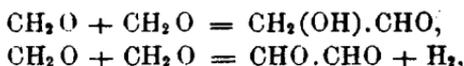
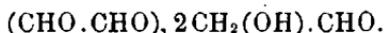


gefaßt werden. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht zunächst Formaldehyd, der sich zu den folgenden zwei Aldehyden kondensiert:



welche zu folgender Verbindung zusammentreten:



Die Versuche über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Kohlenoxyd und Methan haben gezeigt, daß die Reaktion in verschiedenen Richtungen verläuft. Zunächst vereinigen sich die beiden Komponenten zu Aldehyd, und dieser kondensiert sich weiter¹⁾; dann bilden sich aus Methan unter Wasserstoffabspaltung höhere gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe²⁾, die sich ebenfalls wie der abgespaltene Wasserstoff mit Kohlenoxyd zu höheren aldehydartigen Substanzen kondensieren³⁾. Das Kondensationsprodukt aus Kohlenoxyd und Methan läßt sich in zwei Teile zerlegen, einen wasserlöslichen und einen wasserunlöslichen⁴⁾; der erste ist identisch mit der gelben Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht; der zweite besteht aus höheren aldehydartigen Produkten.

Zu denselben Ergebnissen führte die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff; es bildet sich ebenfalls die gelbe Verbindung. Bei dieser Reaktion wird offenbar zuerst Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reduziert, welches dann mit Wasserstoff in Reaktion tritt.

41. R. Stoermer und K. Brachmann: Zur Kenntnis des Oxindigos.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)

Eine Reihe von Derivaten des 1-Nitrocumarons, die in der 2-Stellung einen sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Rest tragen, neigt dazu, bei Behandlung mit Säuren oder Alkalien in eine bei 276° schmelzende, gelbe, stickstofffreie Verbindung überzugehen, die seit einigen Jahren Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Institut ist. Sie wurde zu-

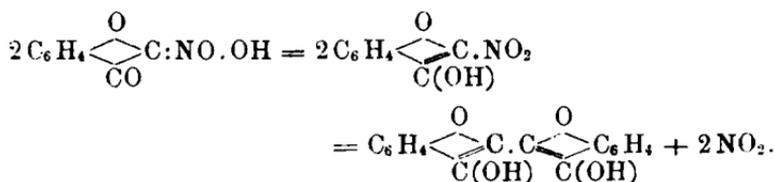
¹⁾ B. 30, 135 [1897]; 42, 4397 [1909].

²⁾ Berthelot, C. r. 126, 568; S. M. Losanitsch, B. 42, 4397 [1909].

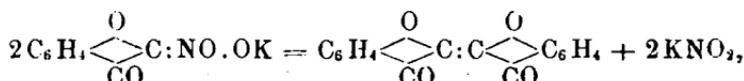
³⁾ B. 40, 4666 [1907]; 41, 2686 [1908].

⁴⁾ Sämtliche, bisher elektrokondensierte Produkte sind wasserunlöslich, ausgenommen diejenigen, die sich aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bilden.

erst von Hugo¹⁾ aus 1-Nitro-2-äthoxycumaron durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure in kleiner Menge erhalten, später in viel größerer von H. Mielck²⁾ bei der Einwirkung von Säuren auf 1-Nitro-2-piperidocumaron und bei der Zerlegung des Kaliumsalzes des *aci*-Nitrocumaranons durch Essigsäure. Auf Grund der Eigenschaften dieses Körpers, vor allem der Löslichkeit in alkoholischem Kali und der Oxydierbarkeit zu einem roten Farbstoff, glaubte der eine von uns, ihn als Leuko-oxindigo anzusprechen zu müssen³⁾ und formulierte die betreffende Reaktion folgendermaßen:



Als auffallend hatte Mielck schon in seiner Dissertation (S. 77) hervorgehoben, daß es auf keine Weise gelungen war, das in der Verbindung angenommene Hydroxyl nachzuweisen, während die gelbe Farbe der Substanz nicht als Argument gegen ihre Natur als Leuko-Verbindung gelten konnte. Wir sind nun seit einigen Monaten in der Auffassung der Substanz als Leukooxindigo wankend geworden durch Beobachtungen, die an dem obengenannten Kaliumsalz des *aci*-Nitrocumaranons angestellt wurden. Zunächst liefert es beim bloßen Kochen mit Wasser den hochschmelzenden, gelben Körper, womit ein vollkommenes Analogon zu der bekannten Reaktion von W. Wislicenus und Endres⁴⁾ geschaffen wäre:



und wonach die Substanz der um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxindigo selbst wäre. Entscheidend für diese Auffassung war aber das Verhalten des *aci*-Salzes gegen Halogene. Während bei der Einwirkung von Chlor sich in normaler Weise des 1-Nitro-1-chlorcumaron-2 bildet, entsteht die entsprechende Bromverbindung nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen; läßt man die Bromlösung langsam zu der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes hinzulaufen, so erhält man auch den stickstofffreien, bei 276° schmelzenden gelben Körper.

