

Kohlenstoffatome auf die Färbung einen geringeren Einfluss wie die Stickstoffatome, da sowohl Diphenyläthen wie Tetraphenyläthen farblos sind. Damit eine Färbung auftritt, ist eine weitere Kohlenstoffcondensation nöthig, wie sie in den Biphenylengruppen vorhanden ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bekanntlich bei dem stark gefärbten Biphenylketon im Vergleich mit dem farblosen oder nur äusserst schwach gefärbten Benzophenon.

Die Untersuchung der Derivate des Dibiphenyläthens ist in Angriff genommen, um zu sehen, welchen Einfluss die substituirten Elemente auf die Färbung ausüben.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

**469. Otto N. Witt, E. Noelting und E. Grandmougin:
Ueber Abkömmlinge des Indazols.**

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über einige aus dem Nitro-orthodiazotoluolchlorid erhaltene Indazolverbindungen. Seitdem hatten wir Gelegenheit einige dieser Verbindungen in grosser Menge darzustellen, auch zur besseren Charakterisirung dieser Derivate einige neue Körper zu den schon beschriebenen hinzuzufügen. Ueber dieselben möchten wir hier kurz berichten.

Das Acetylnitroindazol, $C_7H_4.N_2(COCH_3).NO_2$

ist nach der früher angegebenen Methode²⁾ leicht in grösseren Mengen mit theoretischer Ausbeute darstellbar. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen erhält man es in grossen, mehrere Centimeter langen flachen Nadeln, die bei 140° schmelzen. (N gef. 20.79 pCt., ber. 20.48 pCt.) Durch Reduction dieses Derivates hofften wir zu dem im Indazolkern acetylrten Amidindazol:



zu gelangen.

Die Versuche scheiterten aber an der leichten Verseifbarkeit der Verbindung. Schon beim Zusatz von wenig Ammoniak zur alkoholischen Lösung trat Braunfärbung ein, und die mit Schwefelwasserstoff

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3635.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3638.

ausgeführte Reduction ergab uns das bei 210° schmelzende Amidoindazol, $C_7H_5N_2.NH_2$ ¹⁾. Acetylamidoindazole sind auch durch Acetyliren von Amidoindazol erhältlich, das erwähnte Derivat konnte aber hierbei nicht aufgefunden werden.

Monoacetylamidoindazol, $C_7H_5N_2.NH(COCH_3)$.

Dieses Monoacetylderivat bildet sich beim Erhitzen des Amidoindazols mit Eisessig, auch scheint es sich zu bilden, wenn man Nitroindazol in essigsaurer Lösung reducirt.

Man erhitzt 2.6 g Amidoindazol mit 20 g Eisessig während 10 bis 12 Stunden etwa in solcher Weise, dass das in der Reaction gebildete Wasser abdestilliren kann, der Eisessig aber zurückfließt.

Der erstarrte Krystallkuchen wird mit verdünnter Salzsäure verrieben, in welcher das Product sich zunächst löst, sich dann aber sofort wieder abscheidet. Das abfiltrirte Product ist von der Base verschieden und löst sich viel schwerer in siedendem Wasser als diese.

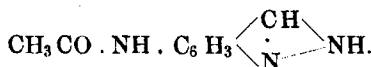
Aus Wasser erhält man die Verbindung in körnigen prismatischen Krystallen. In Alkohol ist sie leicht löslich, am zweckmäßigsten krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol mit etwas Thierkohle um, wobei das Product in vollständig weissen, centimeterlangen Nadeln erhalten wird. In Lösung oxydirt sich die Verbindung ziemlich rasch und wird roth.

Das Product wurde bis zur Erzielung eines constanten Schmelzpunktes umkrystallisirt; derselbe wurde bei 248° gefunden.

Die folgenden Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung.

Ber. für $C_9H_9N_3O$	Gefunden	
N 24.00	24.05	24.03 pCt.

Seinen sämmtlichen Reactionen nach enthält das vorliegende Product das Acetyl in der Amidogruppe und kommt ihm daher folgende Constitutionsformel zu:



Das fein pulverisirte Product löst sich in verdünnter Salzsäure auf, scheidet sich aber nach wenigen Augenblicken wieder ab, welche Erscheinung man am besten bemerkt, wenn die rohe Acetylringsmasse in verdünnte Salzsäure eingetragen wird. In starker Salzsäure hingegen löst sich das Product leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser nicht aus, diese Lösung mit Nitrit versetzt, giebt mit R-Salz auch nicht die geringste Färbung, es genügt aber, dieselbe kurze Zeit zum Sieden zu erwärmen, um sofort nach Copulirung der diazotirten

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3641.

Lösung mit R-Salz die charakteristische Rothfärbung zu erhalten. Ebenso genügt kurzes Erhitzen mit Natronlauge zur Verseifung; das Product geht in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Amidoindazol in charakteristischen Blättchen ab, die in Säuren gelöst nach Zugabe von Nitrit und R-Salz sofort die rothe Lösung erzeugen.

Das Monoacetylamidoindazol ist unzersetzt flüchtig.

Diacetylamidoindazol, $C_7H_4N_2(COCH_3)NH.COCH_3$.

Obgleich Essigsäureanhydrid auf Amidoindazol mit der grössten Heftigkeit einwirkt und sich das Gemisch bis zum Sieden erwärmt, so ist doch die vollständige Acetyllirung schwer und erfordert andauerndes Kochen.

Der erstarrte Krystallkuchen wurde mit Wasser verrieben und das entstandene Product fractionirt aus diesem Lösungsmittel krystallisirt.

Auf diese Weise scheidet man die Diacetylverbindung ab, die aus Wasser in feinen verfilzten Nadeln erhalten wird; dieselben sind so fein und so verwirrt, dass die Lösung anscheinend gerinnt. Auch aus verdünntem Alkohol wird es in Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen constant bei $184-185^{\circ}$. Bei weiterem Erhitzen destillirt das Product unzersetzt.

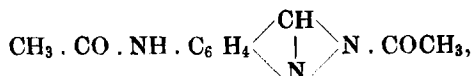
In den Mutterlauge findet sich wenig von der bei 248° schmelzenden Monacetylverbindung.

Die Diacetylverbindung ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$			Gefunden	
C	132	60.83	61.12	— pCt.
H	11	5.07	5.49	— „
N	42	19.35	—	19.69 „
O	32	14.95		
	217	100.00		

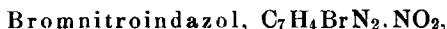
Das Product ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, löst sich aber in starker Salzsäure und scheidet sich, wenn nur wenig verwendet wurde, nach einigen Augenblicken, eventuell nach Zusatz weniger Wassertropfen wieder ab, bleibt aber in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und fällt auf Wasserzusatz nicht aus. Diese Lösung lässt sich nicht diazotiren. Bei längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen der salzsauren Lösung, verseift sich das Product, wie durch Diazotiren und Copuliren nachweisbar.

Eine Acetylgruppe befindet sich daher in der Amidogruppe, die andere wahrscheinlich im Indazolkern und sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden, sodass dem Diacetylamidoindazol folgende Constitutionsformel zukäme:



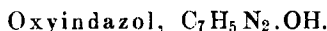
denn dass beide Acetylgruppen in die Amidogruppe eingetreten sind, ist trotz der schwach basischen Eigenschaften der Verbindung höchst unwahrscheinlich, obgleich solche Verbindungen bekannt sind¹⁾.

In dem früher beschriebenen²⁾:



ergab eine Stickstoffbestimmung:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{BrN}_2\text{NO}_2$	Gefunden
N 17.35	17.5 pCt.



Dasselbe ist ebenfalls schon früher beschrieben worden³⁾. Bei der Darstellung desselben empfiehlt es sich, ziemlich concentrirt zu arbeiten. Zweckmässig ist es, nach dem Kochen der Diazolösung vor dem Ausschütteln mit Aether die saure Flüssigkeit zu neutralisiren. Das durch Abdestilliren des Aethers erhaltene Product wird aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält es so in schönen glänzenden Blättchen, die bei 215—216°, also wie das sublimirte Product schmelzen⁴⁾.

Das reine Product ist geruchlos, sein Dampf besitzt aber wie der aller dieser Indazolverbindungen einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch.

Das Oxyindazol ist in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen leicht löslich, in Aether löst es sich schwer, krystallisirt aber daraus in sehr schöner Form, ebenso löst es sich in kaltem Alkohol und in Eisessig.

Seiner chemischen Natur entsprechend löst sich das Oxyindazol in verdünnter Natronlauge, die alkalische Lösung giebt mit Diazosulfanilsäure eine orangerothe Färbung. Ebenso ist es in verdünnten Säuren löslich.

Dass ausser den wenigen beschriebenen Derivaten des Indazols, die mittels des aus dem Nitrotoluidin Schmp. 107° erhältlichen Nitroindazol dargestellt wurden, noch eine grosse Reihe anderer zugänglich waren, liegt auf der Hand.

¹⁾ Gerber, diese Berichte XXI, 747; Wallach, Ann. d. Chem. 258, 331—335.

