

dickerer Schicht sind sie tiefrot. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, aber nicht hygroskopisch; ebenso ist es in Alkohol löslich.

0.3606 g Sbst.: 0.0468 g Fe_2O_3 , 0.1238 g Na_2SO_4 . — 0.2007 g Sbst.: 0.2564 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Na}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ (629.3). Ber. Fe 8.88, Na 10.99, C 34.32, H 5.12.
Gef. » 9.08, » 11.13, » 34.84, » 5.41.

Tübingen, 4. Januar 1912.

19. K. Fries und W. Pfaffendorf: Cumarandion, das Sauerstoff-Isologe des Isatins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1912.)

Vor einiger Zeit haben wir des Cumarandions (I) Erwähnung getan¹⁾, das aus 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentoxyd entsteht²⁾.

Es zeigte sich später, daß die Umwandlung der Säure in ihr Lacton auch bei der Destillation im Vakuum erfolgt. Cumarandion läßt sich so bequem in größeren Mengen bereiten.

Erhitzt man die Diketoverbindung bei gewöhnlichem Druck auf etwa 220°, dann wird sie glatt in Kohlenoxyd und Salicylid gespalten, das sofort Polymerisation erleidet:



Bereits beim Lagern des Lactons an der Luft findet unter Wasseraufnahme Rückbildung der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure (57°) oder ihres Monohydrats (43°) statt. In ähnlicher Weise entsteht beim Kochen mit Äthylalkohol der 2-Oxy-benzoyl-ameisensäure-äthylester.

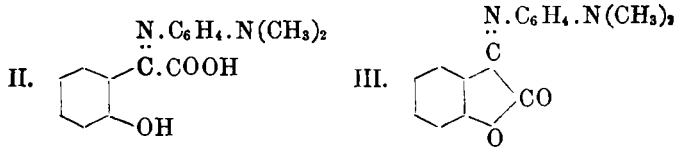
Die Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Cumarandion führt nicht zum Cumaro-phenazin³⁾, unter Wasseraufnahme und Ring-

¹⁾ B. 43, 218 [1910], Anmerkung. Wir haben damals angedeutet, daß die Eigenschaften des von uns erhaltenen Cumarandions sich mit denen der von R. Stoermer (B. 42, 199 [1909]) unter dem gleichen Namen beschriebenen Verbindung nicht deckten. Diese Unstimmigkeit hat inzwischen ihre Erklärung gefunden (vergl. die nachfolgende Mitteilung von R. Stoermer).

²⁾ Methylhomologe sind auf ähnliche Weise bereits früher dargestellt worden. K. Fries, B. 42, 235 [1909].

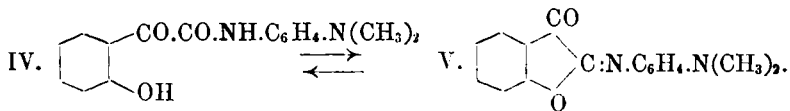
öffnung erhält man vielmehr das von der Ketonsäure sich herleitende α -Oxy- β -[2-oxy-phenyl]-chinoxalin¹⁾.

Auch bei der Umsetzung des Diketons mit Anilin oder *p*-Dimethyl-amido-anilin entstehen keine Abkömmlinge des Lactons, sondern solche der Säure; mit der zuletzt genannten Base das Anil II.



Neigung zur Lactonbildung (III) scheint bei diesen Anilen nicht mehr zu bestehen, sie ließ sich auf keine Weise bewirken. Das ist um so merkwürdiger, als sich das Phenylhydrazon der Ketonsäure unter Wasserabspaltung sehr leicht zum Ring schließt²⁾.

Durch das Ausbleiben der Lactonbildung ist das Anil II auch scharf von dem ihm isomeren Säureanilid IV unterschieden, das durch Spaltung des dem Anil III isomeren Cumarandion-2-[*p*-dimethyl-amido-anils]³⁾ V mit Alkali entsteht, aber so leicht wieder Ringschluß erleidet, daß sich bisher nicht die freie Oxyverbindung, sondern nur ihre Benzoylverbindung rein abscheiden ließ.



