

beide anderen. Wenn die molekularkinetischen Vorgänge einzelne Molekülverbände des Aggregats nur sehr selten oder praktisch gar nicht auf diesen erhöhten Energie-Zustand bringen, so wird auch der Übergang nur sehr selten oder praktisch gar nicht erfolgen. Demnach dürfte ein solcher Ansatz bei allen Berechnungen dann notwendig sein, wenn es sich um die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von Vorgängen handelt, an denen kondensierte Phasen beteiligt sind.

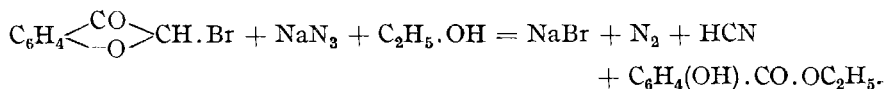
Die Untersuchung wurde durch Mittel ermöglicht, die der „Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft“ und die „Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landesuniversität Jena“ freundlichst zur Verfügung gestellt haben.

### 203. K. Fries und K. Saftien: Über Azido-2-cumaranon-3.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

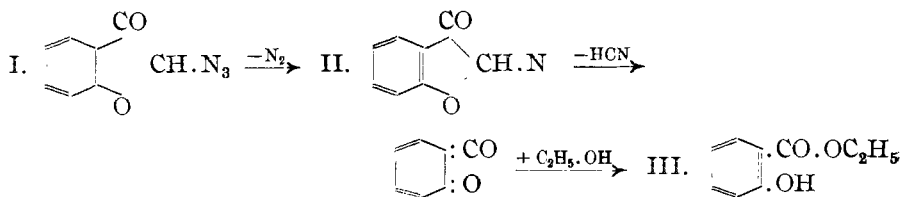
(Eingegangen am 26. April 1926.)

Wird das Brom-2-cumaranon-3<sup>1)</sup> in alkohol. Lösung mit Natriumazid umgesetzt, so entweichen Stickstoff und Blausäure, und in der Lösung befindet sich der Salicylsäure-ester des angewandten Alkohols:



Da Abkömmlinge des Brom-2-cumaranons in der gleichen Weise reagieren und die Umsetzung in allen, bisher untersuchten Fällen ganz glatt verläuft, so wird sie gelegentlich für Konstitutionsbestimmungen gute Dienste leisten können<sup>2)</sup>.

Über den Verlauf der Reaktion sind wir im klaren. Es bildet sich zunächst das Azido-2-cumaranon-3 (I). Vermeidet man einen Überschuß von Natriumazid, so läßt es sich festhalten; aber schon die durch Hydrolyse oder Alkohololyse bedingte geringe Alkalität von übrig gebliebenem Natriumazid oder die von Natriumacetat bewirkte eine Zersetzung des Azides, die bei Gegenwart von Alkohol in der oben angegebenen Weise vor sich geht. Die Abgabe von Stickstoff und Blausäure, die quantitativ erfolgt, muß zu einem Chinon-ketid führen, das nach Art der Chinon-methide sofort Alkohol anlagert, was zur Bildung des Salicylsäure-esters führt:

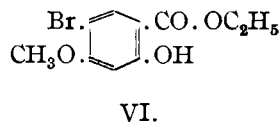
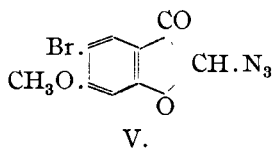
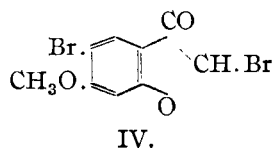


<sup>1)</sup> B. 45, 160 [1912].

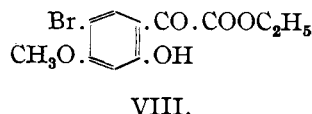
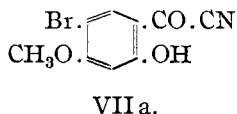
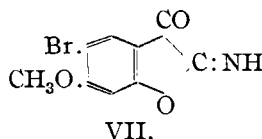
<sup>2)</sup> Wir haben mit Hilfe dieses Abbaues z. B. den Beweis erbracht, daß in dem von uns beschriebenen Brom-methoxy-6-cumaranon (A. 442, 294 [1925]) das Halogen die 5-Stellung einnimmt.