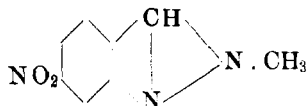
²⁾ Diese Berichte XXIII, 3639.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3642.

⁴⁾ In diesen Berichten XXIII, 3642 ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler entstellt, es soll 215°—216° heissen.

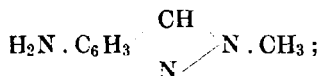
So wurde schon früher angeführt, dass durch Kochen des Nitroindazols mit alkoholischer Kalilauge ein Azoxyderivat entsteht¹⁾.

Das Methylnitroindazol:



lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zur entsprechenden Amidoverbindung reduciren.

Das krystallisirte Chlorhydrat gab die aus demselben durch Destillation mit trockenem Natriumcarbonat erhaltene Amidobase:



dieselbe ist zunächst flüssig, erstarrt aber bald krystallinisch. Sie zeigt sämmtliche Reactionen einer primären Aminbase: Diazotirbarkeit u. s. w.

Uns kam es nur darauf an, die merkwürdige Reaction der Zersetzung des Nitroorthotoluoldiazochlorids aufzuklären, wobei eine Reihe von Verbindungen natürlich dargestellt werden mussten. Wir denken nicht deren Studium weiter zu verfolgen.

Was die Bildung der Indazolverbindungen aus Diazoverbindungen selbst anbelangt, so beschränkt sich dieselbe bis jetzt auf den einzigen Fall des Nitrotoluidins vom Schmp. 107⁰. Einige andere in dieser Hinsicht untersuchte Amine lieferten ein negatives Resultat.

So ist schon der Versuch mit dem Orthotoluidin erwähnt worden²⁾. Ein zweiter mit grösseren Mengen ausgeführter Versuch ergab dasselbe negative Resultat.

Da nach den Angaben von Fischer, Kuzel und Tafel³⁾ die Salze des Indazols durch Wasser dissociirt werden und andererseits das Indazol mit Wasserdampf flüchtig ist, musste zunächst untersucht werden, ob das Indazol aus saurer Lösung mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Dem ist nun nicht so. Aus 12procentiger Salzsäure destillirt mit Wasserdampf nur eine Spur Indazol über, der grösste Theil bleibt gelöst und scheidet sich beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak in Blättchen ab⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3838.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3644.

³⁾ Ann. d. Chem. 221, 26 l.; 227, 303.

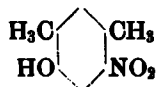
⁴⁾ Die betreffenden Versuche wurden von Hrn. Zündel ausgeführt.

Dementsprechend wurde auch das Indazol in der rückständigen sauren Flüssigkeit nach Abblasen des Kresols mit Wasserdampf gesucht, aber nicht gefunden.

Das dem Nitrotoluidin vom Schmp. 107° ganz analog constituirte Nitrometaxylylidin vom Schmelzpunkt 123° :¹⁾



giebt beim Erhitzen seiner Diazoverbindung keine Spur eines Indazolderivates. Das erhaltene Product gab auch bei der peinlichsten fractionirten Krystallisation nur das längst bekannte, von Pfaff²⁾ beschriebene Nitrometaxylenol:



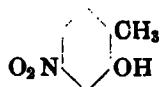
dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Pfaff's bei $95-96^{\circ}$ gefunden wurde. Auch eine Analyse des Productes zeigt, dass hier nichts anders als Nitroxylenol vorliegen kann.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
N 8.38	8.67 pCt.

Auch das in dieser Richtung übrigens nur oberflächlich untersuchte Nitroorthotoluidin:



Schmelzpunkt $127-128^{\circ}$, scheint nur das entsprechende, bereits von Neville und Winther³⁾ beschriebene Nitrokresol,



welches in trockenem Zustande bei $94-95^{\circ}$ schmilzt, zu liefern.

Die Bildung von Binitroorthokresol haben wir nicht beobachtet und findet eine solche, wenn mit der theoretisch nöthigen Menge Nitrit gearbeitet wird, wohl nicht statt. Beim Diazotiren dieses Nitrotoluidins und des Nitroxylidins wurde in ähnlicher Weise gearbeitet wie beim Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 107° .

¹⁾ Noeltig und Collin, diese Berichte XVII, 265.

²⁾ Pfaff, diese Berichte XVI, 616, XVI, 1137.

³⁾ Diese Berichte XV, 2978.

