

Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Eisessig. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnte Ameisensäure. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° C. zu bräunen und ist bei 325° C. ganz schwarz geworden, ohne geschmolzen zu sein.

Für die Analyse wurde das salzsaure Salz verwendet, welches bei 50—60° C. getrocknet worden war.

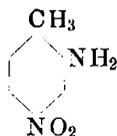
- I. 0.2155 g Substanz gaben 0.379 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.  
 II. 0.1595 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 20° C.  
 III. 0.141 g Substanz gaben 0.0995 g Chlorsilber.

	Gefunden			Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . HCl
	I.	II.	III.	
C	48	—	—	48.4 pCt.
H	3.8	—	—	3.5 »
N	—	14	—	14.1 »
Cl	—	—	17.45	17.9 »

601. Otto N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin:  
 Ueber Abkömmlinge des Indazols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Otto N. Witt.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Collin <sup>1)</sup> vor längerer Zeit gefunden, dass Orthotoluidin bei der Nitrirung in stark saurer Lösung ein neues bei 107° schmelzendes Nitroderivat liefert, welches die Constitution



besitzt. Es wurde damals auch angegeben, dass diese Base durch Diazotirung und durch Kochen der erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser glatt in das zugehörige Nitrokresol vom Schmelzpunkt 106 bis 108° übergehe. Nachdem nun der andere von uns (O. N. W.) im Sommer 1888 beobachtet hatte, dass die letztere Angabe nur bedingt richtig sei, haben wir uns zu einem weiteren Studium dieser Reaction vereinigt.

<sup>1)</sup> E. Nölting und A. Collin, diese Berichte XVII, 2168.

In der That ist die Umwandlung des Nitroorthotoluidins in Nitroorthokresol nur ausnahmsweise eine glatte, nämlich, wenn die Diazoverbindung im Momente ihres Entstehens durch Wasser zersetzt wird. Es ist dies beispielsweise der Fall, wenn man zu einer heissen Lösung der Base in Salzsäure die berechnete Menge Natriumnitrit zuziessen lässt. Arbeitet man dagegen mit den üblichen Cautelen, indem man die mit Eis gekühlte Lösung allmählich diazotirt und alsdann durch langsames Anwärmen zersetzt, so wird regelmässig neben dem gebildeten Nitrokresol in gleicher oder sogar überwiegender Menge ein anderes Product erhalten, welches sich sowohl durch seine Eigenschaften als auch durch seine Zusammensetzung vom Nitrokresol sehr erheblich unterscheidet. Das neue Product enthält erheblich mehr Stickstoff, als dem Nitrokresol zukommt und erklärt damit die Erscheinung, dass beim Aufkochen der wässrigen Lösung des Diazonitrotoluols weit weniger Stickstoff gasförmig entweicht, also dies bei derartigen Reactionen sonst der Fall zu sein pflegt.

Es sei hier gleich erwähnt, dass selbst bei den verschiedensten Abänderungen des Verfahrens stets ein Gemisch zweier Körper in wechselnden Verhältnissen erhalten wird, von denen der eine das bereits bekannte Nitrokresol, der andere aber ein Product ist, welches sich durch die nachfolgende Untersuchung als Nitroderivat des von Emil Fischer entdeckten<sup>1)</sup> Indazols erwies, weshalb wir dasselbe auch von vornherein als Nitroindazol bezeichnen wollen.

#### Nitroindazol, $C_7H_5N_2 \cdot NO_2$ .

Zur Bereitung dieser Substanz verfährt man am besten so, dass man 30 g (1 Mol.) Nitroorthotoluidin in 60 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit 1000 ccm Wasser verdünnt ist, löst, gut abkühlt und mit der Lösung von 14 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser in bekannter Weise diazotirt. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade langsam erwärmt, wobei nur langsam und wenig Stickstoff entweicht. Schliesslich wird zum Sieden erhitzt und die Lösung kochend durch ein nasses Faltenfilter gegossen, auf welchem einige Tröpfchen Theer zurückbleiben.

Die klare blassgelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten, scheidet das Reactionsproduct zuerst flüssig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zum Brei schöner, gelber Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen noch mehr eines weniger schönen Productes gewonnen werden.