Bei der Bromierung des Cumarandions findet auch Aufspaltung des Lactonringes statt, man erhält die früher bereits auf anderem Wege dargestellte 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoyl-ameisensäure⁴⁾. Diese Säure schließt sich nicht mehr zum Lacton, wenigstens nicht unter den Bedingungen, unter denen es die bromfreie Säure leicht tut.

Als Abkömmlinge des Cumarandions sind noch das 2.1'-Dichlor- und das 2.2'-Dibrom-cumaranon beschrieben. Dieses geht unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure in das Lacton und letzteres weiter in Salicylsäure über; mit *o*-Phenylendiamin setzt es sich unter Bildung von Cumarophenazin um.

¹⁾ B. 84, 2294 [1901].

²⁾ Das entspricht den von Auwers und Apitz gemachten Angaben über das Phenylhydrazon der 5-Methyl-2-oxy-benzoyl-ameisensäure, A. 381, 271 [1911].

³⁾ Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911]. Bei der Bezifferung benutzen wir jetzt das im Register dieser Berichte gebrauchte Schema, B. 43, 3757 [1910].

⁴⁾ O. Fries und Moskopp, A. 372, 199 [1910].

Experimentelles.

Cumarandion (I).

1. 1 Tl. *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure wird in 30 Tln. Benzin gelöst und mit einem Überschuß von Phosphorpentoxyd etwa 15 Minuten gekocht. Die aus der abfiltrierten Lösung sich ausscheidenden Kristalle des Lactons werden zur Reinigung nochmals aus wenig Benzol oder aus wasserfreiem Eisessig umkristallisiert. Man erhält große, gelbe, prismatische Tafeln, die bei 134° schmelzen.

2. *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure wird im Vakuum bei etwa 20 mm Druck destilliert. Es geht zuerst Wasser über, dann ein gelbes Öl, das bald erstarrt. Bei nochmaliger Destillation siedet es unter 17 mm Druck konstant bei 142°; das Destillat besteht aus reinem Cumarandion vom Schmp. 134°.

Das Lacton ist in Benzin ziemlich schwer löslich, leichter in Benzol und in Eisessig, leicht in Äther und Aceton.

0.1617 g Sbst. (nach 1): 0.3845 g CO₂, 0.0425 g H₂O. — 0.2119 g Sbst. (nach 2): 0.5042 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₈H₄O₃. Ber. C 64.85, H 2.72.
Gef. » 64.85, 64.89, » 2.94, 2.82.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Diketocumarandion mit gelb-roter Farbe, auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht die *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure. Läßt man die Schwefelsäurelösung längere Zeit stehen, dann entweicht Kohlenoxyd, und sie wird allmählich farblos. Auf Wasserzusatz fällt jetzt Salicylsäure aus.

Cumarandion nimmt außerordentlich leicht, schon aus der Luft, Wasser auf unter Rückbildung der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure; Alkalien und Säuren beschleunigen den Vorgang.

Erhitzt man die Diketoverbindung bei Atmosphärendruck auf etwa 220°, so spaltet sie Kohlenoxyd ab. Es hinterbleibt eine rubinrote, glasige Masse, die in Alkohol, Eisessig, Benzin und in Aceton kaum löslich ist, etwas mehr in Benzol, leicht in Chloroform. Aus der Lösung in Chloroform wird durch Eisessig oder Alkohol ein rosafarbenes, amorphes Produkt gefällt, das gegen 150° sintert, bei etwa 200° klar und zähflüssig, bei 240° dünnflüssig wird. Der Schmelzfluß erstarrt wieder zu einem roten Glase.

0.0540 g Sbst.: 0.1382 g CO₂, 0.0181 g H₂O.

