

mittels  $\beta$ -Naphthol einen gelben Farbstoff her. Die Bildung des Farbstoffes zeigt jedenfalls die Anwesenheit der Amidogruppe am aromatischen Kern.

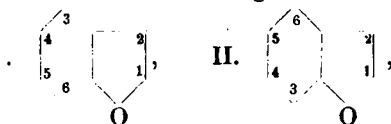
Destillation des Isoalantolactons mit Zinkstaub. In der Vorlage war der Geruch nach Naphthalin deutlich zu erkennen. Die Menge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe war jedoch so gering, dass ich über deren Zusammensetzung noch keine bestimmten Mittheilungen machen kann. Es gelang nicht, das Isoalantolacton in das Alantolacton überzuführen.

Durch die vorliegende Untersuchung ist das Isoalantolacton unserer Erkenntniss in derselben Weise nahe gerückt, wie das Alantolacton durch die Arbeit von Bredt und Posth. Beide Körper sind offenbar nahe Verwandte, und zwar sind sie, da verschiedene Versuche zur Umwandlung des Isoalantolactons in das Alantolacton fehlgegangen sind, als echte Isomere zu bezeichnen.

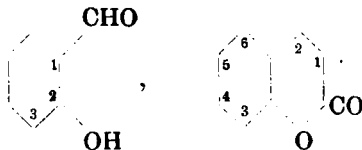
**122. H. Simonis: Notiz über die Bromderivate des Cumarons.**  
(Eingegangen am 12. März 1901.)

Gleichzeitig mit unserer Schlussmittheilung über die Untersuchung der gebromten Cumarine, Cumarilsäuren und Cumarone in diesen »Berichten«<sup>1)</sup> haben Stoermer und seine Mitarbeiter in den »Annalen der Chemie«<sup>2)</sup> ihre sehr eingehenden und umfangreichen Arbeiten über Cumarone veröffentlicht.

Stoermer weist hierbei ebenfalls auf die Nothwendigkeit hin, die Stellung der Substituenten im Cumaron durch Ziffern (an Stelle der alten Bezeichnungen  $\alpha\beta mp$ ) festzulegen und zwar im Sinne des Schema I. Ich habe das Schema II angenommen:



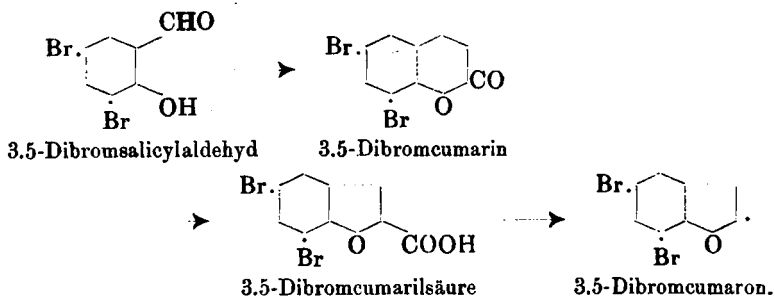
wegen des unmittelbaren Zusammenhanges der Cumarone mit dem Cumarin, für welches, ausgehend vom Salicylaldehyd die Nummerung



<sup>1)</sup> Simonis und Wenzel, diese Berichte 33, 2326 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

festgelegt und in die Lehr- und Hand-Bücher übergegangen ist, z. B.<sup>1)</sup>



Nach Stoermer müsste die letzte Verbindung 4,6-Dibromcumaron benannt werden.

Das von Stoermer und Helbig synthetisch erhaltene 4-Bromcumaron<sup>2)</sup> ist also auch identisch mit dem von mir und Wenzel beschriebenen<sup>3)</sup> 5-Bromcumaron, ebenso wie die zugehörigen Cumarilsäuren.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, noch einige Resultate über die gebromten Cumarone mitzutheilen, da ich die Untersuchung derselben hiermit abschliesse.

Ich habe schon vor einiger Zeit gefunden, dass die Bromderivate des Cumarons, welche aus den Dibromiden durch Kochen mit Natriumalkoholatlösung erhalten werden, mit Leichtigkeit noch ein weiteres Bromatom aufnehmen, indem unter Bildung des intermediären 1,2-Dibromids und Bromwasserstoffabspaltung 1,2-Bromverbindungen gebildet werden.



ist mittlerweile schon von Stoermer<sup>4)</sup> beschrieben worden. Ich erhielt es s. Z. ebenfalls aus dem Monobromcumaron Ebert's<sup>5)</sup> durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Das beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel wurde fractionirt und die um 250° übergehende Menge im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und abgepresst. Die Substanz zeigte dann den Schmp. 25–26°.

<sup>1)</sup> Siehe Note 1 auf S. 781.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 312, 323 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1966 [1900].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 312, 314 [1900].

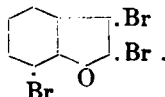
<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 226, 354. — Ist nach Stoermer ein Gemisch von 1- und 2-Bromcumaron. Das ähnlich erhaltene 1,5-Di- und 1,3,5-Tri-Bromcumaron ist jedenfalls einheitlich. Allerdings liegen für die 1-Stellung hier positive Beweise noch nicht vor.

0.1704 g Sbst.: 0.2318 g AgBr.

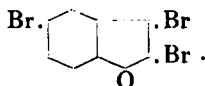
$C_8H_4OBr_2$ . Ber. Br 57.95. Gef. Br 57.89.

Während die Monobromverbindung mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung liefert, erhält man hier erst beim Erwärmen eine schwache Violettärbung.

Das durch weitere Einwirkung von Brom entstehende Tribromcumarone, für welches ich s. Z. den Schmp. 83—85° fand, besitzt nicht, wie Stoermer vermuthet, die Formel 1.2.4 (nach meinem Schema 1.2.5), da es mit dieser unten beschriebenen Verbindung nicht identisch ist. Wahrscheinlich ist es also die 1.2.3-Verbindung:



1.2.5-Tribromcumarone,



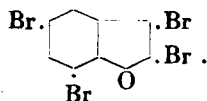
Molekulare Mengen 1.5-Dibromcumarone vom Schmp. 78°<sup>1)</sup> und Brom wurden in Schwefelkohlenstofflösung 14 Tage stehen gelassen, bis die Lösung entfärbt war. Beim Oeffnen des Gefässes entwickelten sich grosse Mengen Bromwasserstoff. Nach dem Abdunsten im Exsiccator hinterblieben strahlenförmige Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 115° zeigten.

0.1624 g Sbst.: 0.2580 g AgBr.

$C_8H_3OBr_3$ . Ber. Br 67.59. Gef. Br 67.60.

Dieses in quantitativer Ausbeute entstehende Tribromcumarone ist im Gegensatz zu dem 1.3.5-Isomeren<sup>2)</sup> in absolutem Alkohol schwer löslich. Es giebt wie dieses mit Schwefelsäure keine Farbreaction.

1.2.3.5-Tetrabromcumarone,



Das 1.3.5-Tribromcumarone<sup>3)</sup> reagirt nur äusserst träge mit Brom. Eine Entfärbung der Lösung der molekularen Mengen trat erst nach mehreren Monaten ein. Der nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibende Rückstand krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmp. 134°.

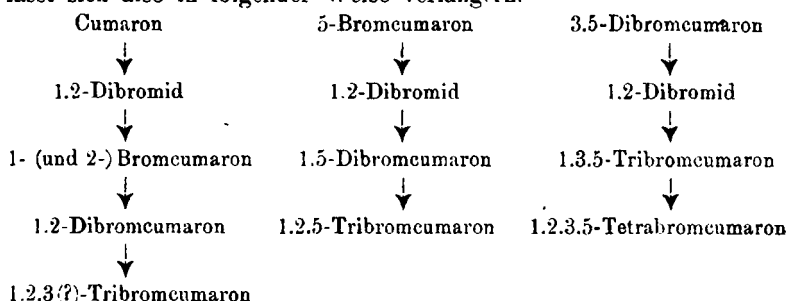
0.2172 g Sbst.: 0.3787 g AgBr.

$C_8H_2OBr_4$ . Ber. Br 73.73. Gef. Br 74.19.

Auch dieses Tetrabromcumarone ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch leicht löslich. Eine charakteristische Färbung mit Schwefelsäure tritt nicht ein.

<sup>1)</sup> Simonis und Wenzel, diese Berichte 33, 1965 und 1967 [1900].

Die in den »Berichten« (33, 2328 [1900]) angeführte Tabelle 2 lässt sich also in folgender Weise verlängern.



Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

### 122. W. Marckwald: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. März 1901.)

In meiner soeben erschienenen Abhandlung: »Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. I.« ist auf S. 481 d. Jahrganges dieser Berichte, Z. 15 v. u. der Satz: »Die Le Bel'sche Annahme würde durch die Formel:  $\frac{dx}{dy} = \frac{c}{c'} \frac{b-y}{a-x}$  ausgedrückt werden«, als unrichtig zu streichen. Der übrige Inhalt der Abhandlung wird dadurch in keiner Weise berührt.