Eine neue Bildungsweise von Indazolverbindungen ist letzthin von Fr. Heusler veröffentlicht worden¹⁾ und zwar erhält er dieselben durch Spaltung der Diazoverbindungen mit Essigsäureanhydrid, wobei die Indazolverbindung und das Acetylderivat des der Diazoamidoverbindung zu Grunde liegenden Amins erhalten wird.

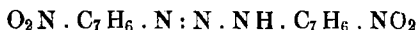
Heusler hat sich darauf beschränkt das Orthotoluidin in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Dieselbe Reaction hatten wir gefunden und waren mit deren Studium begriffen als die betreffende Arbeit von Heusler erschien.

Wir studirten nämlich die Diazoamidoverbindung des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 107^o und fanden, dass dieselbe beim Kochen mit Eisessig schon anscheinend glatt in Nitroindazol und in Nitrotoluidin gespalten wird.

Ob auch in anderen Fällen Eisessig an Stelle von Essigsäureanhydrid die Spaltung bewirkt oder ob dies nur in dem speciellen vorliegenden Falle geschieht, wo ja das Nitrotoluidin zur Bildung von Indazolverbindungen gewissermaassen prädisponirt ist, können wir nicht sagen; wir wollen hier nur kurz die von uns gemachten Versuche anführen.

Die Diazoamidoverbindung des Nitrotoluidins Schmp. 107^o,



ist leicht und in grossen Mengen darstellbar.

Man löst 31 g Nitrotoluidin in 400 ccm Eisessig auf, kühlt durch Zugabe einiger Eisstücke und lässt nach und nach eine Lösung von 7 g Natriumnitrit einfließen. Bald beginnt die Abscheidung der Diazoamidoverbindung, die man durch Zugabe von Wasser vollendet. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und gut mit siedendem Wasser gewaschen, hierauf auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch und das Product ist sofort rein.

Die Diazoamidoverbindung ist in Wasser und Ligroin vollständig unlöslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln nur wenig löslich und scheidet sich aus ihren Lösungen in schönen verfilzten Nadeln wieder ab.

Am besten lässt sie sich aus Eisessig umkrystallisiren, was aber mit einiger Vorsicht geschehen muss. Das gut gepulverte Product wird mit nicht zu viel Eisessig übergossen und unter Rühren erhitzt, bis die Lösung gerade anfängt zu sieden und dann rasch filtrirt. Die filtrirte Lösung erstarrt dann zu verfilzten gelben Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol in trockenem Zustande bei 200—201^o unter Gasentwicklung schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4156.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Verbindung:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_5O_4$	Gefunden
N 22.22	22.43 pCt.

Während die Verbindung beim Erhitzen mit Säuren unter Stickstoffentwicklung in Nitrotoluidin und Nitrokresol (mit etwas Nitroindazol) gespalten wird, erleidet sie beim Erhitzen mit Eisessig die schon erwähnte Spaltung.

Man schlämmt 2 g der Diazoamidoverbindung in 10 g Eisessig auf und erhitzt unter beständigem Rühren. Unter geringem Aufschäumen und mässiger Gasentwicklung geht das Product nach einigem Kochen in Lösung. Aus der gelbbraunen Lösung scheiden sich gelbliche Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig weiss sind und bei $177-178^{\circ}$ schmelzen, also fast reines Nitroindazol darstellen. Das Nitrotoluidin wird aus der essigsäuren Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausgefällt und als solches mit Leichtigkeit charakterisirt.

Die Spaltung kann noch mit einer geringeren Menge Eisessig geschehen, schon 6 g Eisessig für 2 g Diazoamidoverbindung genügen, um dieselbe hervorzurufen. In diesem Falle krystallisirten aber Nitroindazol und Nitrotoluidin zusammen aus, das erste in Nadeln, das zweite in dicken grossen Krystallen, deren Trennung und Charakterisirung leicht war.

Bei Anwendung von mehr Eisessig krystallisirt nur wenig des Nitroindazols heraus, der grösste Theil bleibt mit dem Nitrotoluidin in Lösung; wenn schliesslich zu viel Eisessig verwandt wurde, resultirte nur eine braune Lösung.

Die Spaltung scheint so glatt zu erfolgen, dass das Verfahren wohl den bequemsten Weg zur Darstellung des Nitroindazols bieten dürfte.

Diazoamidoverbindungen anderer Basen haben wir in dieser Hinsicht nicht untersucht, sehr wahrscheinlich werden auch hier interessante Resultate zu erzielen sein.

Wir gedenken auf dieses uns ferner liegende Arbeitsgebiet um so weniger einzugehen, als die Bearbeitung desselben wohl durch Hrn. Heusler geschehen wird.

Berlin und Mülhausen i. Els., im October 1892.