C₇H₄O₂. Ber. C 69.98, H 3.35.
Gef. » 69.80, » 3.75.

Kocht man die amorphe Verbindung einige Zeit mit alkoholischem Alkali, so geht sie in Lösung unter Bildung von Salicylsäure. Es handelt sich also offenbar um ein polymeres Salicylid, das aber

mit keinem der bisher beschriebenen übereinstimmt. Molekulargewichtsbestimmungen, in Chloroformlösung nach der Siedemethode ausgeführt, gaben wechselnde Werte; die Lösung ist kolloidal.

o-Oxybenzoyl-ameisensäure-äthylester. Dieser Ester bildet sich leicht aus Cumarandion durch etwa 5 Minuten langes Kochen mit absolutem Alkohol. Auf Wasserzusatz scheidet er sich ab. Man reinigt ihn, indem man seine ätherische Lösung mehrmals mit Wasser ausschüttelt, dann trocknet und den Äther abdestilliert.

Es hinterbleibt eine gelbe, klare, ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt. Bei 15° schmilzt der Ester wieder.

0.1914 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.83, H 5.19.
Gef. » 61.66, » 5.14.

Der Ester ist auch im Vakuum bei 15 mm nicht unzersetzt destillierbar. Er spaltet Alkohol ab und liefert das Cumarandion zurück. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit bräunlich-gelber Farbe unverändert löslich. Er gibt die Indopheninreaktion.

Cumarandion-3-phenylhydrazon.

Kocht man die Eisessiglösung des Cumarandions 1 Minute mit der für die Bildung eines Monohydrazons berechneten Menge Phenylhydrazin und läßt dann erkalten, so scheiden sich gelbe, glänzende, schuppenförmige Krystalle aus, in denen das oben benannte Hydrazon vorliegt. Es schmilzt bei 185° und läßt sich aus Eisessig, Alkohol oder Benzol bequem umkrystallisieren. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit braunroter Farbe.

0.1243 g Sbst.: 0.3199 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1748 g Sbst.: 18.7 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.79.
Gef. » 70.19, » 4.43, » 11.99.

Von kaltem, wäßrigen Alkali wird das Hydrazon kaum angegriffen. Warmes, alkoholisches Alkali löst es dagegen leicht auf, und auf Wasserzusatz tritt keine Fällung mehr ein. Das Lacton ist zur Säure gespalten worden, und beim Neutralisieren erhält man das

Phenylhydrazon der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure.

Die Verbindung erhält man unmittelbar aus der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure, wenn man diese in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin kurz aufkocht. Sie krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol in hellgelben Nadelchen und schmilzt bei 148° unter Zersetzung. In Alkohol und in Eisessig ist sie sehr leicht löslich, schwerer in Wasser, schwer in Benzol und in Benzin.

0.1203 g Subst.: 0.2892 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₃N₂. Ber. C 65.58, H 4.72.

Gef. » 65.56, » 4.89.

Das Hydrazon der Ketonsäure geht leicht in das des Lactons über, z. B. wenn man seine Eisessiglösung unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure kurz aufkocht.

Anil der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure.

Werden gleiche Teile Cumarandion und Anilin in Benzol-, Eisessig- oder Alkohollösung etwa 2 Minuten gekocht, dann tritt Anilbildung ein, gleichzeitig wird der Lactonring durch Aufnahme von Wasser aufgespalten; man erhält also einen Abkömmling der Oxyssäure. Das Anil krystallisiert aus Alkohol oder aus Benzin in hellgelb gefärbten Tafeln, es schmilzt bei 102°. In verdünnter Sodalaugung ist es glatt löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit goldgelber Farbe auf.

0.4314 g Subst.: 23.5 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. N 5.82. Gef. N 6.05.

