

54. H. Simonis und G. Wenzel: Ueber Tribromocumarin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Von den durch Brom substituirtten Abkömmlingen des Cumarins sind bis jetzt zwei Mono- und Bi-Derivate bekannt — das α - und β -Brom- bezw. Dibrom-Cumarin. Die α -Verbindung des Letzteren erhielt W. H. Perkin aus Cumarin durch Erhitzen mit überschüssigem Brom und Jod in Schwefelkohlenstofflösung im Rohr auf 140⁰). Da nach Beendigung der Reaction noch Brom im Ueberschuss vorhanden war, konnte seine Einwirkung auf Cumarin hiermit als erschöpft angesehen werden. Die weiteren Arbeiten beschränken sich demgemäss nur auf die Untersuchungen dieser Monobrom- und Dibrom-Verbindungen.

Gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von überschüssigem Brom und Wasser auf Furfuran- und Benzofurfuran-Verbindungen haben wir bei Cumarin ein Bromderivat erhalten, welches sich als eine Tribromverbindung erwies.

Mit Rücksicht auf die unserem Untersuchungsgegenstände nahekommenden Arbeiten von v. Pechmann²⁾ theilen wir die bis jetzt erhaltenen Resultate unserer noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche über diese Verbindung hier mit.

Erhitzt man Cumarin oder auch Cumarilsäure (Cumaron- α -carbon-säure) nach Art der Ueberführung des Furfurols in Mucobromsäure³⁾ in wässriger Suspension mit überschüssigem Brom so wird der Cumalinkern gesprengt und es resultirt grösstentheils Bromanil, neben Oxalsäure und gebromter Salicylsäure.

Bei kürzerer Einwirkung und Anwendung von etwa 3 Gewichtstheilen Brom auf Cumarin im offenen Kolben ohne Rückfluss oder dauernden Bromzusatz erhielten wir eine aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 196⁰, die sich durch die Analysen als dreifach gebromtes Cumarin erwies.

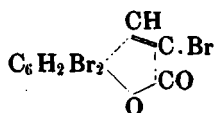
Einen Weg zur Aufklärung der Vertheilung der 3 Bromatome in den beiden Kernen gab die Ueberführung in die entsprechende Cumarilsäure durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Hierbei erhielten wir silberglänzende Blättchen, die sich als das Kaliumsalz einer Dibromcumarilsäure erwiesen. Das Entstehen dieser Säure lässt erkennen, dass zwei Bromatome im Benzolkern und das dritte

¹⁾ Ann. d. Chem. 157, 117.

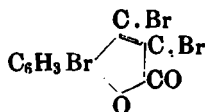
²⁾ Diese Berichte 32, 3681 u. a.

³⁾ H. Simonis, diese Berichte 32, 2084.

in α -Stellung im Cumalinkern stehen, mithin das Tribromcumarin die Constitution

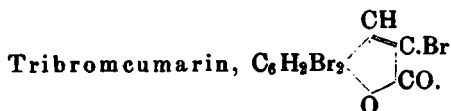


besitzt. Die Zusammensetzung als Monobromcumarindibromid ist ausgeschlossen, sowohl in Folge des Analysenbefundes, als auch wegen der grossen Beständigkeit der Verbindung (sie siedet unzersetzt) gegenüber dem leicht zersetzlichen Cumarindibromid, und da ferner Letzteres mit alkoholischem Kali bromfreie Cumarilsäure liefert. Bei der Stellung



könnte zwar eine (β)-Dibromcumarilsäure erhalten werden, jedoch ist eine solche Atomgruppierung nach den bisherigen Ergebnissen sehr unwahrscheinlich.

Die Aufklärung der Stellung der beiden Bromatome im Kern muss noch Aufgabe eines näheren Studiums (durch Abbau) sein. Wahrscheinlich liegt, wie bei Bromirung der Salicylsäure, eine 1.3.5-Verbindung vor.



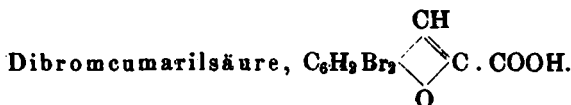
5 g Cumarin werden mit 2.5 g Jod, 18 g Brom und 20 ccm Wasser 4 Stunden im Rohre auf 170° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus. Dieselben werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit wenig Alkohol ausgekocht. Die niedrigeren Bromverbindungen gehen dadurch in Lösung. Der Rückstand wird aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und zeigt dann den Schmp. 196° . Ausbente 8 g = 60 pCt. der Theorie.

0.2021 g Sbst.: 0.2089 g CO_2 0.0180 g H_2O . — 0.2042 g Sbst.: 0.3011 g Ag Br.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_3$. Ber. C 28.20, H 0.78, Br 62.62.

Gef. » 28.19, » 0.98, » 62.76.

Das Tribromcumarin krystallisirt in langen Nadeln. Im Gegensatz zu den übrigen bekannten Bromderivaten des Cumarins ist es in Alkohol sehr schwer löslich. Es löst sich in Benzol, Ligroin und Aether, nicht in Wasser und kaltem Alkali. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Dibromcumarilsäure. Letztere Säure lässt sich einfacher mit gewöhnlicher (wässriger) Kalilauge darstellen, wie folgt:



Kocht man Tribromcumarin kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, der mit viel siedendem Wasser in Lösung geht und beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausfällt. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt (silberglänzende Schuppen) und zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung als dibromcumarilsaures Kalium + 1 Mol. Krystallwasser.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.8. Gef. beim Trockn. auf 120° H_2O 5.03.

Nach dem Trocknen ist die Substanz mattweiss und stark hygroskopisch.

0.2008 g Sbst.: 0.2206 g CO_2 , 0.0164 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 0.2133 g AgBr. — 0.2470 g Sbst.: 0.0603 g K_2SO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. C 30.17, H 0.84, Br 44.69, K 10.89.

Gef. » 29.96, » 0.91, » 44.65, » 10.94.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Leicht löslich in reinem Wasser, fällt das Kaliumsalz auf Zusatz von Alkali wieder aus. Mit Säuren wird die Dibromcumarilsäure freigemacht. Zweckmässig verwendet man Eisessig, da hieraus auf Wasserzusatz die Säure in langen Nadeln krystallisirt. Schmp. 276° .

0.2003 g Sbst.: 0.0262 g H_2O , 0.2488 g CO_2 . — 0.2004 g Sbst.: 0.2358 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_3$. Ber. C 33.75, H 1.25, Br 50.00.

Gef. » 33.89, » 1.45, » 50.07.

Die Dibromcumarilsäure ist in kalten Lösungsmitteln schwer löslich, leicht beim Erwärmen in Alkohol, Benzol u. s. w.

Die Salze krystallisiren mit Krystallwasser, meist in verfilzten Nadeln. Eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak wird durch Alkalien, Baryt-, Silber- und Blei-Lösung weiss gefällt, durch Kupferlösung hellblau, Eisenlösung hellbraun.

Baryumsalz: $\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_6\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, in heissem Wasser löslich.

Ber. H_2O 8.50, Ba 17.68 (für wasserfreies Salz).

Gef. » 8.34, » 17.67.

Natriumsalz: $\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, in reinem Wasser löslich.

Ber. H_2O 5.00, Na 6.72 (für wasserfreies Salz).

Gef. » 4.82, » 6.63.

Kupfersalz: $(\text{C}_9\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$. (Wasserhaltig blau, wasserfrei grün.)

Ber. H_2O 9.3. Gef. H_2O 9.6.

CH

Dibromcumarilsäuremethylester, $C_6H_2Br_2 \cdot C.CO_2CH_3$.

O

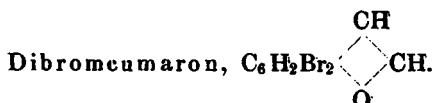
wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure mit Methyljodid im Rohr dargestellt.

5 g entwässertes dibromcumarilsaures Kalium wurden mit 2.5 g Methyljodid und etwa 20 ccm Methylalkohol 4 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser gefällt und aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 151°.

