

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*-Phenylendiamin 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.

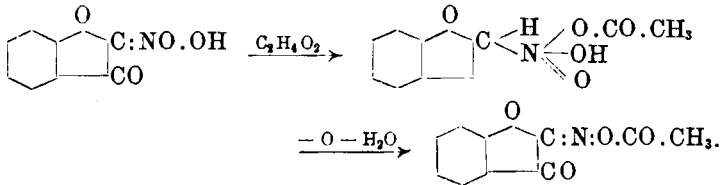
³⁾ Dissertation, Rostock 1911: Über die Umwandlungen des *aci*-Nitrocumaronons usw., S. 69 ff.

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.

$C_{10}H_7O_4N$. Ber. C 58.53, H 3.4, N 6.83.
 Gef. » 59.30, 59.06, 59.27, » 3.85, 3.80, 3.73, » 6.74, 6.83.

Auf eine solche Formel paßt der Acetylcumaronoxim, und in der Tat zeigte sich diese Verbindung, die schon von meinem Schüler Halberkann¹⁾ dargestellt war, völlig mit der neuen identisch. Der Schmelzpunkt lag nach Halberkann bei 177°, während Brachmann 178° fand; eine Mischprobe beider gab keine Depression, und auch sonst stimmten Eigenschaften, wie Krystallform, Gasentwicklung beim Schmelzen usw. durchaus überein.

Eine Erklärung für diese seltsame Bildungsweise bietet sich in dem Umstand, daß das freie *aci*-Nitro-cumaron, wie Hr. Brachmann fand, in gewissen Lösungsmitteln eine Selbstzersetzung erleidet, unter deren Produkten sich auch das Oximido-cumaron befindet, das seine Bildung offenbar der reduzierenden Wirkung abgespaltener salpetriger Säure verdankt. Da nun die Bildung des Acetyl-oximido-cumaronoxims stets schon bei der Zersetzung des *aci*-Salzes durch Essigsäure vor sich geht, so kann angenommen werden, daß sich diese Säure zunächst an die freie *aci*-Verbindung anlagert und das Anlageprodukt der Reduktion verfällt:



Im übrigen möchte ich auf die demnächst an anderer Stelle erscheinende zusammenfassende Arbeit über das Nitro-cumaron verweisen.

Wirklich verständlich wird durch die Aufklärung der Konstitution des fraglichen Körpers jetzt erst die von Mielck richtig beobachtete Tatsache, daß bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf sein »Lacton« sich das Halberkannsche Cumarandion-dioxim bildet.

Rostock, Januar 1912.

¹⁾ Diss. Rostock 1908, S. 51.