Es gelang nicht, aus dem Anil der Oxybenzoyl-ameisensäure, sowie aus dem Phenylhydrazon durch Wasserabspaltung einen Abkömmling des Cumarandions zu erhalten, auch nicht mit Phosphor-pentoxyd in indifferenten Lösungsmitteln oder durch Destillation im Vakuum. Die mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure dargestellte Acetylverbindung schmilzt bei 138°.

o-Oxybenzoyl-ameisensäure-[*p*-dimethylamido-anil] (II).

Heiße, benzolische Lösungen äquimolekularer Mengen Cumarandion und *p*-Amido-dimethylanilin werden zusammengegossen. Es tritt stürmische Reaktion ein, die man durch mehrmaliges Aufkochen zu Ende führt. Beim Erkalten scheidet sich das Anil aus. Zur Reinigung wäscht man mehrmals mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Man erhält so prächtige, tiefrote, metallisch glänzende Nadeln, die bei 153° schmelzen, leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

0.2894 g Subst.: 0.7136 g CO₂, 0.1468 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃N₂. Ber. C 67.56, H 5.67.

Gef. » 67.25, » 5.68.

Die Dimethylamido-anilcarbonsäure bildet, mit wenig verdünnter Natronlauge behandelt, ein Mononatriumsalz. Ein in Prismen krystallisierendes Monochlorhydrat erhält man, wenn man zur Eisessiglösung des Anils wenig konzentrierte Salzsäure gibt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das Natriumsalz und das Monochlorhydrat gelb sind, wie das einfache Anil; die innerhalb des Moleküls stattfindende Salzbildung ist hier aufgehoben.

Im Gegensatz zum einfachen Anil ist die Dimethylamidoverbindung in kalter Sodalösung ($\frac{2}{1-n}$.) kaum löslich; erst beim Kochen löst sie sich merklich. Aus der hellgelben Lösung fällt beim Erkalten das rote Anil wieder aus.

Verdünnte, mineralische Säuren spalten bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze rasch, in primäre Base und Keton-säure.

Phenylhydrazin verdrängt den Rest des *p*-Amido-dimethyl-anilins, es entsteht das oben beschriebene Hydrazon der *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure. Ähnlich wirkt auch *o*-Phenylendiamin, man erhält das Chinoxalin der Säure.

Ebensowenig wie das vorher beschriebene einfache Anil, ließ sich die Dimethylamidoverbindung in das zugehörige Lacton überführen.

Benzoat des *o*-Oxybenzoyl-ameisensäurel- $[p$ -dimethylamido-anilids] (IV).

Cumarandion-2- $[p$ -dimethylamido-anil] (V) wird in etwa der fünffachen Menge Alkohol fein verteilt und dann durch Zusatz von Natronlauge in der Siedehitze in Lösung gebracht. Neutralisiert man die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure in der Kälte, dann entsteht ein hellgelber Niederschlag, offenbar das Anilid IV. Auf weiteren Zusatz von Essigsäure löst es sich wieder auf, und nach einiger Zeit scheidet sich dann die ursprüngliche Verbindung aus.

Das freie Anilid rein darzustellen gelang nicht. Es verharzt merkwürdigerweise sehr leicht. Durch Schütteln der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ließ sich aber das gut charakterisierte Benzoat gewinnen.

Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit etwas Alkohol verrieben, bis es krystallinisch geworden ist, und dann aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Rote, derbe Prismen vom Schmp. 138°, leicht löslich in Eisessig und in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. Die Substanz verbrennt auch im Sauerstoffstrom nur sehr schwer, richtige Kohlenstoffwerte ergab die Verbrennung auf nassem Wege.

0.1432 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4370 g CO₂. — 0.1166 g Sbst.: 0.3074 g CO₂. — 0.1706 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 344 mm).

C₂₃H₂₀O₄N₂. Ber. C 71.09, H 5.19, N 7.23.
Gef. > 66.52, 71.37, 71.90, > 5.23, > 7.42.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure wird die ursprüngliche Verbindung (V) zurückerhalten.

3.5-Dibrom-2-oxy-benzoyl-ameisensäure.