Sowohl diese erste Krystallisation, welche meist den Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  besitzt, als auch die niedriger schmelzenden Producte der Mutter-

<sup>1)</sup> Emil Fischer und H. Kuzel, Ann. Chem. Pharm. **221**, 280.

laugen sind nicht rein, sondern bestehen aus Gemischen von Nitroindazol mit Nitroorthokresol, in welchen beide Substanzen in wechselnden Mengen, durchschnittlich aber zu etwa gleichen Theilen vorkommen. Dieses Verhältniss änderte sich nur unwesentlich, als durch verschiedene Arbeitsweise (Einlaufen der diazotirten Flüssigkeit in siedendes Wasser, Zusatz von Metallsalzen, wie Kupfersulfat und Zinksulfat u. dergl.) versucht wurde, die Ausbeute an einem oder dem anderen Producte zu steigern.

Die Trennung beider Substanzen ist recht mühsam; sie gelingt am besten durch methodische Krystallisation aus Wasser, in welchem das Nitrokresol in der Kälte beträchtlich löslicher ist, als das Nitroindazol. Geht man von den bei 125° schmelzenden, direct erhaltenen Krystallen aus, so genügt eine fünfmalige Krystallisation aus Wasser um das Nitroindazol im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Die Anwendung von etwas guter Thierkohle bei den letzten Krystallisationen ist empfehlenswerth, aber nicht nothwendig.

Das Nitroindazol bildet weisse, atlasglänzende, weiche Nadeln, welche scharf bei 181° schmelzen. Es ist in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt flüchtig, in grösseren verkohlt und verpufft es. Die Zusammensetzung  $C_7H_5N_3O_2$  wird durch die nachfolgenden Analysen bewiesen.

Berechnet		Gefunden						
für $C_7H_5N_3O_2$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	84 51.63	51.64	51.48	52.17	52.15	—	—	— pCt.
H	5 3.04	3.28	3.25	4.08	3.89	—	—	»
N	42 25.77	—	—	—	—	25.65	25.57	25.65 »
O	32 19.63	—	—	—	—	—	—	»
	163 100.00							

Die Analysen I und II wurden im offenen, III und IV im geschlossenen Rohr ausgeführt, das Material der Analyse III war aus Xylol, alle anderen aus Wasser krystallisirt.

Das Nitroindazol krystallisirt auch aus Alkohol, Eisessig, Xylol, aus letzterem in besonders schönen flachen Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkalien mit schöner gelbrother Farbe. Das Kaliumsalz ist ziemlich schwer löslich und bildet schöne orangerothe Nadeln, welche durch viel Wasser allmählich zersetzt werden. Das Natriumsalz bildet gelbe Nadeln. Das Silbersalz ist gelb; es wurden in demselben 22.97 bezw. 23.15 pCt. Silber gefunden.

Die Entstehung dieser Salze, in welchen das Metall an Stickstoff gebundenen Wasserstoff vertritt, hat uns lange Zeit verhindert, die wahre Natur des Nitroindazols zu erkennen. Wir haben geglaubt, eine Hydroxylgruppe im Molekül des Körpers annehmen zu müssen (womit aber die Ergebnisse der Analysen sich nicht vereinen lassen)

und sind in dieser Annahme noch bestärkt worden dadurch, dass das Nitroindazol genau wie ein nitrirtes Phenol, mit Leichtigkeit sich ätherificiren lässt.

Methyläther des Nitroindazols,  
 $C_7 H_4 N_2 (C H_3) N O_2$ .

Die Methylierung gelingt leicht mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge sowohl im geschlossenen Rohr bei  $100^0$  als auch im offenen Kolben am Rückflusskühler unter allmählicher Zugabe eines Ueberschusses an Kalilauge. Sie gelingt ebenfalls, wenn man das Nitroindazol bloss mit Jodmethyl im Rohr erhitzt. Dagegen fand völlige Vertheerung statt, als die Methylierung mit Natriummethylsulfat und Kalilauge bei  $200^0$  versucht wurde.