Das Azido-2-cumaranon-3 bildet eine ölige Flüssigkeit, und da es sehr zersetzlich ist, ließ es sich durch Destillation, auch in hohem Vakuum, nicht reinigen.

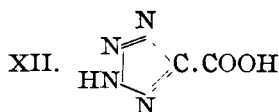
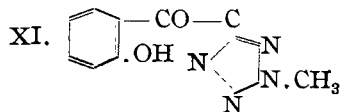
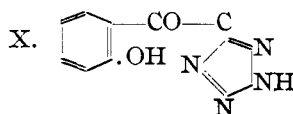
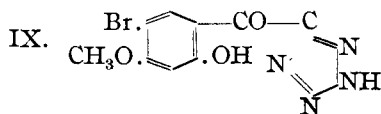
Wir suchten darum nach einem festen Abkömmling des Azido-cumaranons und fanden ihn im Brom-5-methoxy-6-azido-2-cumaranon-3 (V), das aus Dibrom-2.5-methoxy-6-cumaranon-3 (IV) leicht erhältlich und so beständig ist, daß es sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Bei Anwesenheit von Natriumazid oder Natriumacetat tritt aber unter Abspaltung von Stickstoff und Blausäure die gleiche Umsetzung ein, wie bei dem Azido-cumaranon selbst, und man erhält den Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure-ester (VI).



Wäßrige Laugen wandeln das Azid in die dem Ester entsprechende freie Säure um. In ganz anderer Weise wirken Säuren auf das Azid ein. Mit äthylalkoholischer Salzsäure z. B. bildet sich unter Abspaltung von Stickstoff und Ammoniak der [Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoyl]-ameisensäure-ester (VIII). Seine Entstehung ist nur so zu erklären, daß das nach Abspaltung des Stickstoffes verbleibende Gebilde (entsprechend II) sich unter dem Einfluß der Säure in das Imid VII des Methoxy-brom-cumaranions oder das ihm tautomere Nitril (VIIa) umlagert, dessen Übergang in den Ester VIII unter dem Einfluß alkohol. Salzsäure ohne weiteres verständlich ist:



Die Zwischenbildung des Nitrils VIIa macht auch eine Umsetzung verständlich, die das Azid V erleidet, wenn man es in Eisessig-Lösung mit überschüssigem Na-Azid zusammenbringt. Unter Entwicklung von Stickstoff entsteht das [Brom-5'-methoxy-4'-oxy-2'-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5 (IX). Das [Oxy-2'-benzoyl]-tetrazol (X) selbst bildet sich unter gleichen Verhältnissen aus dem Azido-2-cumaranon-3 (I) oder auch unmittelbar aus Brom-2-cumaranon-3, wenn man genügend Natriumazid hinzufügt, indem sich wahrscheinlich Stickstoffwasserstoffsäure an das hypothetische Nitril (entsprechend VIIa) anlagert.



Daß in der aus Azido-cumaranon erhaltenen Verbindung  $C_8H_6O_2N_4$  tatsächlich ein Tetrazol-Derivat vorliegt, folgt aus dem Ergebnis der Oxydation, die zur Tetrazol-carbonsäure-4 (XII) führt. Da sich weiterhin aus dem Silbersalz der fraglichen Verbindung und Methyljodid ein *N*-Methyl-derivat (XI) bildet, in dem sich eine Hydroxylgruppe nachweisen läßt, so kommt nur die Konstitutionsformel X in Betracht.

Wir haben noch geprüft, ob das Oxy-4-[azido-acetyl]-1-benzol, das aus Oxy-4-[chlor-acetyl]-1-benzol und Natriumazid leicht zu erhalten ist, ähnliche Umwandlungen erleidet wie Azido-cumaranon. Das ist nicht der Fall.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Azido-2-brom-5-methoxy-6-cumaranon-3 (V) und Umwandlungsprodukte.

Zu der noch warmen Lösung von 1 g Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3<sup>3)</sup> in 5 ccm Aceton wird  $\frac{1}{5}$  g Natriumazid in 2 ccm Wasser gegeben. Man kocht kurz auf und versetzt dann mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich ein Öl aus, das aber bald fest wird. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man hellgelbe, derbe Blättchen, die bei 120° schmelzen. An der Luft liegen gelassen, bräunen sie sich allmählich, wobei der Schmelzpunkt sinkt. Ausbeute quantitativ. Chloroform, Eisessig, Benzol lösen schon in der Kälte, Alkohol leicht in der Wärme, Benzin und Äther lösen schwer. 0.1158 g Sbst.: 0.0772 g AgBr. —  $C_9H_6O_3N_3Br$  (283.99). Ber. Br 28.15. Gef. Br 28.34.

Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Stickstoff-Entwicklung ein, und es bildet sich die Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure vom Schmp. 250°. Beim Erwärmen des Azides mit Na-Azid oder Natriumacetat in Alkohol bildet sich der Ester dieser Säure, wobei Stickstoff und Blausäure entweichen. Erhitzt man dagegen mit alkohol. Salzsäure, so treten Stickstoff und Ammoniak aus, und es entsteht der

#### Äthylester der [Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoyl]-ameisensäure (VIII).

Zur Gewinnung dieses Esters wird das Azid mit alkohol. Salzsäure (10-proz.) kurz aufgeköcht, wobei heftig Stickstoff entweicht. Dann wird mit viel Wasser gefällt. Durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol erhält man den Ester in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 108°. Der Ester ist in allen Lösungsmitteln außer Benzin leicht löslich. Durch Alkali wird er zur [Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoyl]-ameisensäure verseift.

0.0987 g Sbst.: 0.0616 g AgBr. —  $C_{11}H_{11}O_3Br$  (303.01). Ber. Br 26.38. Gef. Br 26.56.

#### Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure-äthylester (VI).

Die Umwandlung des Azides in diesen Ester gelingt unter den oben genannten Bedingungen. Einfacher ist es, vom Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3 auszugehen und dieses mit einem Überschuß von Natriumazid zu behandeln, wobei natürlich das Azid zwischendurch entsteht.

1 g der Dibromverbindung wird in 5 ccm Alkohol suspendiert und mit einer konz. wäßrigen Lösung von  $\frac{1}{4}$  g Na-Azid versetzt. Es setzt allmählich Stickstoff- und Blausäure-Entwicklung ein. Die Reaktion wird durch kurzes

<sup>3)</sup> A. 442, 295 [1925].

Aufkochen zu Ende geführt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von filzigen Nadeln, die abgesaugt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Weiße Nadelchen vom Schmp. 123°. In allen Lösungsmitteln außer Benzin sehr leicht in der Kälte löslich, nur Alkohol löst in der Kälte etwas schwerer. Ausbeute quantitativ.

0.1286 g Sbst.: 0.0875 g AgBr. —  $C_{10}H_{11}O_4Br$  (275.06). Ber. Br 29.05. Gef. Br 28.99.

Mit alkohol. Alkali läßt sich der Ester leicht zu der später beschriebenen Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure verseifen.

Bestimmung der Blausäure und des Stickstoffs: Eine abgewogene Menge des Bromids wurde in einem Kolben mit überschüssigem Na-Azid in alkoholischer Lösung erhitzt und die entstehende Blausäure in Silbernitrat-Lösung geleitet, das ausgeschiedene Silbercyanid abfiltriert, getrocknet und gewogen.

0.4898 g Sbst.: 0.1883 g AgCN.

Ber. für 1 Mol. HCN auf 1 Mol. Bromid. CN 8.08. Gef. CN 7.47.

Eine abgewogene Menge des Bromids wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit Na-Azid in alkoholischer Lösung zersetzt und der entstehende Stickstoff über Kalilauge aufgefangen (Apparatur wie bei der Wertbestimmung des Zinkstaubs).

0.2995 g Sbst.: 20.04 ccm N (16°, 764 mm).

Ber. für 1 Mol. N auf 1 Mol. Bromid N 8.70. Gef. N 7.94.

Acetylverbindung. Mit Acetanhydrid und Na-Acetat dargestellt. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 63°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1308 g Sbst.: 0.0768 g AgBr. —  $C_{12}H_{13}O_5Br$  (317.08). Ber. Br 25.20. Gef. Br 24.99.

Der Methylester der Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure wird mittels Methylalkohols analog wie der Äthylester gewonnen. Dicke, gelbliche Nadeln vom Schmp. 145°. Das Verhalten ist genau dasselbe wie das des Äthylesters.

