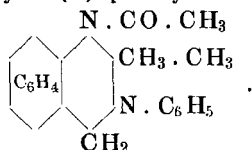


	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₂
C	80.37	80.35 pCt.
H	7.45	7.14 »

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit concentrirter Salzsäure und Aether, so krystallisirt das ziemlich leicht zersetzliche salzsaure Salz in kleinen, krystallinischen Körnchen aus. Das Oxalat lässt sich darstellen durch Verdunsten der mit überschüssiger Oxalsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base und Waschen des krystallinischen Rückstandes mit Aether, welcher nur die nicht gebundene Oxalsäure löst.

1(n)-Acetyl-2-methyl-3(n)-phenyltetrahydrochinazolin,



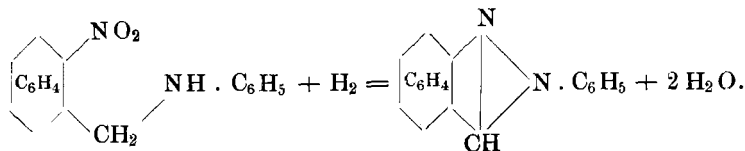
erhielten wir durch Erhitzen der Tetrahydrobase mit Essigsäureanhydrid. In der Folge zeigte es sich, dass sich die Acetylierung auch schon nach kurzem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur vollzieht. Zur Zerstörung des unangegriffenen Anhydrids wurde die Masse mit verdünnter Sodalösung behandelt. Die Acetylverbindung bleibt hierbei als krystallinisch werdendes Oel zurück. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, rautenförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 120.5°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

595. C. Paal: Zur Kenntniss der Indazole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. October.)

Kürzlich habe ich über eine neue Synthese von Indazolderivaten berichtet¹⁾, welche bei der Reduction *o*-nitrobenzylirter, aromatischer Amine durch Zinn und Salzsäure entstehen. So bildet sich z. B. aus *o*-Nitrobenzylanilin Phenylindazol:

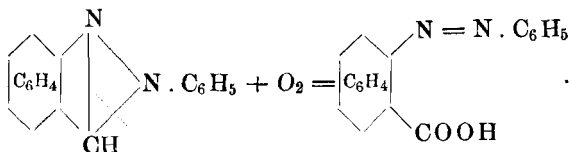


¹⁾ Diese Berichte XXIV, 959.

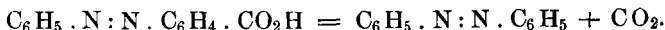
Die Entstehung dieser Indazolderivate ist an die Anwendung von Zinn und Salzsäure als Reductionsmittel gebunden.

Arbeitet man mit anderen Reagentien, z. B. Zinkstaub und Essigsäure, so verläuft der Prozess normal, das heisst, es entstehen Derivate des *o*-Amidobenzylamins.

In der obigen Mittheilung wurde auch flüchtig erwähnt, dass das Phenylindazol durch Oxydation mit Chromsäure eine Substanz liefere, die nach Eigenschaften und Verhalten als Carbonsäure des Azobenzols aufzufassen sei. Die nähere Untersuchung hat diese Annahme bestätigt. Das Oxydationsproduct ist Azobenzol-*o*-carbonsäure. Der Vorgang der Oxydation findet seinen Ausdruck in folgender Gleichung:

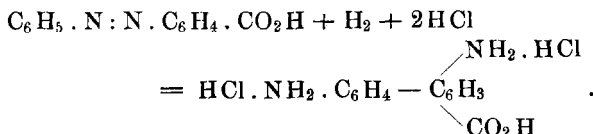


Wird diese Säure oder noch besser deren Silbersalz der trockenen Destillation unterworfen, so tritt Spaltung in Kohlendioxyd und Azobenzol ein:

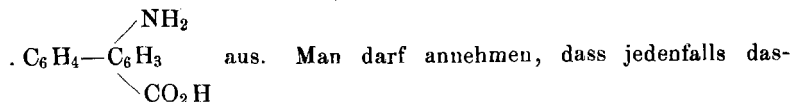


Durch gemässigte Reduction (mit Zinkstaub und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur) bildet sich Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Zinn und Salzsäure verwandeln die Azosäure unter Umlagerung in Benzidin-*m*-carbonsäure,

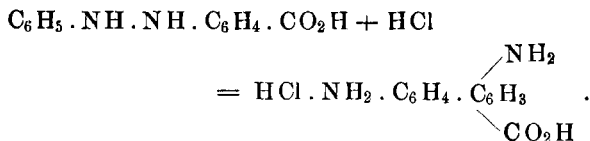


Die Säure wird in Form ihres zweifach salzsauren Salzes erhalten. Löst man dasselbe in Wasser, so tritt Dissociation ein und es fällt das schwer lösliche, einfach salzsaure Salz $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2$