¹⁾ Dissertation, Rostock 1906, S. 44.

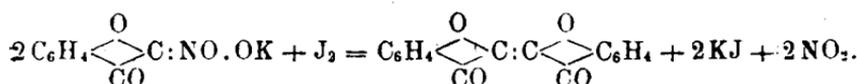
²⁾ Dissertation, Rostock 1909, S. 26 und 71.

³⁾ R. Stoermer, B. 42, 199 [1909].

⁴⁾ B. 36, 1194 [1903]; Bildung von Stilben aus Phenylnitromethan.

Stets wurde diese Verbindung bei der Einwirkung von Jod erhalten, gleichgültig, unter welchen Bedingungen gearbeitet wurde; zuweilen war sie aber durch eine jodhaltige Substanz verunreinigt; die eine oft grüne bis dunkelgrüne Farbe des Reaktionsproduktes bedingte. Wurde dies Gemisch mit Alkohol gekocht oder im Trockenschrank auf 100° erwärmt, so entstand sofort die reine, gelbe Verbindung vom Schmp. 276°.

Da bei dieser Reaktion das Kaliumatom durch das Jod herausgenommen wird, so ist alsdann kein Wasserstoff mehr vorhanden, der Veranlassung zur Bildung eines Leukooxindigos geben könnte; die Substanz muß also Oxindigo selbst sein:



Dieser Befund paßt nun sehr gut zu Angaben, die soeben von Fries und Hasselbach¹⁾ im vorletzten Heft der »Berichte« mitgeteilt wurden. Die Eigenschaften des Oxindigos, den diese Autoren auf ganz anderem Wege erhielten, stimmen bis auf minimale Differenzen so vollkommen mit den uns seit lange vertrauten überein, daß an der Gleichheit beider Körper nicht wohl gezweifelt werden kann. Den Schmelzpunkt (Fries und Hasselbach 272°) fanden wir stets etwas höher, bei 276°, zuweilen sogar bei 280°; doch fällt dieser Unterschied bei einer so hochschmelzenden und vorher sinternden Substanz nicht ins Gewicht und kann auf die Art der Bestimmung oder etwas geringere Reinheit zurückgeführt werden. Die Farbe, die Löslichkeit in den Lösungsmitteln, die Sublimationsfähigkeit sind bei beiden völlig die gleichen, ebenso die Krystallform. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Oxindigo mit dunkelroter, nach Fries und Hasselbach mit gelblich roter Farbe, der Farbton hängt aber, vielleicht nur von den angewandten Mengen ab. Aus der Lösung in alkoholischem Kali sollte nach Mielck (l. c.) durch Säuren unveränderte Substanz ausfallen, während nach den neueren Angaben in der rötlich-gelben Lösung keine Fällung mehr eintreten soll. Nach unseren Versuchen tritt allerdings in der rotgelben Lösung noch eine Fällung ein, wenn man alsbald ansäuert, aber sie hat sich als ätherlöslich herausgestellt, was Mielck entgangen war und so seinen Irrtum erklärt. Gerade die Löslichkeit in Alkali wurde früher als ein Argument für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe angesehen, ebenso wie der Übergang in einen roten Farbstoff durch Fehlings Lösung für die Leukonatur der Substanz sprach. Es ist aber natürlich denkbar, daß dabei noch andere kompliziertere Farbstoffe entstehen. Auffällig

¹⁾ B. 44, 124 [1911].

bleibt immer die große Unbeständigkeit gegen Alkali und die starke Farberhöhung, die beim Ersatz des Schwefels im Thioindigo durch Sauerstoff hier zu beobachten ist.

Übrigens entsteht die gleiche gelbe Substanz vom Schmp. 276° in kleiner Menge nach einer weiteren Methode, die mein früherer Mitarbeiter, Dr. J. Halberkann¹⁾, auffand, nämlich bei der Zersetzung des von ihm dargestellten 1-Nitro-1-brom-2-dimethoxycumarans durch alkoholisches Kali und darauffolgendes Einleiten von Kohlensäure in die mit Wasser verdünnte Lösung. Es wird hierüber, sowie über die weiteren Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nach ihrer Beendigung baldigst genauer berichtet werden, ebenso wie über die Entstehung des Cumarandions aus oder neben dem Oxindigo.

Verhalten des *aci*-Nitrocumaranon-kaliums gegen Halogene.