0.1934 g Sbst.: 0.1400 g AgBr. —  $C_9H_9O_4Br$  (261.04). Ber. Br 30.62. Gef. Br 30.81.

#### Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure.

Aus den Estern durch Verseifung gewonnen. Krystallisiert aus Wasser in feinen, aus verd. Alkohol in etwas derberen, weißen Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (außer Benzin, Benzol und Wasser) leicht löslich sind. Die Säure färbt sich bei 245° braun und zersetzt sich bei 250°. Mit Ferrichlorid tritt Rotviolett färbung ein.

0.1356 g Sbst.: 0.1023 g AgBr. —  $C_8H_7O_4Br$  (247.02). Ber. Br 32.35. Gef. Br 32.10.

Abbau der Säure zum Brom-4-resorcin: 5 g Oxy-2-methoxy-4-brom-5-benzoesäure oder einer ihrer Ester wird mit 50 ccm gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung 48 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die Lösung wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches noch zur Entfernung des Eisessigs auf dem Wasserbade erhitzt und dann im Vakuum bei 12 mm destilliert wird, wo es bei 150° übergeht. Das erstarrte Produkt schmilzt bei 91° und zeigt auch sonst alle Eigenschaften des bekannten 4-Brom-resorcins.

Damit ist die Stellung des Broms in den vorher beschriebenen Verbindungen und im Ausgangsmaterial, dem Brom-methoxy-6-cumaranon-3, bestimmt (vergl. die Anm. 2).

[Oxy-2'-methoxy-4'-brom-5'-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5 (IX).

1 g Azido-2-brom-5-methoxy-6-cumaranon-3 (V) wird in 5 ccm Eisessig gelöst, 1 g Na-Azid hinzugefügt und danach 1 Min. zum Sieden erhitzt, wobei lebhafte Stickstoff-Entwicklung eintritt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und mit einigen ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei sich das Tetrazol abscheidet. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Chloroform, Benzin und Benzol, leicht löslich. Aus Alkohol erhält man hellgelbe Nadeln, die sich bei 230° braun färben und bei 236° unter Zersetzung schmelzen.

0.0720 g Sbst.: 0.0451 g AgBr. — 0.0485 g Sbst.: 7.80 ccm N (17°, 762 mm).  
 $C_9H_7O_3N_4Br$  (299.06). Ber. Br 26.72, N 18.74. Gef. Br 26.66, N 18.94.

Man erhält diese Verbindung auch in Form ihres Natriumsalzes, wenn man auf das Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3 in Aceton-Lösung einen Überschuß von Na-Azid einwirken läßt.

Monoacetylverbindung: 1 g der vorher beschriebenen Verbindung wird in einer Lösung von 6 ccm Essigsäure-anhydrid in 30 ccm Pyridin eingetragen und das Ganze  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 90° erwärmt. Nun gießt man in einen Überschuß von verd. Schwefelsäure und äthert diese Lösung aus. Nach Verdampfen des Äthers, der vorher tüchtig mit Wasser gewaschen ist, bleibt ein Öl zurück, das bald erstarrt und dann aus wenig Benzol umkrystallisiert wird. Weißgelbe Warzen. Schmp. 214°.

0.1648 g Sbst.: 0.0903 g AgBr. —  $C_{11}H_9O_4N_4Br$  (341.08). Ber. Br 23.43. Gef. Br 23.32.

Die Acetylverbindung wird durch Natronlauge leicht zur Ausgangsverbindung verseift.

## II. Azido-2-cumaranon-3 (I) und Umwandlungsprodukte.

1.06 g ( $\frac{1}{200}$  M) Brom-2-cumaranon-3 wird in 5 ccm Aceton gelöst und mit 0.4 g (etwas über  $\frac{1}{200}$  M) Na-Azid, gelöst in 2 ccm Wasser, versetzt. Unter Umschütteln wird kurz zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Azido-cumaranon als gelbbraunes Öl aus. Es zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 160° explosionsartig. Seine Eigenschaften sind analog denen des Methoxy-5-brom-6-azido-2-cumaranons. So entweichen beim Zusatz von Na-Acetat zu seiner methylalkoholischen Lösung Stickstoff und Blausäure, und es entsteht quantitativ der Methyl ester der Salicylsäure, der durch Siedepunkt und Überführung in die Salicylsäure identifiziert wurde.

