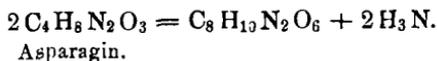


eine intensiv fluorescirende Lösung ergibt. Die Analyse führt zur Formel $C_4H_5NO_3$; aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung würde sich aber die doppelte Formel ergeben. Das Product hat eine saure Function und würde aus Asparagin einfach durch Elimination von Ammoniak entstehen:



Unsere Untersuchungen werden nach beendigter Arbeit ausführlich in der Gazzetta chimica Italiana erscheinen.

Rom. Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität.

372. H. Simonis und G. Wenzel:

Ueber die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben.

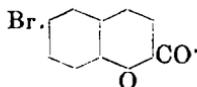
(III. (Schluss-) Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ haben wir die Constitution des Tribromcumarins durch die Synthese der aus demselben entstehenden Dibromcumarilsäure festgelegt. Es ist uns nunmehr auch gelungen, das Tribromcumarin selbst auf dem Wege der Synthese zu erhalten, indem wir das Dibromid des aus Dibromsalicylaldehyd und Acetanhydrid erhaltenen 3,5-Dibromcumarins²⁾ mit kalter, alkoholischer Kalilauge behandelten³⁾: Die Letztere wird in eine kalte, absolut alkoholische Lösung des Dibromids tropfenweise unter Umrühren eingetragen, bis das Reaktionsgemisch anfängt, alkalisch zu bleiben. (Ein Ueberschuss löst das Tribromcumarin als tribromcumarinsaures Kalium auf.) Es scheiden sich dann sogleich (neben Bromkalium) farblose, kleine Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt des Tribromcumarins (196°)⁴⁾ zeigen.

Ber. Br 62.62. Gef. Br 62.69.

Auf dieselbe Weise erhält man das α -Dibromcumarin aus dem Dibromid des β -Monobromcumarins. Das Letztere wurde erhalten aus dem 5-Bromsalicylaldehyd, besitzt demgemäss die Constitution



¹⁾ Diese Berichte 33, 1961.

²⁾ Vergl. untenstehende Tabelle I.

³⁾ Vergl. Perkin, Z. 1871, 178.

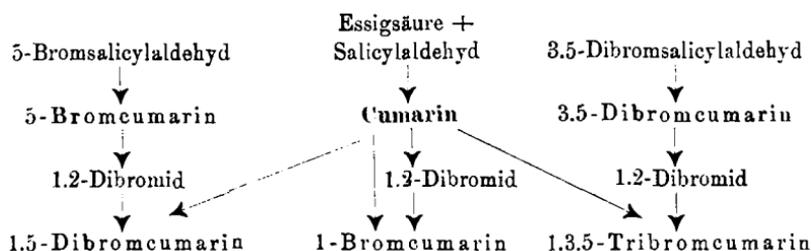
⁴⁾ Diese Berichte 33, 422.

Das α -Dibromcumarin z. B. wäre demgemäss als 1.5-Dibromcumarin zu bezeichnen.

Die Bromverbindungen des Cumarins stehen dann mit diesem und zu einander in folgenden Beziehungen:

Tabelle 1.

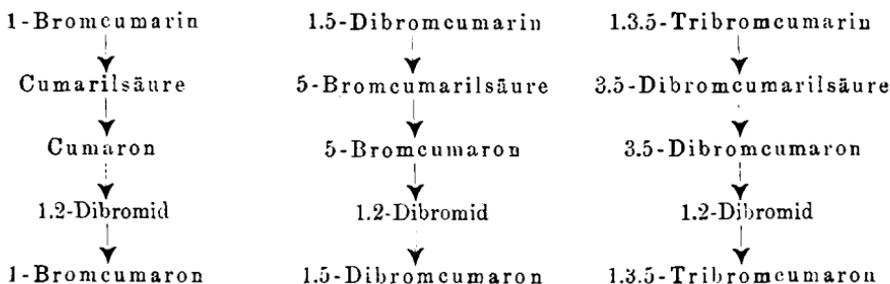
Genetischer Zusammenhang des Cumarins und seiner Bromderivate.



Die Tabelle lässt sich hinsichtlich der zugehörigen Cumarilsäuren und Cumarone bei Anwendung des gleichen Schemas für dieselben in folgender Weise fortsetzen:

Tabelle 2.

Genetischer Zusammenhang der (gebromten) Cumarilsäuren und Cumarone mit den Cumarinen.



Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.