Die Säure ist bereits von Fries und Moskopp beschrieben worden, die sie aus Dibrom-isonitroso-cumaranon durch hydrolytische Spaltung erhielten. Einfacher läßt sie sich durch Bromierung des Cumarandions in Eisessiglösung mit einem Überschuß von Brom

gewinnen. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen, dunstet dann das Lösungsmittel ab und reinigt die zurückbleibende Dibromsäure durch Lösen in Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure. Man erhält so das Monohydrat der Dibrom-oxy-benzoyl-ameisensäure, dessen Bestehen früher übersehen und bezweifelt wurde. Es krystallisiert in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die unscharf gegen 100° schmelzen.

0.1336 g Sbst.: 0.1493 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O_4, H_2O$. Ber. Br 46.77. Gef. Br 47.56.

Während die bromfreie Ketonsäure begierig aus der Luft Wasser aufnimmt unter Bildung des Monohydrats, gibt das Hydrat der Dibromverbindung umgekehrt beim längeren Lagern an der Luft einen großen Teil des gebundenen Wassers ab. Im Chlorcalcium-Exsiccator verliert sie es vollständig, es hinterbleibt die früher eingehend beschriebene wasserfreie Säure, deren Zusetzungspunkt 6° höher gefunden wurde, wie angegeben, nämlich bei 148°.

Neigung zur Lactonbildung besitzt die Dibromsäure scheinbar nicht mehr, wenigstens versagen bei ihr die Methoden, die bei der nichtsubstituierten Säure leicht den Ringschluß bewirken.

2-Brom-cumaranon.

1 g Cumaranon¹⁾ wird bei gewöhnlicher Temperatur in Tetrachlorkohlenstoff (etwa 20 ccm) gelöst und zu dieser Lösung unter Eiskühlung auf einmal 1.25 g Brom gefügt. Nach ca. 3 Minuten wird in eine flache Schale gegossen und der Tetrachlorkohlenstoff, ohne zu erwärmen, möglichst rasch verjagt. Den krystallinischen Rückstand wäscht man mehrmals mit Wasser, trocknet dann gut und krystallisiert aus Petroläther um. Stets werden zweierlei Krystalle neben einander erhalten, zur Hauptsache derbe Prismen und in geringerer Menge Nadeln. Diese färben sich bei mehrtägigem Stehen braun, und die beiden Stoffe lassen sich dann leicht mechanisch trennen. Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist schwieriger und verlustreich. In den derben prismatischen Krystallen liegt das Monobrom-cumaranon vor, das zur Reinigung nochmals aus Petroläther umkrystallisiert wird. Die Krystalle der reinen Verbindung dürfen sich auch nach mehrtägigem Stehen an der Luft nicht bräunen. Schmp. 87°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bis auf Benzin und Petroläther, leicht löslich.

¹⁾ Zu unseren früheren Angaben über die Darstellung von Cumaranon (B. 43, 214 [1910]) haben wir zu bemerken, daß bei der Umwandlung des Phenolchloracetats in *o*- und *p*-Oxy-chloracetophenon, die *ortho*-Verbindung meist nur in einer Ausbeute von 35% der Theorie erhalten wird.

0.2668 g Sbst.: 0.2344 g AgBr.

$C_8H_5O_2Br$. Ber. Br 37.54. Gef. Br 37.39.

Das Halogen im Brom-cumaranon ist leicht austauschbar, mit Silbersalzen erfolgt augenblicklich Abscheidung von Bromsilber.

Die neben den Prismen der Monobromverbindung entstehenden Nadeln erwiesen sich als 2.2'-Dibrom-cumaranon, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmp. 142° zeigte. Weshalb die Nadeln sich bei längerem Stehen braun färben, ließ sich nicht ermitteln; der reinen Dibromverbindung kommt diese Eigenschaft nicht zu.

2.2'-Dibrom-cumaranon.