Beim Erhitzen mit Na-Azid in Eisessig-Lösung entsteht:

[Oxy-2'-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5 (X).

Dieses wird aus Azido-2-cumaranon-3 oder einfacher aus Brom-2-cumaranon-3 durch Einwirkung von Na-Azid in Eisessig-Lösung in der gleichen Weise gewonnen, wie das oben beschriebene Tetrazol-Derivat. Es wird aus Wasser umkrystallisiert. Schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 172°. Auf dem Platinblech verpuffen sie. Die Verbindung ist in Chloroform und Benzin schwer, in Benzol mittelmäßig, in Eisessig und Alkohol leicht löslich. Alkalien lösen sehr leicht, Lackmuspapier wird gerötet. Mit Silberacetat wird ein schwer lösliches Silbersalz gebildet.

0.1455 g Sbst.: 0.2690 g  $CO_2$ , 0.0444 g  $H_2O$ . — 0.1041 g Sbst.: 26.70 ccm N (19°, 756 mm).

$C_9H_6O_2N_4$  (190.13). Ber. C 50.51, H 3.18, N 29.47. Gef. C 50.43, H 3.41, N 29.82.

Abbau zum Tetrazol: 1 g der Verbindung suspendiert man in 50 ccm Wasser, fügt eine gesättigte wäßrige Lösung von 10 g Kaliumpermanganat hinzu, erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade und filtriert den Braunstein ab.

Das Filtrat wird auf 20 ccm eingedampft und mit einer wäßrigen Lösung von 1.5 g Silbernitrat versetzt. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wird das Silbersalz der Tetrazol-1.2.3.5-carbonsäure-4 (XII) abgesaugt (Ausbeute ca. 1.1 g). Es wird nun in Wasser suspendiert und die berechnete Menge Salzsäure hinzugefügt. Man erwärmt kurz und filtriert das Silberchlorid ab. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und hinterläßt fast reines Tetrazol. Ausbeute 0.2 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig absol. Alkohol kann man es ganz rein erhalten. Es zeigt dann mit aus Blausäure und Stickstoffwasserstoffsäure hergestelltem Tetrazol gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt.

Daß in dem Silbersalz wirklich das Salz der Tetrazol-1.2.3.5-carbonsäure-4 vorliegt, hat sich durch Überführung in die bereits bekannte *N*<sup>1</sup>-Äthyl-tetrazol-1.2.3.5-carbonsäure-4 beweisen lassen. Erhitzt man das Silbersalz im Bombenrohr auf 100° mit Jodäthyl, so bleibt nach dem Abfiltrieren des Silberjodids und Abdampfen des überschüssigen Jodäthyls ein Öl zurück, das wohl der Ester der Äthyl-tetrazol-carbonsäure ist, denn beim Verseifen mit Kalilauge erhält man die Äthyl-tetrazol-carbonsäure vom Schmp. 124°. Sie wurde mit synthetisch hergestellter Äthyl-tetrazol-carbonsäure<sup>4)</sup> verglichen.

#### Methyl-1-[oxy-2'-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5 (XI).

3 g ( $\frac{1}{100}$  M) Silbersalz des [Oxy-benzoyl]-tetrazols werden im Bombenrohr mit 5 ccm reinem Benzol und 2.5 g Jodmethyl 2 Std. auf 100° erhitzt. Man filtriert dann das Silberjodid ab und läßt das Benzol zum großen Teil verdunsten. Die sich ausscheidenden gelben Krystalle werden aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 115°, Ausbeute 75% d. Th. In allen Lösungsmitteln außer Benzin leicht löslich. Alkali löst leicht, Säuren fallen wieder aus.

0.1515 g Sbst.: 0.2934 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (204.15). Ber. C 52.92, H 3.95. Gef. C 52.35, H 4.24.

Acetylverbindung: Diese Verbindung entsteht durch Acetylieren mit Na-Acetat und Acetanhydrid aus dem Methyl-1-[oxy-2'-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5. Sie bildet, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 94—95°. In allen Lösungsmitteln außer Benzin schon in der Kälte leicht löslich. Verdünntes wäßriges Alkali verseift schon in der Kälte leicht zur freien Oxyverbindung. Selbst Soda wirkt, wenn auch langsamer, in der gleichen Weise.