Methylirt man den reinen Körper, so wird sofort reiner Aether erhalten, geht man von dem bei  $125^0$  schmelzenden Rohproduct aus, so wird ein Gemisch zweier Aether erhalten, welches leicht getrennt werden kann, da der Aether des Indazols so gut wie unlöslich, der des Nitrokresols aber sehr leicht löslich in Ligroin ist. Der Methyläther des Nitroindazols wird durch Krystallisation aus Benzol in schönen, abgeplatteten, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $159^0$  erhalten. Die Analyse derselben bestätigte die aus der Bildungsweise gefolgerte Zusammensetzung:

Berechnet für $C_8 H_7 N_3 O_2$			Gefunden			
			I.	II.	III.	
C	96	54.23	54.58	—	—	pCt.
H	7	3.96	4.24	—	—	»
N	42	23.73	—	23.90	23.62	»
O	32	18.08	—	—	—	»
	205	100.00				

Der Aether — diese Bezeichnung wird durch die später erkannte Natur des Körpers kaum gerechtfertigt — ist auch in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. Er ist unlöslich in Wasser. Alkoholische Kalilauge zersetzt ihn beim Kochen unter Bildung eines Azoxyderivates, es sind daher auch zu grosse Ueberschüsse an Kalilauge bei der Methylierung zu vermeiden. Es mag hier beiläufig bemerkt werden, dass der Methyläther des Nitroorthokresols, aus Ligroin umkrystallisirt, weissliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $74^0$  bildet, welche unzer setzt flüchtig sind.

Acetylderivat des Nitroindazols,  
 $C_7 H_4 N_2 (C O C H_3) . N O_2$ .

Dasselbe entsteht leicht beim Erwärmen von Nitroindazol mit überschüssigem Acetanhydrid, Eingiessen in Wasser und Krystallisation des gewaschenen Productes aus Alkohol. Es bildet weisse

glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°, deren Analyse die obige Formel bestätigte.

Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$			Gefunden		
			I.	II.	
C	108	52.68	52.68	—	pCt.
H	7	3.41	3.47	—	»
N	42	20.48	—	20.59	»
O	48	23.41	—	—	»
	205	100.00			

Das Acetylderivat ist unzersetzt flüchtig und sublimirt ebenso wie das Methylderivat, in schimmernden Blättchen. Es ist völlig unlöslich in Wasser, löst sich aber schon in wässrigen Alkalien unter Zersetzung und Rothfärbung; beim Erkalten krystallisirt alsdann das zugehörige Salz des Nitroindazols in rothen Nadeln.

#### Bromirung des Nitroindazols.

Die Lösung des Kaliumsalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und zu dem entstandenen Brei des fein vertheilten Körpers Bromwasser im Ueberschuss hinzugefügt. Das entstandene Product wurde mit Wasser zur Entfernung des nicht Angegriffenen ausgekocht, dann in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein neuer Körper in gelatinösen Flocken aus, welche sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge in kleine, gelbe Prismen verwandeln. Der Bromgehalt wurde nach der von E. Kopp herrührenden Methode durch Glühen mit Eisen bestimmt. Es zeigte sich, dass ein Monobromderivat entstanden war.

Berechnet für $C_7H_4BrN_2 \cdot NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
Br	33.06	33.71	33.81 pCt.

Das Bromderivat liefert mit Natronlauge ein in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz, welches prächtige rothe Nadeln bildet.

In diesem Körper ist das Brom wahrscheinlich nicht in den Benzol-, sondern in den Indazolring eingetreten. Dieses Bromderivat krystallisirt auch aus Alkohol, in welchem es sich in der Hitze leicht löst, in kleinen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 229° gefunden wurde.

#### Oxydation des Nitroindazols.

Die erste Andeutung dafür, dass vermuthlich sich in dem neuen Körper keine intacte Methylgruppe befinde, wurde uns durch das Verhalten desselben bei der Oxydation zu Theil. Er wird selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen; dagegen liefert Chromsäure in Eisessiglösung neben etwas Theer nur Kohlensäure und Stickstoff. Bei längerem Kochen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird der grösste Theil der Substanz ebenfalls allmählich ver-

brannt. Nur geringe Mengen werden in ein gelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver verwandelt, welches noch schwach saure Eigenschaften besitzt und dessen Stickstoffgehalt zu 19.06 pCt. bestimmt wurde. Wäre in dem neuen Product die aus dem Toluidin stammende Methylgruppe noch intact, so hätte diese durch Oxydation doch wohl in die Carboxylgruppe verwandelt werden und eine neue Säure hätte entstehen müssen.

#### Reduction des Nitroindazols.

Durch das Studium der Reductionsproducte ist es uns gelungen, die Natur des neuen Körpers zweifellos festzustellen. Wir erhielten bei der Reduction eine neue Base, welche statt der im Ausgangsmaterial angenommenen zwei Sauerstoffatome eben so viele Wasserstoffatome enthält und daher eine primäre Base, das Amidoderivat einer Grundsubstanz,  $C_7H_5N_2$ , sein muss. Diese Substanz haben wir aus der neuen Base thatsächlich gewinnen können und haben sie als identisch mit E. Fischer's Indazol erkannt, wodurch sich die Constitution aller anderen Derivate zwanglos ergibt. Im Nachfolgenden sind die Versuche beschrieben, welche zu diesem Resultat geführt haben.

Die Reduction wurde zunächst mit Zinnsalz ausgeführt, indem je 5 g Nitroindazol mit je 30 g Zinnsalz und überschüssiger Salzsäure zusammen gebracht wurden. Der Nitrokörper löst sich sofort unter starker Erwärmung, es scheiden sich weisse Nadeln eines neuen Zinndoppelsalzes aus. Entzinnt, liefern dieselben die Lösung eines ausserordentlich leicht löslichen, an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Chlorhydrates. Es ist indessen schwierig, bei Anwendung dieser Methode ein reines und einheitliches Product zu erhalten; wir haben deshalb vorgezogen, die Reduction mittelst Schwefelammonium auszuführen.

Zu diesem Zweck wird der Nitrokörper in Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und nun Schwefelwasserstoff durch die siedende Lösung geleitet, da in der Kälte keine Reduction stattfindet. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung vollständig, der Alkohol wird dann abdestillirt; der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Schwefel abfiltrirt, die Lösung mit Ammoniak gefällt und die als gelber Niederschlag ausfallende Base aus Wasser umkrystallisirt. Da sie in diesem in der Siedehitze leicht, in der Kälte aber sehr wenig löslich ist, so genügen wenige Krystallisationen, um sie völlig rein zu erhalten.

Die Base ist in reinem Zustande weiss; sie scheidet sich aus Wasser bald in klaren Schuppen, bald in Nadeln ab. Wir haben bisher die Bedingungen nicht feststellen können, unter denen die eine oder andere Form entsteht.

Die Schuppen enthalten Krystallisationswasser, sie werden beim Erhitzen trübe und zerfallen zu weissem Staub. Die Nadeln sind

wasserfrei. Die neue Base ist in Alkohol leicht löslich, so lange sie unrein ist; bei zunehmender Reinheit büsst sie stark an Löslichkeit ein. Sie schmilzt bei  $210^{\circ}$  und sublimirt schon vor dem Schmelzen.

Die Analyse der bei  $120-130^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche zur Formel des Amidindazols stimmen

Ber. für $C_7H_7N_3$	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>7</sub> 84 63.16	63.45	—	63.60	—	63.41	— pCt.
H <sub>7</sub> 7 5.27	5.53	—	5.56	—	5.43	— »
N <sub>3</sub> 42 31.57	—	30.92	—	31.96	—	32.07 »
	133 100.00					

In der lufttrocknen schuppenförmigen Base wurde der Wassergehalt bestimmt und zu 11.37 pCt. gefunden, während die Formel  $C_7H_5N_2 \cdot NH_2 + H_2O$  — 11.92 pCt. verlangt.

Die Summe der Zahlen aus I und II beträgt 99.9, die aus III und IV 101.1, aus V und VI 100.91; die Substanz ist also sauerstofffrei. Der Gesamtsauerstoff des Ausgangsmaterials ist in der Nitrogruppe enthalten, die Annahme einer Hydroxylgruppe ist, trotz der Fähigkeit Salze zu bilden, somit nicht mehr statthaft.

Das Amidindazol ist eine starke zweisäurige Base. Suspendirt man sie feingerieben in Wasser und lässt Normalsalzsäure zufließen, so findet völlige Lösung in dem Momente statt, wo die zugesetzte Säure im Verhältniss zur Base zwei Molekülen gleichkommt.