Cumaranon wird in 10 Tln. Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit 2.7 Tln. Brom 3 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels krystallisiert man aus Methylalkohol um. Schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 142° , in Benzol, Eisessig und Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzin.

0.2029 g Sbst.: 0.2605 g AgBr.

$C_8H_4O_2Br_2$. Ber. Br 54.78. Gef. Br 54.64.

Von verdünnter Natronlauge wird die Dibromverbindung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch unter Zersetzung gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit braungelber Farbe auf. Beim schwachen Anwärmen der Lösung entweicht Bromwasserstoff, es entsteht zuerst Cumarandion später, indem die Lösung nahezu farblos wird, bromhaltige Salicylsäure. Das Cumarandion ist leicht an der Indopheninreaktion zu erkennen, auch läßt sich 2-Oxy-benzoylameisensäure nachweisen, wenn man die Schwefelsäurelösung auf Eis gießt und dann ausäthert.

Erhitzt man die Eisessig- oder Alkohollösung des Dibrom-cumaranons mit *o*-Phenylendiamin, dann tritt rasch Reaktion ein unter Bildung des Cumarophenazins.

2.2'-Dichlor-cumaranon.

Eine Lösung von 1 Tl. Cumaranon in 4 Tln. Eisessig wird kalt mit Chlor gesättigt und 3 Stunden verschlossen stehen gelassen. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Petroläther. Man erhält weiße prismatische Krystalle, die bei 70° schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, ist die Dichlorverbindung leicht löslich.

0.2200 g Sbst.: 0.3090 g AgCl.

$C_8H_4O_3Cl_2$. Ber. Cl 34.95. Gef. Cl 34.73.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Gegen *o*-Phenyldiamin verhält sich Dichlor-cumaronon, wie die Dibromverbindung, es entsteht Cumarophenazin, die Reaktion tritt aber langsamer ein.

**20. R. Stoermer: Berichtigung zu meiner Arbeit:
Über das Analogon des Isatins in der Cumaron-Reihe,
das Cumarandion¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 6. Januar 1912.)

Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung der HHrn. Fries und Pfaffendorf, die mir der erstere freundlichst zugesandt hat, sehe ich mich veranlaßt, schon jetzt einen Irrtum zu berichtigen, der mir und meinem damaligen Mitarbeiter H. Mielck unterlaufen ist. Mielck erhielt bei der Oxydation des damals noch als Leukoverbindung angesprochenen Oxindigos mittels Chromsäure eine Substanz vom Schmp. 178°, die ihren Eigenschaften und ihrer Analyse nach für das Hydrat des Oxybenzoyl-ameisensäurelactons gehalten werden mußte, wengleich der hohe Schmelzpunkt für ein solches Hydrat auffällig war²⁾. Weitere Untersuchungen des nur sehr mühsam zugänglichen Körpers mit Hrn. C. Brachmann³⁾ haben nun ergeben, daß die damals erhaltene Substanz stickstoffhaltig ist und sich schon vor der Behandlung mit Chromsäure aus dem *aci*-Nitrocumaronon bildet. Dadurch wurde natürlich die Annahme, es liege ein Hydrat des Cumarandions vor, hinfällig, und eine Reihe sehr sorgfältiger Analysen ergaben nun dafür mit Annäherung die Formel $C_{10}H_7O_4N$.

0.1044 g Sbst.: 0.2270 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.1220 g Sbst.: 0.2642 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.1875 g Sbst.: 0.4075 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 5.8 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1034 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 756 mm)⁴⁾.

¹⁾ B. 42, 199 [1009].

²⁾ Auch Hr. Fries wies brieflich darauf hin.

³⁾ Dissertation, Rostock 1911: Über die Umwandlungen des *aci*-Nitrocumaronons usw., S. 69 ff.

⁴⁾ Mielck fand C = 57.97, H = 3.52, Zahlen, die von den für $C_{10}H_7O_4N$ berechneten nicht allzuweit abweichen; für das Lactonhydrat war berechnet C = 57.83, H = 3.61.