3.700 mg Sbst.: 0.750 ccm N (18°, 755 mm). — Ber. N 22.77. Gef. N 23.16.

#### Brom-2-chlor-5-cumaranon-3.

1 g Chlor-5-cumaranon-3<sup>5)</sup> wird in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 4° 1 g Brom hinzugefügt. Man rührt nun, bis die HBr-Entwicklung plötzlich einsetzt, und bläst dann sofort den Tetrachlorkohlenstoff ab. Der Rückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Derbe, gelbliche Krystalle vom Schmp. 112°. Durch Zusatz von Tierkohle kann man sie fast weiß bekommen, doch bräunen sie sich allmählich wieder. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Benzin, schon in der Kälte leicht löslich. Ausbeute 1.2 g.

0.1157 g Sbst.: 0.1547 g AgBr, AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ClBr (247.45). Ber. Br + Cl 46.63. Gef. Br + Cl 46.59.

<sup>4)</sup> G. 41, II 434 [1911].

<sup>5)</sup> A. 405, 370 [1914].

## [2'-Oxy-5'-chlor-benzoyl]-4-tetrazol-1.2.3.5.

Brom-2-chlor-5-cumaranon-3 wird in Eisessig-Lösung mit Na-Azid erhitzt; dabei werden die Bedingungen wie im ersten Beispiel eingehalten. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Wasser in gelben Blättchen. Schmp. 180°. In seinem Verhalten gleicht es ganz der chlorfreien Verbindung.

0.1553 g Sbst.: 0.0989 g AgCl. —  $C_8H_5O_2N_4Cl$  (224.53). Ber. Cl 15.79. Gef. Cl 15.75.

Dimethylderivat: Das [Oxy-chlor-benzoyl]-tetrazol wird in Äther gelöst und mit 2 Mol. ätherischer Diazo-methan-Lösung versetzt. Es tritt schwaches Aufschäumen ein. Nach 12 Stdn. wird abermals die gleiche Menge Diazo-methan hinzugefügt und wieder 12 Stdn. stehen gelassen. Nun wird der Äther mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl ist nicht krystallin zu erhalten. In Alkali ist es unlöslich. Die Ausbeute ist sehr gering. Die Mengen, die wir in Händen hatten, reichten zu einer Reinigung durch fraktionierte Destillation nicht aus. Das Öl wurde darum nach dem Trocknen unmittelbar analysiert. Die Chlor-Bestimmung deutet auf den Eintritt von 2 Methylgruppen.

0.0844 g Sbst.: 0.0448 g AgCl. —  $C_{10}H_9O_2N_4Cl$  (252.62). Ber. Cl 14.04. Gef. Cl 13.13.

Monacetylverbindung: Durch Erhitzen der Tetrazol-Verbindung mit einem Gemisch von Pyridin und Essigsäure-anhydrid. Aufarbeitung wie oben. Krystallisiert aus Benzol in feinen, farblosen Nadeln. Schmp. 124°.

0.0669 g Sbst.: 0.0356 g AgCl. —  $C_{10}H_7O_3N_4Cl$  (266.61). Ber. Cl 13.00. Gef. Cl 13.17.

Wird schon von Sodalaugel gelöst und durch Natronlauge zur Ausgangsverbindung verseift.

## Oxy-4-[azido-acetyl]-1-benzol.

2 g *p*-Oxy-[chlor-acetyl]-benzol werden mit 0.8 g Na-Azid in 7 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand aus warmem Wasser umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 136°, die auf dem Platinblech beim Erhitzen verpuffen. Ausbeute 1 g. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Benzin, leicht löslich. Wasser löst in der Wärme sehr leicht, doch tritt beim Kochen Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung eines schwarzen Teers ein.

0.1027 g Sbst.: 20.80 ccm N (17°, 764 mm).

$C_8H_7O_2N_3$  (177.12). Ber. N 23.73. Gef. N 24.01.

Wäßrige Natronlauge löst unter heftiger Stickstoff- und geringerer Ammoniak-Entwicklung. Durch Säure-Zugabe entsteht beim Neutralisationspunkt eine gelbe, flockige Fällung, die sich beim weiteren Zusatz von Säure zu einem harzigen Klumpen zusammenballt. Auch durch Kochen mit Säuren läßt sich das Azid zersetzen; hierbei treten grünlich gefärbte, harzige Reaktionsprodukte auf.

## Anhang.

Durch den Abbau des Brom-methoxy-6-cumaranons-3 zum Brom-4-resorcin haben wir die Stellung des Broms in dem Cumaranon-Derivat und den beim Abbau entstehenden Zwischenprodukten bestimmt. Daß in dem bei 91° schmelzenden Brom-resorcin wirklich die Brom-4-Verbindung vorlag, war noch zu beweisen.

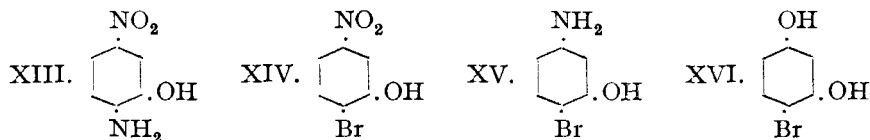
In der Literatur sind zwei Brom-resorcine beschrieben, das eine ist von Zehenter<sup>6)</sup> aus 2.4-Dioxy-benzoesäure durch Einführung eines Bromatoms und Abspaltung von Kohlendioxyd, das andere von Fries und Lindemann<sup>7)</sup> durch Bromierung der Monobenzoylverbindung des Resorcins und

<sup>6)</sup> M. 8, 293 [1881].

<sup>7)</sup> A. 404, 62 [1919].

Verseifung des Reaktionsproduktes erhalten. Zehenter beschreibt das von ihm gewonnene Brom-resorcin als eine bei  $91^{\circ}$  schmelzende Verbindung, während Fries und Lindemann von dem ihrigen angeben, es sei zähflüssig und habe den Sdp.<sub>12</sub>  $155^{\circ}$ . Während Zehenter die Frage, welche Stellung das Bromatom einnimmt, offen läßt, nehmen Fries und Lindemann an, es habe die 4-Stellung besetzt und nicht die 2-Stellung. Der Beweis hierfür fehlt aber.

Wir haben zunächst Brom-4-resorcin ausgehend vom Amino-2-nitro-5-phenol (XIII) auf eine Weise hergestellt, die Zweifel an der Stellung des Halogens ausschließt:



Das so gewonnene Brom-resorcin schmilzt bei  $91^{\circ}$ , auch seine sonstigen Eigenschaften stimmen mit einem nach Zehenter hergestellten Präparat überein. Aber auch Fries und Lindemann hatten die richtige Verbindung in Händen. Sie reinigten das Rohprodukt durch Destillieren im Vakuum. Es zeigte sich nun, daß das feste, reine Brom-4-resorcin den gleichen Siedepunkt hat, wie das aus der Benzoylverbindung gewonnene Präparat. Nach der Destillation verhartet es aber wochenlang im zähflüssigen Zustand. Umgekehrt wird das nach Fries und Lindemann hergestellte Brom-resorcin beim Mischen mit dem krystallisierten Produkt alsbald fest und schmilzt nun bei  $91^{\circ}$ .

#### Brom-2-nitro-5-phenol (XIV).

15.4 g Amino-2-nitro-5-phenol<sup>8)</sup> werden in 25 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 8 ccm Wasser gelöst und bei  $0^{\circ}$  mit 7 g Na-Nitrit in 25 ccm Wasser diazotiert, wobei sich die Diazoverbindung teilweise ausscheidet. Nun fügt man unter Umschütteln eine Lösung von 15 g Cu(I)-Bromid in 50 ccm 48-proz. HBr hinzu. Sobald die sofort einsetzende N-Entwicklung nachgelassen hat, erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten saugt man das abgeschiedene Produkt ab, trocknet es und extrahiert im Soxhlet mit Benzin ( $70-80^{\circ}$ ). Das sich aus dem Benzin ausscheidende gelbliche Brom-nitro-phenol wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in ganz schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten. Ausbeute 12.5 g. Schmp.  $124^{\circ}$ . G. Heller, der die Verbindung auf umständlicherem Wege gewonnen hat<sup>9)</sup>, findet  $118-119^{\circ}$ .

#### Brom-2-amino-5-phenol (XV).

Viel einfacher als nach G. Heller<sup>10)</sup> gewinnt man die Verbindung folgendermaßen: 21.8 g des eben beschriebenen Brom-nitro-phenols werden in 240 ccm konz. Ammoniak und 500 ccm Wasser gelöst und mit einer kalten, konz., wäßrigen Lösung von 160 g Eisenvitriol unter Rühren versetzt. Die Lösung muß hierbei ammoniakalisch bleiben. Der Niederschlag von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wird nach einiger Zeit abgesaugt und mit warmem Wasser

<sup>8)</sup> B. 24, 196 [1891]; A. 400, 326 [1913]; Friedl. 8, 133.

<sup>9)</sup> B. 42, 2195, 2197 [1909].    <sup>10)</sup> a. a. O.



ausgewaschen. Die gesamten Filtrate werden genau neutralisiert, und das Brom-2-amino-5-phenol aus ihnen mittels Äthers herausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die sich bei 155° dunkel färben und bei 150° unt. Zers. schmelzen (G. Heller: 150°). Ausbeute 13 g.

#### Brom-4-resorcin (XVI).

18.8 g des Amino-brom-phenols werden unter Kühlung in 190 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Hierzu fügt man eine Lösung von 7 g Na-Nitrit in 60 ccm konz. Schwefelsäure. Man läßt nun 24 Stdn. stehen, wobei ab und zu umgeschüttelt wird. Jetzt gießt man in 1400 ccm Eiswasser und erhitzt bis zur beginnenden N-Entwicklung (reichlich Siedesteinchen). Wenn diese nachgelassen hat, läßt man noch  $\frac{1}{2}$  Stde. kochen. Die erkaltete Lösung wird zur Entfernung von etwas Teer filtriert und dann ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers unterwirft man das zurückbleibende Öl der Vakuum-Destillation, wobei der größte Teil unter 12 mm Druck bei 150° übergeht. Beim Animpfen mit einem Krystall des nach Zehenter gewonnenen Brom-resorcins erstarrt das Destillat alsbald. Schmp. 91°<sup>11)</sup>. Ausbeute 5.5 g. Für die Darstellung des Brom-4-resorcins eignet sich am besten das Verfahren von Zehenter.

### 204. Géza Zemplén: Abbau der reduzierenden Biosen, I.: Direkte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Vorgetragen in d. Sitzung vom 19. April 1926;

eingegangen am 20. April 1926.)

Bei der Konstitutions-Erforschung der reduzierenden Biosen konnte man bisher nur die Methode des englischen Forschers Irvine und seiner Mitarbeiter benutzen. Das von diesen während vieler Jahre zusammengebrachte, im übrigen sehr wertvolle Tatsachenmaterial über methylierte Biosen und deren Spaltprodukte befähigte uns jedoch nicht, das Problem in befriedigender Art zu lösen, da diesem Konstitutionsbeweis manche Unsicherheiten anhaften.

Erstens kann man nicht wissen, welche Veränderungen, Umlagerungen usw. bei der Methylierung der Zucker stattfinden, weil eine Entmethylierung der gewonnenen Produkte, d. h. die Kontrolle, unmöglich ist. Zweitens ist die wahre Konstitution der gewonnenen Spaltstücke, aus welchen Rückschlüsse auf die Konstitution der Biosen gezogen werden, ebenfalls unsicher. Dies erhellt z. B. daraus, daß für die Cellobiose seit Jahren die Konstitution einer 1-Glykosido-5-glykose (I) angenommen worden ist<sup>1)</sup>, während demselben Zucker in neuester Zeit die Konstitution einer 1-Glykosido-4-glykose (II) zugeschrieben wird<sup>2)</sup>.

<sup>11)</sup> Den genauen Schmelzpunkt zeigt das Brom-resorcin erst nach mehrmaliger Reinigung.

<sup>1)</sup> W. N. Haworth und G. C. Leitch, Soc. **115**, 809 [1919]; Denham, Woodhouse, Soc. **105**, 2357 [1914], **111**, 244 [1917]; J. C. Irvine und Ch. W. Soutar, Soc. **117**, 1489 [1920]; vergl. auch M. Bergmann und H. Schotte, B. **54**, 1568 [1921].

<sup>2)</sup> W. Charlton, W. N. Haworth und St. Peat, Soc. **129**, 89 [1926]; E. L. Hirst, Soc. **129**, 350 [1926].