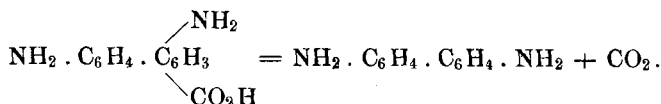


jenige Salzsäure-Molekül bei der Einwirkung des Wassers abgespalten wird, welches an die dem Carboxyl benachbarte Amidogruppe gebunden war, da zweifellos gerade die Basicität dieses Restes durch die Nähe des Carboxyls am meisten beeinflusst, d. h. abgeschwächt wird. Dasselbe schwer lösliche, einfach saure Salz der Benzidincar-

bonsäure bildet sich auch beim Erhitzen der oben erwähnten Hydrazosäure mit Salzsäure:



Wird die freie Benzidincarbonsäure geschmolzen, so zerfällt sie quantitativ in Kohlendioxyd und Benzidin:



Ebenso wie das Phenylindazol verhalten sich auch die Derivate desselben; das *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylindazol, über deren Darstellung und Eigenschaften schon früher berichtet wurde (loc. cit.), liefern bei der Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden Azosäuren: *p*-Chlorbenzolazobenzol-*o*-carbonylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und *p*-Brombenzolazobenzol-*o*-carbonylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Durch gemässigte Reduction gehen beide Säuren in die entsprechenden Hydrazosäuren über, die aber wegen Mangel an Material zur Zeit nicht näher untersucht werden konnten. Eine Umlagerung derselben in Benzidincarbonylsäuren ist bei diesen Verbindungen voraussichtlich ausgeschlossen, da in ihnen ja eine Parastelle im Phenylrest durch Halogen besetzt ist.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, dass in der Oxydation der aus *o*-nitrobenzylirten Aminen darstellbaren Indazole ein Weg gegeben ist, von denselben in einfacher und glatter Weise zu Azocarbonylsäuren zu gelangen, wie sie nach den bis jetzt bekannten Methoden nicht oder nur schwierig erhalten werden, und welche ihrerseits wieder als Ausgangsproducte zur Darstellung einer Anzahl neuer Abkömmlinge des Benzidins dienen können.

Azobenzol-*o*-carbonylsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Phenylindazol wird in der 5—6fachen Menge Eisessig gelöst und dazu etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure gegeben. Die Lösung wird rückfliessend gekocht, bis sie eine reine grüne Farbe angenommen hat, und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Die Säure fällt als eine nach kurzer Zeit krystallinisch werdende Masse aus, die man zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder in verdünntem Alkali löst und durch Mineralsäuren ausfällt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Die Azobenzolcarbonylsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther, Benzol, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich

in heissem Ligroin. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung erhielt ich sie in grossen, wohlausgebildeten, dunkelrothen Krystallen, bei rascher Krystallisation bekommt man kleinere, nadel-förmige Krystalle von der Farbe des Azobenzols.

Die Säure schmilzt bei 95°. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich unter Ausstossung rother Dämpfe, welche sich zu einem rothen Oel condensiren, aus dem sich durch Destillation mit Wasserdampf leicht Azobenzol isoliren lässt.

0.299 g Substanz = 0.7536 g Kohlensäure und 0.1264 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	68.74	69.02 pCt.
H	4.69	4.42 »

Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit concentrirter Natronlauge, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, nach kürzester Zeit erstarrt die Masse zu einem aus kleinen, gelben Blättchen bestehenden Krystallbrei des Natriumsalzes.

Chlorbaryum erzeugt keinen Niederschlag. Setzt man zur Lösung des Ammonsalzes Bleinitrat, so fällt das Bleisalz als orange gefärbter, körniger, amorpher Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser nur wenig löst und darin zu einer zähen, rothen Masse zusammenschmilzt.

Das Silbersalz, $C_{13}H_9N_2O_2Ag$, erhält man durch Fällung der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als gelben, beständigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in büschelförmig gruppirte, mikroskopische Nadelchen umwandelt.

0.3144 g Substanz = 0.1022 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N_2O_2Ag$
Ag	32.51	32.43 pCt.

Erhitzt man das Salz im Proberöhrchen, so spaltet es sich der Hauptmenge nach in Kohlensäure, Silber und Azobenzol, das durch Destillation im Wasserdampfstrom rein erhalten wurde. Ein anderer Theil des Salzes verwandelt sich unter totaler Zersetzung in kohlige Producte.

Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Versetzt man die dunkelrothe, alkoholische Lösung der Azosäure mit Zinkstaub und einigen Tropfen Essigsäure, so wird in wenigen Augenblicken unter gelinder Selbsterwärmung die Lösung fast farblos. In Wasser gegossen fällt die Hydrazosäure in weissen, krystallinischen Flocken aus. Die Reduction verläuft quantitativ. Die Säure ist leicht löslich in Mineralsäuren, Aether, Alkohol, Eisessig und Essigäther, schwer in Benzol und Ligroin, fast ganz unlöslich in Wasser. Aus-

verdünntem Alkohol oder aus Essigäther - Ligroin krystallisirt sie in gelblichen, derben, zugespitzten Prismen, die bei 165—166° schmelzen und sich beim Liegen an der Luft, besonders in feuchtem Zustande, durch Oxydation dunkel färben. Noch rascher färben sich die Lösungen, die nach einiger Zeit nurmehr die Azosäure enthalten. Augenblicklich vollzieht sich die Oxydation durch Eisenchlorid.

0.214 g Substanz = 0.5366 g Kohlensäure und 0.1046 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$
C	68.38	68.42 pCt.
H	5.43	5.26 »

Die wässrige, hellgelbe Lösung des Ammonsalzes scheidet auf Zusatz von concentrirter Natronlauge das Natriumsalz in weissen, krystallinischen Flocken ab, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

Barytsalz, $(C_{13}H_{11}N_2O_2)_2Ba$. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Baryumchlorid, so bleibt die Lösung anfänglich klar, nach einiger Zeit, schnell nach vorhergehendem Erhitzen, krystallisirt das Salz in langen, weissen, haarfeinen, wavelitartig angeordneten Nadeln, die sich mässig in Wasser lösen und getrocknet eine verfilzte, seideglänzende Masse darstellen. An der Luft färben sich die Krystalle, noch rascher die Lösung, roth, wobei sie in das in Wasser leicht lösliche azosaure Baryum übergehen.

0.605 g Substanz gaben 0.2394 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{22}N_4O_4Ba$;
Ba	23.26	23.18 pCt.

Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Ammonsalzlösung einen gallertartigen, rothbraunen Niederschlag, Silbernitrat bewirkt eine weisse Fällung, die sich fast augenblicklich unter Bildung eines Silberspiegels schwarz färbt.

Bichlorhydrat der Benzidin-*m*-carbonsäure, $C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$.

Dieses Salz entsteht, wie schon Eingangs bemerkt, bei der Reduction der Azosäure mit Zinn und Salzsäure. Zu diesem Zwecke wird die Säure im 4—5fachen Gewicht absolutem Alkohol gelöst, Zinn im Ueberschuss zugegeben und unter Erwärmen Salzsäure in kleinen Antheilen hinzugefügt. Die Reaction ist ziemlich heftig, nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Salzes. Man giesst jetzt vom ungelösten Zinn ab, worauf die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei von weissen, luftbeständigen, glänzenden Nadeln erstarrt, die abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und so vollkommen rein erhalten werden.

Das Salz schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, ist fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol, leicht löslich in Wasser, wobei aber Dissociation eintritt. Die Ausbeute beträgt ca. 60° der theoretischen Menge.

0.1882 g Substanz gaben 0.18 g Chlorsilber.

Gefunden:		Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$
HCl	24.33	24.25 pCt.

Die Mutterlauge vom abfiltrirten Salz wurde mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Es enthält das Salz einer leicht zersetzlichen Base, die sich an der Luft rasch dunkel färbt und bis jetzt nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte.

Monochlorhydrat der Benzidincarbonsäure,
 $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

Uebergiesst man das zweifach saure Salz mit Wasser, so tritt rasch Lösung ein, fast gleichzeitig beginnt aber auch die Abscheidung des schwerlöslichen einfach sauren Salzes, das sich von den glänzenden Nadeln des ersteren durch die mattweisse Farbe unterscheidet. Das Monochlorhydrat bildet kurze Nadeln, die im Schwefelsäurebade nicht zum Schmelzen gebracht werden konnten und sich auch in heissem Wasser nur mässig lösen. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn die salzsaure Lösung der Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure einige Zeit gekocht wird. Die Umlagerung verläuft quantitativ.

0.241 g Substanz = 0.13 g Chlorsilber.

Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$
HCl	13.72	13.79 pCt.

Benzidin-*m*-carbonsäure, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Zur Isolirung der freien Säure suspendirt man eines der beiden Chlorhydrate in wenig Wasser, fügt Ammoniak hinzu, bis Alles gelöst ist, und fällt dann die Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure in Gestalt glänzender Flitter aus. Die vollständige Abscheidung erfordert einige Zeit, besonders wenn die Lösung verdünnt ist.

Die Benzidincarbonsäure ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in heissem Wasser. Am Besten wird sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in zu Drusen vereinigten Nadeln erhalten, die bei 210° schmelzen und besonders in feuchtem Zustande sich an der Luft nach einiger Zeit dunkel färben.

0.2378 g Substanz gaben 0.5958 g Kohlensäure und 0.1218 g Wasser.

0.2332 g Substanz gaben 26 ccm Stickstoff bei $T = 18^{\circ}$ und $B = 744$ mm.

Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$
C	68.33	68.42 pCt.
H	5.69	5.26 »
N	12.60	12.28 »

Wie Eingangs erwähnt, zersetzt sich die Säure beim Schmelzen. Das entweichende Gas ist Kohlendioxyd. Die krystallinisch erstarr-

rende Schmelze, die sich unter geringer Zersetzung bei hoher Temperatur destilliren lässt, wurde aus verdünntem Alkohol und aus Benzolligroin umkrystallisirt. Sie erwies sich in Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform und Farbenreaction identisch mit Benzidin. Ausserdem wurde aus dieser Base noch das durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirte Benzidinsulfat dargestellt.

Die Alkalisalze der Benzidincarbonsäure sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in concentrirtem Alkali. So erstarrt z. B. die wässrige Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Natronlauge zu einem aus schimmernden Blättchen bestehenden Krystallbrei.

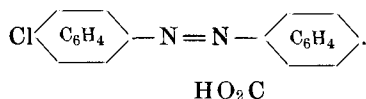
Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum, so entsteht Anfangs kein Niederschlag, beim Kochen fällt aber das Barytsalz in weissen, kurzen Prismen aus, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht lösen.

Das Silbersalz, $C_{13}H_{11}N_2O_2Ag$, wurde als weisser amorpher Niederschlag erhalten, der trocken ein feines, ziemlich lichtbeständiges Pulver bildet, welches in heissem Wasser nahezu unlöslich ist und sich bei längerem Erhitzen in Wasser grau färbt.

0.4196 g Substanz = 0.1338 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2O_2Ag$
Ag	31.88	32.24 pCt.

p-Chlorazobenzol-*o*-carbonsäure,



Wird *p*-Chlorphenylindazol mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig bis zur Grünfärbung gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so fällt die neue Säure als orange gefärbtes Krystallpulver aus, das sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol, fast gar nicht in Ligroin löst. Aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Ligroin krystallisirt die Azosäure in feinen, seideglänzenden, moosartig verzweigten, orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

Die Ausbeute ist sehr gut.

0.2 g Substanz gaben 0.4373 g Kohlensäure und 0.0748 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9ClN_2O_2$
C	59.63	59.88 pCt.
H	4.15	3.46 »

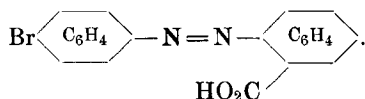
Die rothe, alkoholische Lösung der Säure wird durch Zinkstaub und Essigsäure fast augenblicklich entfärbt. Wasser fällt aus dem Fil-

trat die *p*-Chlorhydrazobenzol-*o*-carbonsäure $C_6H_4ClNH.NH.C_6H_4CO_2H$ in weissen, krystallinischen Flocken. Eine nähere Untersuchung konnte wegen Mangel an Material bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Die ammoniakalische Lösung der Azosäure giebt auf Zusatz von Natronlauge eine Ausscheidung des in gelben Blättchen krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Natriumsalzes.

Baryumchlorid erzeugt in der Kälte keine Fällung. Beim Kochen erfüllt sich die Lösung mit glänzenden, orangerothern Nadeln des Baryumsalzes. Das Kupfersalz ist hellgrün, amorph, das Silbersalz erscheint als amorphe, körnige, röthliche Fällung, mit Eisenchlorid wurde ein voluminöser, rothfarbiger Niederschlag des Eisenoxydsalzes erhalten.

p-Bromazobenzol-*o*-carbonsäure,



Diese Säure wurde ebenso wie die vorige durch Oxydation des *p*-Bromphenylindazols mit Chromsäure in Eisessig dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt sie in orangerothern, feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176° , die sich nicht in Ligroin, leicht in Eisessig, Essigäther und Benzol lösen.

0.2196 g Substanz gaben 0.4096 g Kohlensäure und 0.0694 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9BrN_2O_2$
C	50.87	51.15 pCt.
H	3.51	2.95 »

Durch Zinkstaub und Essigsäure wird die alkoholische Lösung der Säure sogleich entfärbt. Filtrirt man die Flüssigkeit in Wasser, so fällt die Bromhydrazobenzol-*o*-carbonsäure, $C_6H_4Br.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$, in farblosen, krystallinischen Flocken aus. Mangel an Substanz gestattete vorläufig keine weitere Untersuchung derselben. Die wässrige Lösung des Ammonsalzes der Bromazosäure verhält sich gegen Natronlauge, Silbernitrat, Kupfersulfat und Eisenchlorid wie die vorstehend erwähnte gechlorte Azosäure, nur besitzen die Salze einen rötheren Farbenton, mit Ausnahme des Kupfersalzes, das hellgrün, und des Eisensalzes, welches rostfarbig ist.

Meinem Privatassistenten, Hrn. D. Fr. Krecke, sage ich für seine eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank.