

erwähnte, schwere, schwarzbraune Kupfersuperoxyd. Dass sie, mit den genannten Katalysatoren versetzt, nur äusserst schwachen (bisweilen auch gar keinen) Ozongeruch entwickelte, mag daran liegen, dass die benutzte Lösung nur 0.19 g activen Sauerstoff enthielt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

309. H. Simonis und G. Wenzel: Ueber Tribromcumarin und einige Derivate desselben.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Durch die Ueberführung der gebromten Cumarine in Cumarilsäuren lässt sich mit Sicherheit feststellen, ob der Cumalinkern (α -Verbindungen) oder der Benzolkern (β -Verb.) oder beide substituirt sind; aber die Frage nach einer genauen Stellung der Bromatome in den mannigfachen Halogenverbindungen, wie sie von Perkin ¹⁾ und später von Ebert ²⁾ dargestellt worden sind, ist noch offen geblieben.

Wir haben für das von uns dargestellte Tribromcumarin ³⁾ die Constitution festzustellen gesucht, und dieses ist uns auch auf dem Wege der Synthese gelungen. Die Aufklärung lässt wegen der Beziehungen zu den übrigen Verbindungen auch auf deren Constitution sichere Schlüsse ziehen.

Die in der I. Mittheilung ³⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass im Tribromcumarin eine α -Brom- β -3.5-dibrom-Verbindung vorliege, hat sich bestätigt. Allerdings führt der Abbau nicht zum Ziele: Bei der Kalischmelze tritt erst eine Veränderung bei höherer Temperatur ein und dann unter weitgehender Zersetzung. Bei der Oxydation der Dibromcumarilsäure in Sodalösung mit Permanganat — die zu einer Dibromsalicylsäure führen musste — versagten im Reactionsproduct die für Salicylsäuren charakteristischen Reactionen (mit Eisenchlorid u. s. w.) vollständig.

Die — erfolgreichere — Synthese gründete sich auf Folgendes:

Der Dibromsalicylaldehyd liefert mit Essigsäureanhydrid nach Perkin das β -Dibromcumarin. Dieses musste durch Addition eines Mol. Brom ein Dibromid liefern, welches seinerseits bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine Dibromcumarilsäure giebt.

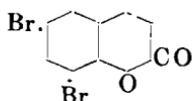
Letztere erwies sich mit der von uns aus Tribromcumarin dargestellten Dibromcumarilsäure identisch.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1870, 93 und 177.

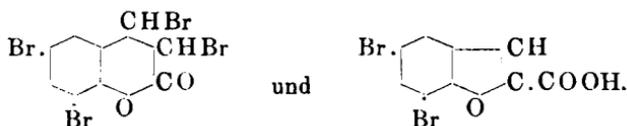
²⁾ Ann. d. Chem. 226, 317.

³⁾ Diese Berichte 33, 421.

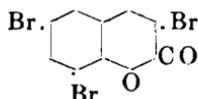
Bekanntlich erhält man nun beim Bromieren des Salicylaldehyds den 3.5-Dibromsalicylaldehyd. Das daraus gewonnene β -Dibromcumarin muss also die Formel



besitzen, das daraus erhaltene Dibromid und die Dibromcumarilsäure die Formeln

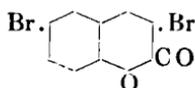


Da dieselbe Verbindung auch aus dem Tribromcumarin erhalten wird, muss diesem die Constitution einer β -Dibromverbindung und zwar

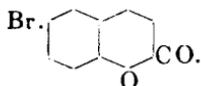


zukommen.

Zweifellos muss also auch das schon von Perkin durch Bromieren des Cumarins dargestellte α -Dibromcumarin die Formel einer $\alpha\beta$ - und zwar 1.5-Verbindung



besitzen, und das β -Monobromcumarin die Formel

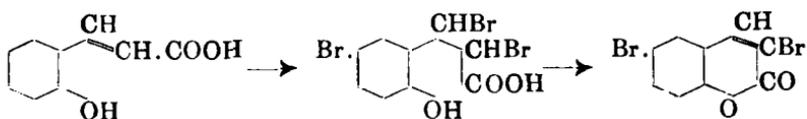


Mithin dürfte die Constitution aller bekannten Bromderivate des Cumarins aufgeklärt sein.

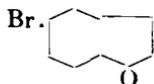
Das β -Dibromcumarin konnten wir aus *o*-Cumarsäure und Brom (1 Mol.) nach den Angaben von Ebert¹⁾ nicht erhalten. Statt dessen erhielten wir mit etwas mehr Brom dicke, prismatische Körner vom Schmp. 180°, die sich als das von Perkin erhaltene α -Dibromcumarin erwiesen. Der Vorgang ist auch leichter erklärlich. Es findet neben der Substitution im Benzolkern Addition in der Seitenkette statt; in Folge der freien Beweglichkeit der Carboxylgruppe schliesst sich unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 352.

Wasseraustritt der Cumarinring, und ein Mol. Bromwasserstoff wird noch abgespalten:



Die Identität beider Verbindungen bewies das Studium ihrer Derivate: Beide liefern beim Verseifen mit alkoholischem Kali dieselbe Monobromcumarilsäure (Schmp. 252°). Aus dieser erhielten wir bei der Destillation ein Monobromcumaron vom Schmp. 8°, das also die Formel



besitzen muss.

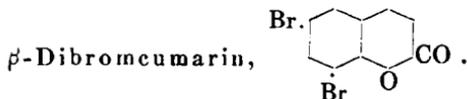
Dasselbe vermag noch ein Molekül Brom aufzunehmen unter Bildung eines Monobromcumarondibromids, welches seinerseits mit Natriumalkoholat unter Bromwasserstoffabspaltung ein α -Dibromcumaron liefert:



Das entsprechende Tribromcumaron erhielten wir aus dem von uns beschriebenen β -Dibromcumarondibromid,



Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch eine prächtige Kristallisationsfähigkeit aus. Die Substitutionsprodukte bilden meist lange, seidenglänzende Nadeln, die Additionsprodukte wasserklare, dicke Prismen.



Die Darstellung dieser Verbindung bot einige Schwierigkeiten, da die Angaben Perkin's im Journal of the chem. Soc. (9, 37) ohne jede zahlenmäßige Belege sind.

Der nach der Tiemann-Reimer'schen Synthese dargestellte und über die Bisulfitverbindung gereinigte Salicylaldehyd wurde in wässriger Suspension (Eiskühlung) mit der für 2 Br₂ erforderlichen

Menge Brom versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Dibromsalicylaldehyd in hellgelben Flocken ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Zur Darstellung der Natriumverbindung wurde er in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Natriumalkoholat zugegeben, worauf das Natriumsalz in dunkelgelben Körnern krystallisirte, die an feuchter Luft sich schwärzen. Ein grosser Theil des Aldehyds bleibt jedoch in Lösung und kann durch Ausfällen mit Mineralsäure wiedergewonnen werden. Beim Zusammenbringen der Natriumverbindung mit Acetanhydrid trat unter Erhitzung Entfärben ein. Nach kurzem Kochen wurde die Masse in Wasser gegossen und mit Alkohol gereinigt. Die sich hierbei ausscheidenden farblosen Prismen vom Schmp. 103° waren allerdings nicht das gesuchte Dibromcumarin, sondern — in Analogie der von Perkin¹⁾ beschriebenen bromfreien Verbindung —

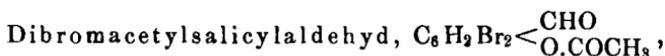
Triacetyldibromsalicylaldehyd,



0.1981 g Subst.: 0.1749 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$. Ber. Br 37.73. Gef. Br 37.57.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich daraus Essigsäure ab und es krystallisiren lange Nadeln vom Schmp. 90° aus, vermuthlich



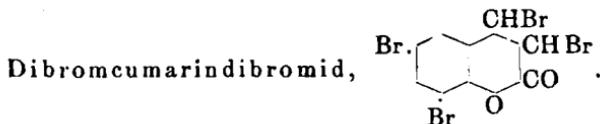
die auch direct durch Einwirkung von weniger Acetanhydrid auf das Natriumsalz erhalten wurden¹⁾. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen wurde vorläufig verschoben.

Wir versuchten nunmehr die Darstellung des β -Dibromcumarins mittels freiem Dibromsalicylaldehyd, Natriumacetat und Acetanhydrid. Nach zahlreichen Versuchen, die theilweise wiederum zu neuen Verbindungen führten, gelangten wir auf folgendem Wege zum Ziel: 20 g Dibromsalicylaldehyd wurden mit 25 g entwässertem Natriumacetat innig vermischt und nach Zusatz von 20 g Essigsäureanhydrid 2—2½ Stunden auf einem Sandbad unter Rückfluss und öfterem Schütteln gekocht. Die noch heisse, flüssige Masse wird alsdann in kaltes Wasser gegossen und das erstarrte Product nach dem Waschen mit heissem Wasser in mässig concentrirter, warmer Natronlauge gelöst. Auf Zusatz von Säuren fallen hellgelbe Flocken aus, die beim Schütteln mit Sodalösung einen geringen Theil an dieselbe abgeben — die als Nebenproduct entstandene Dibromacetylcumarsäure —

¹⁾ Vergl. Beilstein, Handbuch III, 67.

und sich aus Alkohol zu langen, fast farblosen Nadeln — Dibromcumarin — vom Schmp. 177° nmkrystallisiren lassen.

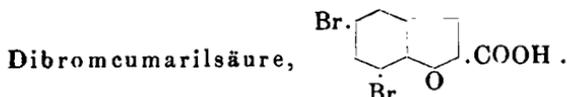
$C_9H_4Br_2O_2$. Ber. Br 52.63. Gef. Br 52.10, 52.60.



Molekulare Mengen von Dibromcumarin und Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurden gemischt und bis zur Entfärbung stehen gelassen. Die Addition erfolgt nur sehr langsam — 4 g brauchten 6 Wochen. Es scheiden sich grosse, wasserklare, rhombische Prismen aus, welche in absolutem Alkohol schwer löslich sind und aus diesem in prismatischen Nadeln vom Schmp. 162° krystallisiren.

0.2052 g Sbst.: 0.3325 g AgBr.

$C_9H_4Br_4O_2$. Ber. Br 68.95. Gef. Br 68.95.



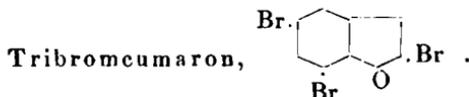
Verseift man das Dibromid mit alkoholischem Kali, so scheidet sich dibromcumarilsaures Kalium in glänzenden Blättchen ab.

$C_9H_3Br_2O_3K + H_2O$. Ber H_2O 4.8. Gef. H_2O 4.8 durch Trocknen bei 120°.

0.1264 g Sbst.: 0.1336 g AgBr.

$C_9H_3Br_2O_3K$. Ber. Br 44.70. Gef. Br 44.98.

Dasselbe liefert beim Behandeln mit Eisessig die schon von uns aus Tribromcumarin erhaltene Dibromcumarilsäure, Schmp. 276°, die in charakteristischen, wasserklaren, prismatischen Nadeln krystallisiert und beim Destilliren das Dibromcumarin vom Schmp. 57.5° liefert. Letzteres addirt noch 1 Mol. Brom unter Bildung des Dibromcumarondibromids vom Schmp. 108°.



Kocht man Dibromcumarondibromid mit Natriumalkoholat kurze Zeit, so geht das Dibromid in Lösung, und beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallen, welche nach dem Abpressen aus Alkohol in langen, seidenartigen Nadeln vom Schmp. 119° anschliessen.

0.1984 g Sbst.: 0.1954 g CO_2 , 0.0185 g H_2O . — 0.2174 g Sbst.: 0.3448 g AgBr.

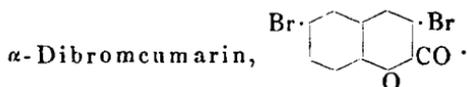
$C_9H_3Br_3O$. Ber. C 27.04, H 0.84, Br 67.60.

Gef. » 26.86, » 1.03, » 67.49.

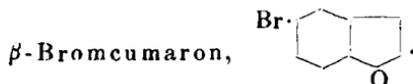
Die Ausbeute ist, wie bei allen diesen Vorgängen, nahezu quantitativ.

Das Tribromcumaron ist in den meisten Solventien — ausser Wasser — löslich.

Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° im Rohr mit alkoholischem Ammoniak blieb es unverändert.



Diese von Perkin aus Cumarin durch Erhitzen mit Brom im Rohre erhaltene Verbindung erhielten wir aus *o*-Cumarsäure, indem wir dieselbe in Schwefelkohlenstoff lösten und 2 Mol.-Gew. Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff, zufügten. Nach einigem Stehen scheidet sich α -Dibromcumarin in prismatischen Körnern ab, neben Wasser und Bromwasserstoff. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Dibromcumarin mit alkoholischem Kali verseift und das entstehende bromcumarilsäure Kalium mit Eisessig zur Säure umgesetzt.¹

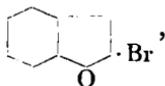


Bromcumarilsäure wurde mit Kalk gemischt und der Destillation unterworfen. Es geht ein farbloses Oel über von charakteristischem Cumarongeruch, das im Kältegemisch erstarrt und bei 8° schmilzt.

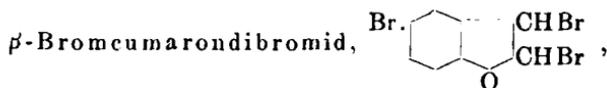
0.2554 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 0.1740 g Ag Br.

C₈H₅BrO. Ber. C 48.73, H 2.54, Br 40.61.
Gef. » 48.88, » 2.75, » 40.55.

Das von Ebert aus Cumarondibromid dargestellte isomere α -Bromcumaron,



zeigt den Schmp. 39°. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren sind die gleichen.



wurde erhalten durch Addition eines Moleküls Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 95°.

0.2625 g Sbst.: 0.4150 g AgBr.

$C_8H_5Br_3O$. Ber. Br 67.23. Gef. Br 67.28.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.



Wird β -Bromcumarondibromid einige Minuten mit Natriumalkoholatlösung gekocht, so scheiden sich beim Erkalten auf Wasserzusatz lange Nadeln aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 78.5° schmelzen.

0.2302 g Sbst.: 0.3136 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O$. Ber. Br 57.97. Gef. Br 57.97.

Die Verbindung ist in den meisten Solventien, ausser Wasser, Säuren und Alkalien, löslich. Von dem von uns dargestellten isomeren $\beta\beta$ -Dibromcumaron vom Schmp. 57.5° unterscheidet es sich dadurch, dass es sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

310. Emil Fischer und Adolf Windaus:

Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

In der ersten Mittbeilung¹⁾ haben wir für die 6 Xylidine den Nachweis geführt, dass die Bildung quaternärer Ammoniumjodide bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl nur dann ausbleibt, wenn beide der Aminogruppe benachbarte Stellungen durch Methyl ersetzt sind. Da die gleichen Erscheinungen sich bei dem Mesidin und dem pentamethylirten Amidobenzol zeigten, so lag die Vermuthung nahe, dass es sich um eine allgemeinere Regel handle. Trifft dies wirklich zu, so würde man in der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen ein neues diagnostisches Hilfsmittel für die Stellung der Aminogruppe in aromatischen Basen besitzen, welches leicht anzuwenden ist und deshalb öfters gute Dienste leisten könnte.

In einem Falle haben wir schon davon Gebrauch gemacht, indem wir für das von Hofmann beschriebene tetramethylirte Amidobenzol

¹⁾ Diese Berichte 33, 345.