Die Salze des Amidindazols sind sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar. Das Chlorhydrat scheidet sich ab, wenn man eine heisse alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure fällt. Es bildet prachtvolle weisse Nadeln, welche ohne zu schmelzen sich bei  $230^{\circ}$  zersetzen.

Auf die gleiche Weise wie das Chlorhydrat kann mittelst Schwefelsäure das Sulfat erhalten werden.

Aus den Lösungen der Salze fällt Kaliumbichromat das Chromat der neuen Base als gelben Niederschlag.

Das Amidindazol wird ebenso wie seine Salze in nicht ganz reinem Zustande an der Luft nach einiger Zeit roth.

Die Salze des Indazols werden bei Gegenwart eines Ueberschusses von Säure von Natriumnitrit sehr leicht und glatt diazotirt. Führt man den Versuch so aus, dass man eine Nitritlösung von bekanntem Gehalt zufließen lässt, bis bleibende Jodstärkereaction auftritt, so geschieht dies in dem Momente, wo das Verhältniss zwischen Nitrit und angewandter Base ein genau moleculares ist, ein Beweis, dass das Amidindazol trotz seiner Zweisäurigkeit nur eine diazotirbare Amidogruppe enthält. Die Lösung der Diazoverbindung wird stets tiefroth gefärbt.

Oxyindazol  $C_7 H_5 N_2 \cdot OH$ .

Dasselbe entsteht beim Kochen der Lösungen des Diazindazols. Die Stickstoffentwicklung beginnt erst beim Kochen und setzt sich während desselben fort. Man filtrirt von Spuren einer ausgeschiedenen rothen Substanz und entzieht der erkalteten Lösung das Phenol durch vielmaliges Ausschütteln mit Aether. Beim Abdestilliren bleibt es in rothgefärbten schönen Nadeln zurück, welche durch Sublimation gereinigt, schneeweiss erhalten werden. Eine Stickstoffbestimmung ergab die erhoffte Zahl.

Ber. für $C_7 H_5 N_2 \cdot OH$	Gefunden
N 20.89	20.73 pCt.

Das reine Product ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leicht löslich. Es kann daher aus Wasser umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle liegt bei  $215-216^\circ$ . Das Product besitzt einen eigenthümlichen, an Chinon erinnernden Geruch.

Wichtiger als die Herstellung dieses Phenols erschien es uns, aus dem Amidoindazol die Amidogruppe zu eliminiren und so zum

Indazol  $C_7 H_5 N_2$ 

selbst zu gelangen. Wir haben dies sowohl mit Hülfe von Aethylnitrit als auch nach der von Friedländer<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Natriumstannitmethode erreicht.

Arbeitet man mit Aethylnitrit, so darf man die nöthige Schwefelsäure nicht von vornherein zufügen, da das Sulfat des Amidoindazols in absolutem Alkohol unlöslich ist und daher unangegriffen bleibt. Man löst vielmehr die Base in absolutem Alkohol (von welchem erhebliche Mengen erforderlich sind) setzt einen Ueberschuss an reinem Aethylnitrit zu und lässt nun allmählich unter stetem Schütteln concentrirte Schwefelsäure zufließen. Das Gemisch wird längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus Wasser, schliesslich unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt und so in schneeweissen hübschen Krystallen erhalten.

Genau dasselbe Product erhielten wir, als wir eine kalte wässrige Lösung der Diazoverbindung zu einer kalten wässrigen Natriumstannitlösung hinzufliessen liessen. Es entwich Stickstoff, geringe Mengen von Unreinigkeiten schieden sich aus. Die filtrirte Lösung wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen das neue Product als Krystallmasse, welche durch Sublimation gereinigt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 587.

Das nach der ersten Methode bereitete Product schmolz bei 146—147°, das mit Stannit erhaltene bei 145—146°, während Fischer und Kuzel den Schmelzpunkt ihres Productes zu 146.5° angeben.

Die Zusammensetzung des von uns bereiteten Indazols wurde durch eine Stickstoffbestimmung controllirt.

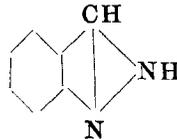
Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
N 23.73	23.42 pCt.

