraten zu sein scheint, da sie weder von den genannten Forschern, noch von denjenigen²⁾, die sich während der Zwischenzeit mit Cinnolinverbindungen beschäftigt haben, zitiert worden ist.

Ich hatte damals die *m*-Amino-*p*-oxyisopropylbenzoesäure und die entsprechende Amino-propenyl-benzoesäure dargestellt. Als ich jede für sich mit salpetriger Säure behandelte, verhielt sich jene ganz normal und ergab beim Erwärmen der Lösung Oxyisopropyl-oxy-benzoesäure, diese ging aber sofort schon in der Kälte in eine sehr beständige, stickstoffhaltige Verbindung über, die ich leicht als mit der in dem vorhergegangenen Jahre von V. v. Richter³⁾ entdeckten Oxycinnolincarbonsäure nahe verwandt erkannte und als »Methyl-cinnolin carbonsäure« bezeichnete. Die Bildungsweise kann einfach wie oben in folgender Weise angedeutet werden:



Hieraus erhellt, daß der von Stoermer und Finke beschriebene Reaktionsvorlauf mit diesem ganz analog ist, und die Eigenschaften der neuen Verbindungen sind auch mit den von mir in der zitierten Mitteilung für die Methylcinnolincarbonsäure angegebenen analog.

Die von Stoermer und Finke beschriebene Synthese kann deshalb nicht als »neu« bezeichnet werden, sondern ist in der Tat schon vor 25 Jahren von mir entdeckt.

Upsala, Universitätslaboratorium, 1. Oktober 1909.

Nachtrag.

Zu der vorstehenden Mitteilung des Hrn. O. Widman, die dieser mir freundlichst im Manuskript zusandte, bemerke ich, daß das Übersehen seiner Synthese der angeführten Methylcinnolincarbonsäure dadurch erklärlich wird, daß der Titel seiner damals publizierten Arbeit nicht ihren Zusammenhang mit einer Cinnolin-Synthese vermuten läßt, sowie dadurch, daß diese letztere in die meisten Lehrbücher nicht übergegangen ist. Das sonst so vollständige Werk von Anschütz-Schröter führt beispielsweise bei Cinnolin an: »Alle bisher bekannt gewordenen Cinnolinderivate sind von der (v. Richterschen) Oxycinnolincarbonsäure aus gewonnen worden.«

¹⁾ Oskar Widman: Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidooxypropyl- und die Amidopropenylbenzoesäure, diese Berichte **17**, 722 [1884].

²⁾ Busch und Klett, diese Berichte **25**, 2847 [1892]; Busch und Rast, l. c. **30**, 521 [1897].

³⁾ Diese Berichte **16**, 652 [1883].

Die Widmatische Cinnolin-Synthese ergibt zugleich die erfreuliche Bestätigung der von mir und Fincke ausgesprochenen Vermutung der Verallgemeinerungsfähigkeit eines Ringschlusses, der von uns bereits in drei Fällen konstatiert und deren Abbau zu einem Pyridazin bewiesen ist

Rostock, den 12. Oktober 1909.

R. Stoermer.

610. Eug. Grandmougin: Nachtrag zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo¹⁾. (I. Mitteilung über Indigo.)

(Eingegangen am 23. Oktober 1909.)

Zur Charakterisierung des in der genannten Mitteilung beschriebenen 7.7'-Dimethyl-indigos (*o*-Toluolindigo) kann das spektroskopische Verhalten nach Formánek²⁾ dienen.

In Xylol löst sich der Dimethylindigo mit violettblauer Farbe; die Lösung zeigt in entsprechender Verdünnung einen verhältnismäßig scharfen Streifen mit einem nach rechts verzogenen Schatten, der bei stärkerer Verdünnung mit Xylol verschwindet.

In der verdünnten Lösung wurde der Absorptionsstreifen zu $\lambda = 603.8$ bestimmt.

Indigo ist in Xylol schwerer löslich als Dimethylindigo, am besten erwärmt man etwas zur Lösung; der Absorptionsstreifen liegt bei $\lambda = 591.4$.

Weniger scharf und viel näher zusammenliegend sind die Absorptionsstreifen in Eisessig (Indigo: $\lambda = 615.9$; 7.7'-Dimethylindigo: $\lambda = 617.7$).

611. Oscar Loew:

Bemerkung über Ozon-Bildung in einer Flamme.

(Eingegangen am 26. Oktober 1909.)

Vor kurzem hat W. Manchot³⁾ eine Mitteilung über Demonstration des Ozons in einer Flamme veröffentlicht. In dieser heißt es: »Über das Auftreten von Ozon in der Flamme liegen eine Reihe älterer, mehr oder weniger zweifelhafter Angaben vor«. Gegen diese absprechende Bemerkung muß ich entschieden Protest einlegen. Ich habe zuerst jene Beobachtung gemacht und außer allen Zweifel gestellt. Da ich damals in New York in Stellung war, hatte ich die Mitteilung auch in einem amerikanischen Journal veröffent-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3636 [1909].

²⁾ Bezüglich Ausführung der spektroskopischen Untersuchung siehe: Formánek und Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Aufl., Berlin 1908.

³⁾ Diese Berichte **42**, 8948 [1909].