Setzt man zu einer wäßrigen Auflösung des früher²⁾ kurz beschriebenen Kaliumsalzes Chlorwasser hinzu, so fällt alsbald 1-Nitro-1-chlor-cumaranon-2 aus, das aus Ligroin in schwach gelblichen Kristallen vom Schmp. 102° erhalten wird. Es ist darin schwer, in allen anderen indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1802 g Sbst.: 0.1187 g AgCl.

$C_8H_4O_4NCl$. Ber. Cl 16.61. Gef. Cl 16.28.

Die entsprechende Bromverbindung erhält man am sichersten durch Zusatz der berechneten Menge Brom zu der Suspension des Kaliumsalzes in Benzol und Schütteln, bis Entfärbung eingetreten ist. Aus dem Benzol krystallisiert die Verbindung beim Verdunsten aus; aus Ligroin umkrystallisiert, bildet sie schwach gelbliche Drusen vom Schmp. 105°. In Äther, Benzol, Alkohol leicht löslich.

0.1842 g Sbst.: 0.1358 g AgBr.

$C_8H_4O_4NBr$. Ber. Br 31.00. Gef. Br 31.37.

Auch in wäßriger Lösung kann bei rascher Zugabe von Bromwasser der gleiche Körper sich bilden, bei langsamem Zutropfen entsteht Oxindigo vom Schmp. 276—278°. Alkoholisches Kali scheidet aus der Nitrobromverbindung ein wasserlösliches Kaliumsalz ab, das mit Essigsäure gleichfalls Oxindigo bildet.

Behandelt man das Kaliumsalz (0.3 g), in wenig Wasser (4 ccm) gelöst, mit der berechneten Menge Jod (0.35 g), in Jodkaliumlösung oder in Alkohol gelöst, so tritt nach kurzer Zeit eine grüne bis dunkelgrüne Abscheidung ein, die offenbar ein Gemisch darstellt. Zur Ent-

¹⁾ Dissertation, Rostock 1908, S. 77.

²⁾ B. 42, 202 [1909].

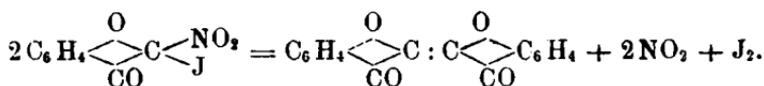
fernung noch anhaftenden Jods wird es mit etwas Alkohol und dann mit Wasser gut ausgewaschen.

0.0892 g Sbst.: 0.0472 g AgJ. — 0.1200 g Sbst.: 0.0458 g AgJ. —
0.0828 g Sbst.: 2.0 ccm N (11°, 758 mm).

$C_6H_4O_4NJ$. Ber. J 41.62, N 4.59.
Gef. • 28.59, 20.62, » 2.85.

Die Präparate, die verschiedenen Darstellungen entstammten, waren also nicht gleich zusammengesetzt und enthielten nur die Hälfte oder etwas mehr Jod, als erforderlich.

Erwärmt man die trockne, grüne Substanz mit Alkohol oder trockenem Benzol, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Oxindigo vom Schmp. 276°. Die Zersetzung hat also offenbar nach folgendem Schema stattgefunden:



Rostock, im Januar 1911.

42. Arthur Stähler und Erik Schirm: Zur Frage der Existenz der Chlorsulfinester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar 1911.)

Gelegentlich einiger Versuche an Thionylderivaten wurden wir vor die Frage gestellt, ob die wegen ihrer Beziehungen zum Chlorkohlensäureester interessanten Ester der hypothetischen Chlorsulfinsäure $Cl.S:O_2H$ existenzfähig wären. Aus der vorhandenen Literatur konnte hierüber keine Entscheidung getroffen werden.

Im Jahre 1852 stellten Gerhardt und Chancel¹⁾ aus Alkaliäthylsulfid und Phosphoröxychlorid eine bei 171° siedende Flüssigkeit dar, das »chlorure éthylysulfureux«, welcher sie die Formel $C_2H_5.Cl.SO_2$ gaben.

Carius hielt später²⁾ diese Substanz für ein Gemenge von Thionylchlorid (Sdp. 78.8°) und Diäthylsulfid (Sdp. 161.3°), da der daraus bei der Destillation oberhalb 140° übergehende Anteil vollkommen chlorfrei wäre. Im Jahre 1874 gewannen Michaelis und Wagner³⁾ aus Diäthylsulfid und Phosphortrichlorid eine Flüssigkeit

¹⁾ C. r. 35, 693 [1852]. ²⁾ A. 111, 94 [1859]. ³⁾ B. 7, 1074 [1874].