Zur weiteren Controle haben wir aus unserem Product durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit die Nitrosoverbindung bereitet, welche aus Ligroin in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° krystallisirt. Fischer's und Kuzel's Nitrosoindazol schmolz bei 73—74°.

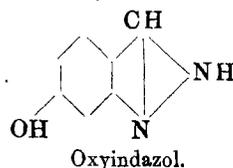
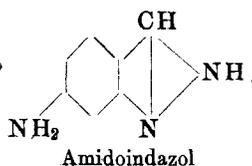
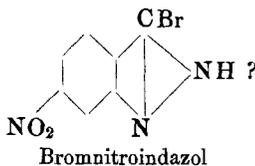
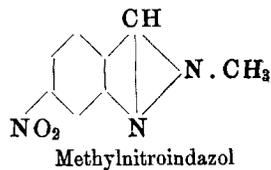
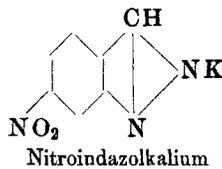
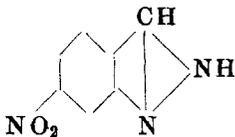
Wir haben ferner etwas Indazol nach der Vorschrift von Fischer und Kuzel hergestellt und mit unserem Product verglichen. Beide waren völlig identisch und zeigten auch namentlich genau denselben höchst charakteristischen, süßlichen Geruch.

Aus Vorstehendem ergibt sich, dass die Diazoverbindung des Metanitroorthotoluidins vom Schmelzpunkt 107° beim Erwärmen in abnormer Weise zerfällt. Während ein Theil in gewohnter Weise Nitroorthokresol und freien Stickstoff liefert, tritt in einem anderen die Diazo- mit der Methylgruppe zu einem neuen fünfgliedrigen Ringe zusammen. Den Grund für diese von allen bekannten Thatsachen abweichende Ringschliessung sehen wir in der benachbarten Stellung der Methyl- und Diazogruppe.

Nimmt man mit E. Fischer für das Indazol die Constitution



an, so besitzen die anderen, in vorstehender Abhandlung beschriebenen Substanzen die Constitutionsformeln:



Es sei hier auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen Indazol und den Körpern der Acridinreihe besteht. Die vierwerthige Gruppe  $>CH-N<$  ist bei den Acridinkörpern mit zwei zweiwerthigen Kohlenstoffringen, beim Indazol mit einem solchen und andererseits mit der Imidgruppe verbunden.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht auch Orthotoluidin durch Kochen seiner Diazoverbindung neben dem wohlbekanntem und oft auf diese Weise bereiteten Orthokresol auch Indazol, wenn auch in geringer Menge erzeuge. Wir haben die Darstellung von Orthokresol speciell unter Berücksichtigung dieser Frage wiederholt, ohne auch nur eine Spur Indazol auffinden zu können.

Andere naheliegende Versuche sind im Gange. Wir bitten darum, dass das neu erschlossene Arbeitsgebiet uns noch für einige Zeit überlassen bleibe.

Berlin und Mülhausen i. E., den 6. December 1890.

---

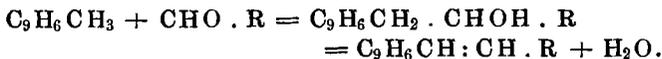
### 602. W. Wartanian: Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

[Aus dem Laboratorium der königl. Hochschule zu München].

(Eingegangen am 11. Dezember.)

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin wurde zuerst von Jakobsen und Reimer<sup>1)</sup> versucht und dabei das Chinophtalon gewonnen. In der Folge wurden ähnliche Condensationsversuche des Chinaldins mit aromatischen Aldehyden angestellt<sup>2)</sup>.

Wilhelm v. Miller und Spady haben zuerst einen Aldehyd der Fettreihe auf Chinaldin einwirken lassen; dann wurden auch noch die Condensationsproducte anderer Aldehyde<sup>3)</sup> mit Chinaldin dargestellt und untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass mit einer Ausnahme immer zuerst das Milchsäureproduct entsteht, welches dann unter Wasserabspaltung die ungesättigte Verbindung liefert nach folgender Gleichung:




---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2007 und XX, 2047.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2041, 2043 und 2044.