0.1600 g Sbst.: 0.2102 g CO_2 , 0.0295 g H_2O . — 0.2400 g Sbst.: 0.2690 g AgBr.
 $C_{10}H_6Br_2O_2$. Ber. C 35.93, H 1.80, Br 47.90.
 Gef. » 35.83, » 2.05, » 47.70.

Der Ester sublimirt in langen Prismen. Er siedet unzersetzt (über 360°).

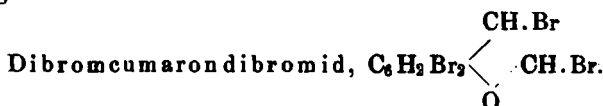
Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Es entsteht noch ein hochschmelzendes Nebenproduct, welches aus der alkoholischen Mutterlauge mit viel Wasser in weissen Nadeln ausfällt und noch nicht näher untersucht wurde.



Während der Ester der Dibromcumarilsäure unzersetzt siedet, spaltet die Säure selbst Kohlensäure ab ¹⁾ und es destillirt ein Dibromcumaron über. Es ist ein wasserklares, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich aus verdünntem Alkohol zu langen, farblosen Nadeln von eigenthümlichem Geruch und dem Schmp. 57.5° umkrystallisiren lässt.

0.2092 g Sbst.: 0.2675 g CO_2 , 0.0333 g H_2O . — 0.1991 g Sbst.: 0.2713 g AgBr.
 $C_8H_4Br_2O$. Ber. C 34.78, H 1.45, Br 57.97.
 Gef. » 34.87, » 1.76, » 57.98.

Dibromcumaron ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien. Es zeigt den Siedepunkt 278—280°. Alkoholisches Kali ist in der Siedehitze ohne Einwirkung. Das Dibromcumaron addirt noch ein Molekül Brom unter Bildung von



Molekulare Mengen Dibromcumaron und Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurden zusammengegossen und 24 Stunden stehen

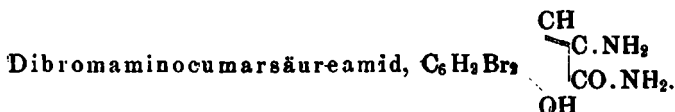
¹⁾ Vergl. Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 169.

gelassen. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die wasserklaren Krystalle zeigen geschlossene prismatische Formen und schmelzen bei 108° .

0.1960 g Sbst.: 0.3374 g Ag Br.

$C_8H_4Br_4O$. Ber. Br 73.38. Gef. Br 73.26.

Dibromcumarondibromid ist löslich in Benzol, Ligrofn, Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird grösstentheils Dibromcumaron regenerirt.



Im Tribromcumarin ist das Bromatom des Cumalinkernes beweglich. So lässt es sich mit Ammoniak durch die Amidogruppe ersetzen, wobei gleichzeitig der Lactonring unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Ammoniak gesprengt wird. Die Einwirkung findet unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak beim Erwärmen auf 70° statt, während in der Kälte das Tribromcumarin unverändert bleibt und bei höherer Temperatur das Amia weiter zur Dibromcumarilsäure verseift wird.

1 g Tribromcumarin wird mit 30 ccm einer absolut alkoholischen Ammoniaklösung (in Kältemischung gesättigt) 3 Stunden auf 70° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich jetzt nichts mehr aus. Erst beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren prismatische Körner aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein sind, bei 184° schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_5Br_2O_2N_2$ zeigen:

0.1810 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0404 g H_2O . — 0.1729 g Sbst.: 12.4 ccm N (23° , 764.1 mm). — 0.1512 g Sbst.: 0.1679 g Ag Br.

$C_9H_5Br_2O_2N_2$. Ber. C 32.14, H 2.38, N 8.33, Br 47.62.

Gef. » 32.37, » 2.48, » 8.17, » 47.26.

Die Verbindung ist in Bromwasserstoffsäure löslich, dagegen unlöslich in Soda. Mit Kali gekocht, entwickelt sie Ammoniak; ebenso beim Erhitzen. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht eine Säure, die in Wasser leicht löslich ist. Ueber diese und weitere Verbindungen hoffen wir in Kurzem berichten zu können, ebenso über entsprechende Versuche in der Umbelliferonreihe.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule, Berlin.