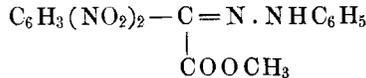


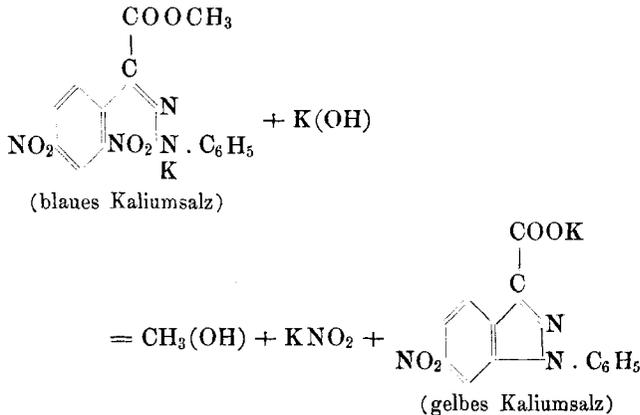
105. H. Strassmann: Notizen zur Kenntniss der  
Indazolderivate.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor einiger Zeit zeigte Victor Meyer<sup>1)</sup>, dass das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf den Dinitrophenyllessigester, die Verbindung:

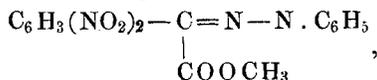


gegen Alkalien ein sehr eigenthümliches Verhalten aufweist. Mit alkoholischem Kali liefert der (orange gefärbte) Körper ein tief blaues Kaliumsalz, welches aber nur eine ephemere Existenz besitzt und sich, selbst in vielhundertfacher Verdünnung, schon nach wenigen Minuten, beim Kochen momentan, in ein gelbes Kaliumsalz verwandelt, welches unter Abspaltung von Methylalkohol und Kaliumnitrit gebildet wird. V. Meyer drückte diesen Vorgang durch die folgende Gleichung aus:



und nannte die als Kaliumsalz entstandene Säure vorläufig Nitrophenylindazolcarbonsäure. Die Constitution einer solchen Säure wird durch die Bildung nahe gelegt, doch bedarf dieselbe noch näherer Begründung; und deswegen unternahm ich auf Veranlassung von Prof. V. Meyer eine erneute Untersuchung der entstandenen, in Betracht kommenden Substanzen.

Ehe ich zu der Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich auf ein höchst merkwürdiges Verhalten, sowohl des Körpers:



<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XXII, 320.

als auch des daraus gebildeten Nitroindazolkörpers hinweisen: diese Nitrokörper lassen sich nämlich auf keine Weise reduciren. Man kann sie mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Eisessig und Zinkstaub und vielen ähnlichen Reductionsmitteln Tage lang kochen, ohne dass irgend welche Veränderung derselben eintritt. Für den Indazolkörper könnte das Verhalten die Annahme nahe legen, dass in demselben eine Nitrogruppe überhaupt nicht vorhanden sei; allein da eine solche Annahme bei der Ausgangssubstanz ausgeschlossen ist, wird man dieselbe für das Indazolderivat zu machen keine Veranlassung haben.

Um die Constitution des Indazolkörpers näher aufzuklären, hatten schon früher Demuth und J. Bevad im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat auf den Methylester der Säure (Schmelzpunkt  $192^{\circ}$ ) untersucht und dabei ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  erhalten. Ich habe das Studium dieser bisher nicht näher untersuchten Substanz aufgenommen und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Man erhitzt den Methylester der Säure (2 g) mit der doppelten Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins und 6 ccm absol. Aethylalkohol 8 Stunden im Rohr auf  $160-180^{\circ}$ , zieht den Rohrinhalt zur Entfernung des Hydroxylamins mit heissem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig so lange um, bis man einheitliche Krystalle — orange Rhomboëder — vom Schmelzpunkt  $158^{\circ}$  erhält. Die eingedampften Mutterlaugen liefern beim wiederholten Kochen mit Alkohol und Thierkohle gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $157^{\circ}$ . Die Rhomboëder gehen, aus Alkohol krystallisirt, in die gelben Nadeln über.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0.2 g Substanz gaben 0.448 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

0.1858 g Substanz gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 762.5 mm Druck.

Es wurden mithin

	Gefunden	Ber. für den Aethylester
C	61.09	61.73 pCt.
H	4.51	4.18 »
N	13.72	13.50 »

Die Zahlen stimmen auf den Aethylester der Säure, der zum Vergleiche aus der Säure und Aethylalkohol durch Einleiten von Salzsäure dargestellt und gleichfalls in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $159^{\circ}$  erhalten wurde. Mithin hatte sich der Methylester beim Erhitzen mit Aethylalkohol und Hydroxylaminchlorhydrat in den Aethylester umgewandelt, was durch Erhitzen mit Alkohol allein nicht erreicht wurde, ebenso wenig mit Alkohol und Salmiak. Eine ähnliche, wie es schien, Contactwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf andere Säureester wurde nicht beobachtet. Wenigstens ergaben Versuche mit

Terephtalsäuremethylester, Aethylalkohol und salzsaurem Hydroxylamin, ebenso mit Oxalsäuremethylester und den genannten Reagentien immer die unveränderten Substanzen. Leicht liessen sich aber alle genannten Methylester in die entsprechenden Aethylester überführen durch Erhitzen mit Aethylalkohol und 1 Tropfen concentrirter Salzsäure, und es hat also das salzsaure Hydroxylamin nur als freie Salzsäure gewirkt.

Ich habe dann die Einwirkung von Salpetersäure auf den Indazolkörper untersucht. Der Methylester der Säure löst sich glatt in rauchender Salpetersäure, die Lösung wird kurze Zeit gekocht und giebt, in viel Wasser gegossen, ein weisses Pulver. Da nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig der Schmelzpunkt bei  $281^{\circ}$  constant blieb, so wurde die in weissen Nadelchen erhaltene Substanz analysirt.

0.2103 g Substanz lieferten 0.3845 g Kohlensäure und 0.0593 g Wasser.

0.2044 g Substanz lieferten 29 ccm feuchten Stickstoff bei  $13^{\circ}$  und 770 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_4(NO_2)$
C	52.11	52.63 pCt.
H	3.13	2.92 »
N	16.97	16.36 »

Der Körper ist also ein Mononitroproduct des Methylesters. Er löst sich in Ammoniak ziemlich schwer, Silbernitrat fällt ein gelbes, flockiges Silbersalz. Die eben beschriebene Substanz lässt sich mit Zink und Salzsäure leicht reduciren, und es zeigt also die neu eingeführte Nitrogruppe ein ganz anderes Verhalten, als die von Anfang an im Molekül vorhandene. Man erhält auf Alkalizusatz einen in grauen Flocken ausfallenden Amidokörper, der in concentrirten Säuren sich löst. Das Chlorhydrat, weisse Blättchen, giebt mit Platinchlorür und etwas Salzsäure einen Niederschlag von gelben, mikrokrySTALLINEN Nadeln; während das Sulfat in weissen, schwer löslichen Spiessen auftritt und das Nitrat ein weisses, krySTALLINES Pulver bildet.

Ebenso beständig, wie gegen Salpetersäure, erwies sich der Indazolkörper auch rauchender Schwefelsäure gegenüber. Der Ester wird von rauchender Schwefelsäure gelöst, die Lösung kurze Zeit erwärmt, mit viel Wasser verdünnt, mit Baryum- und dann mit Natriumcarbonat behandelt, filtrirt und eingedampft. Man erhält so ein Natriumsalz in gelben Nadeln, die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt die Sulfosäure als weisslich gelbes, derbes Pulver liefern. In Alkohol sehr schwer löslich, daraus in feinen Nadeln erhalten. Verkohlt, ohne zu schmelzen.

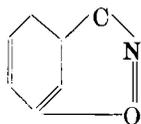
0.2307 g Substanz gaben 0.139 g Baryumsulfat.

Ber. für  $C_{15}H_{11}N_3O_7S$   
S 8.49

Gefunden  
8.27 pCt.

In heissem Wasser ziemlich löslich, in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe. Das Ammonsalz derbe, gelbe Krystalle, das Silbersalz ist weiss.

Da sich also die Derivate der Nitroindazolcarbonsäure gegen Reagentien stärkster Art als zu schwer angreifbar erwiesen, um Spaltungen und dadurch Aufklärung herbei zu führen, so wurde versucht, auf anderem Wege Aufschlüsse zu erlangen. Ich versuchte zu diesem Zwecke, einen einfacheren Ring, etwa von der Formel:



durch Einwirkung von Amylnitrit auf Dinitrophenylessigester und Behandlung des so entstehenden Körpers mit Alkali zu erhalten. Aequivalente Mengen von Dinitrophenylessigester — die Säure selbst erwies sich als nicht reactionsfähig — wurden in bedeutendem Ueberschuss von absolutem Alkohol gelöst, mit Amylnitrit und der berechneten Menge Natriumäthylat, ebenfalls in viel absolutem Alkohol, unter Kühlung langsam versetzt und das Gemisch in der Kälte etwa 20 Stunden lang stehen gelassen. Der Rückstand der dann zur Trockene verdampften Lösung wird mit Aether ausgezogen, in Wasser gelöst und stark concentrirt. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich ein gelbbraunes Pulver aus. Letzteres mehrmals in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, aus Benzol-Nitrobenzol krystallisirt liefert lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte  $155 - 156^{\circ}$ . Die Substanz enthält Krystallbenzol, das beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  fortgeht, wodurch sie in ein weisses Pulver zerfällt.

Die Analysen der so getrockneten Substanz führten zu folgenden Werthen.

I. 0.2042 g Substanz gaben 29 ccm feuchten Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 775 mm Druck.

II. 0.202 g Substanz gaben 30 ccm feuchten Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 755.5 mm Druck.

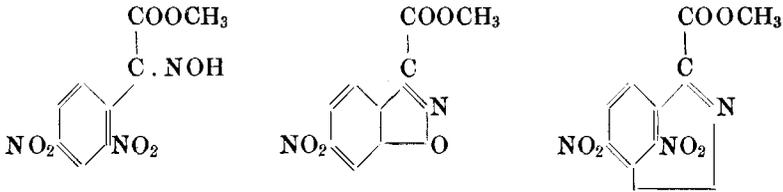
III. 0.1722 g Substanz gaben 0.0488 g Wasser und 0.3152 g Kohlensäure.

Es wurden also gefunden:

C	49.92	—	pCt.
H	3.15	—	»
N	17.42	17.27	»

Die Analysen stimmen weder auf den erwarteten Oximidokörper (Formel folgt), noch auf einen Ring, durch Abspaltung von  $HNO_2$  entstanden, noch auf einen durch Wasseraustritt gebildeten Körper,

auch nicht auf die Annahme einer Verseifung des Säureesters, Körper von folgenden Formeln:



Alle diese Körper haben einen viel geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff.

Der Körper löst sich leicht in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und wird durch verdünnte Mineralsäuren wieder in weissen Blättchen gefällt. —

Ich erlaube mir, diese nicht bis zum Abschlusse gelangten Versuche kurz mitzuthellen, da ich an der Fortsetzung derselben augenblicklich verhindert bin.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

#### 106. R. Nietzki und H. Maeckler: Ueber Resorcin und Orcin-farbstoffe.

(Eingegangen am 10. März.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir, gemeinschaftlich mit Hrn. A. Dietze die Resultate einer Untersuchung der Weselsky'schen Resorcinfarbstoffe mitgetheilt.

Zur Vervollständigung dieser Arbeit haben wir auch die von Weselsky und Benedikt aus den Aethern des Resorcins, sowie die aus Orcin dargestellten Körper in den Kreis unserer Versuche gezogen.

Zunächst muss mit Bezug auf die von uns vorgeschlagene Nomenclatur der Resorcinfarbstoffe bemerkt werden, dass uns damals eine Publikation von Ehrlich<sup>2)</sup> entgangen war, in welcher dieser Chemiker im Einverständniss mit R. Benedikt für das Diazo-resorcin und Diazo-resorufin die Namen Resazoïn und Resorufin vorschlägt. Der Umstand, dass Hr. Ehrlich diese Namen als Titelüberschrift

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3020.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte, Juli 1887.