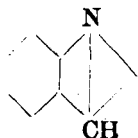


472. C. Paal und E. Fritzweiler: Ueber das 2-(*n*)-*p*-Tolylindazol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

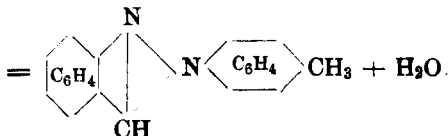
(Eingegangen am 26. October.)

Vor ungefähr einem Jahre berichtete der Eine von uns <sup>1)</sup> über eine neue Synthese von Indazolderivaten vom Typus:



N. R., welche sich auf die Reduction *o*-nitrobenzyl-

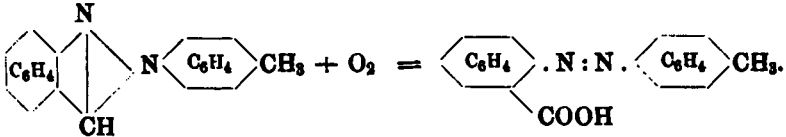
lirter, aromatischer Amine gründet. Es wurden bisher *o*-Nitrobenzylanilin, *o*-Nitrobenzyl-*p*-chlor- und *p*-bromanilin und *o*-Nitrobenzyl-*p* phenetid in die entsprechenden Indazolderivate übergeführt (l. c.). Letztere zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch Behandlung mit Chromsäure nahezu quantitativ zu *o*-Azocarbonsäuren oxydirt zu werden, die sich ihrerseits durch Reduction je nach den Versuchsbedingungen in *o*-Hydrazo- bzw. Benzidincarbonsäuren überführen lassen. Diese Reactionen sind bisher nur bei der vom 2-(*n*)-Phenylindazol derivirenden *o*-Azobenzolcarbonsäure näher studirt worden (l. c.). Aus dem *p*-Chlor- und *p*-Bromphenylindazol wurden die betreffenden *o*-Azocarbonsäuren dargestellt und diese zu Hydrazosäuren reducirt. Eine Umlagerung der letzteren in Benzidinderivate erscheint ausgeschlossen, da in den erwähnten Säuren je eine *p*-Stelle des einen Benzolkernes durch Chlor resp. Brom besetzt ist. In welcher Art bei diesen *p*-substituirt Azosäuren die Reduction in saurer Lösung verläuft, konnte zur Zeit wegen Mangel an Material noch nicht festgestellt werden. Um dieser Frage näher treten zu können, suchten wir ein besonders leicht zugängliches, in der Seitenkette *p*-substituirtes Indazol auf synthetischem Wege darzustellen. Wir gingen von dem schon durch Lellmann und Stickle<sup>2)</sup> erhaltenen, leicht beschaffbaren *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin aus und unterwarfen dasselbe der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Hierbei entsteht das leicht isolirbare 2-(*n*)-*p*-Tolylindazol in guter Ausbeute:



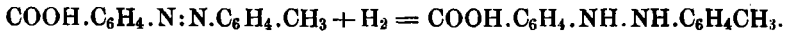
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 959 und 3058.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1604.

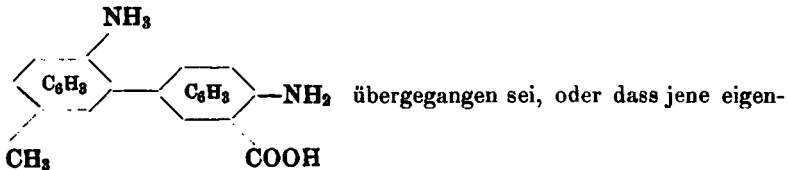
Dieses liefert bei der Oxydation mit Chromsäure die *p*-Toluol-*o*-azobenzoësäure:



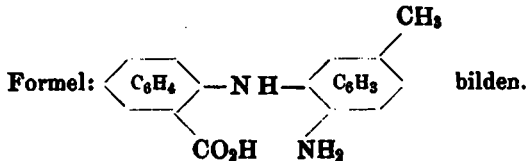
Durch Reduction derselben in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhielten wir die entsprechende Hydrazosäure:



Anders verläuft die Reduction bei Gegenwart von Mineralsäuren. Eine Umlagerung der Hydrazosäure in ein Derivat des Benzidins war hierbei ausgeschlossen, wohl aber konnte eine Spaltung in *p*-Toluidin und *o*-Amidobenzoësäure eintreten. Es ist uns aber nicht gelungen, diese Verbindungen unter den Reduktionsproducten nachzuweisen, dagegen entsteht in reichlicher Menge eine mit der Toluolhydrazobenzoësäure isomere, basische Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Eine Spaltung des Moleküls hat nicht stattgefunden. Es bleibt demnach nur die Möglichkeit, dass die Azosäure bei der Reduction in mineralaurer Lösung entweder in ein Derivat des Diphenylins von folgender Constitution:



thümliche Umlagerung stattgefunden habe, wie sie in neuester Zeit von P. Jacobson und W. Fischer<sup>1)</sup>, O. N. Witt und C. Schmidt<sup>2)</sup> und von E. Täuber<sup>3)</sup> beobachtet wurde, welche von *p*-substituirten Azoverbindungen zu Abkömmlingen des *o*-Amidodiphenylamins führt. In unserem Falle musste sich nach Analogie der von den eben erwähnten Forschern gemachten Erfahrungen aus der bei der Reduction intermediär erstandenen *p*-Toluolhydrazobenzoësäure eine Carbonsäure des *o*-Amidotolylphenylamins von der möglichen

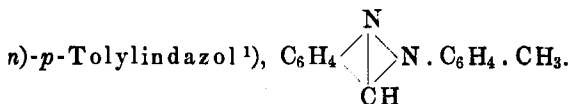


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 992.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXV, 1013.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 1019.

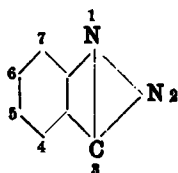
Wenn auch der Schluss des Sommersemesters uns verhindert hat, den sicheren Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, so können wir zur Stütze derselben wenigstens anführen, dass die neue Säure im Gegensatz zur Benzidincarbonsäure (l. c.), welche zwei Moleküle Salzsäure bindet, nur ein Monochlorhydrat liefert. Wäre die fragliche Säure eine methylierte Diphenylincarbonsäure, so müsste man erwarten, dass diese zwei Amidogruppen enthaltende Verbindung ebenso wie die Benzidincarbonsäure ein Bichlorhydrat bilden würde. Von einer *o*-Amidotolylphenylamincarbonsäure lässt sich dagegen nur die Existenz eines beständigen, einfach sauren Salzes voraussetzen, weil die in derselben vorhandene Imidgruppe, welche die beiden aromatischen Kerne verknüpft, infolge ihrer geringen Basicität Salzsäure nicht zu binden vermag. In der That bilden auch die von Jacobson und Fischer (l. c.) und O. N. Witt und Schmidt (l. c.) beschriebenen Verbindungen ebenso wie unsere Säure nur Monochlorhydrate.



Zur Darstellung desselben wird *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin (1 Th.) in wenig absolutem Alkohol gelöst, granulirtes Zinn (1 Th.) zugegeben und die Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure rückfließend gekocht, bis fast alles Zinn in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Zinndoppelsalz des Indazols in warzenförmigen, aus feinen weissen Nadeln bestehenden Gebilden aus. Die vom Doppelsalz abgesogene Mutterlauge enthält nun noch geringe Mengen des Indazols neben *p*-Toluidin, das seine Entstehung einem nebenbei verlaufenden Spaltungsprocesse verdankt. Zur Gewinnung des freien Toly lindazols wurde das Zinndoppelsalz mit überschüssigem gelben Schwefelammon innig verrieben, einige Zeit schwach erwärmt, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag, welcher die freie Base neben wenig Schwefelzinn enthält, abfiltrirt.

Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird dem Rückstande das Toly lindazol entzogen, das aus der eingeeengten Lösung in schönen, langen, weissen Spiessen krystallisirt. Es schmilzt bei 105° und

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung der Stellung der Seitenketten im Indazolkern geschieht nach folgendem Schema:



destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Die Base ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Essigäther, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	80.97	80.77 pCt.
H	6.01	5.77 >
N	13.38	13.46 >

Das *p*-Toly lindazol besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in heisser, concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Nadeln aus. Wasser dissociirt das Salz vollkommen.

*p*-Toluol-*o*-azobenzoësäure,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

*p*-Toly lindazol (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst, Chromsäure (2 Mol.) in essigsaurer Lösung eingetragen, die Mischung bis zur deutlichen Grünfärbung gekocht und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt. Das Oxydationsproduct wird dadurch als krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden. Zur Reinigung behandelt man die fest gewordene Masse mit verdünntem Ammoniak, filtrirt und fällt die Azosäure durch Zusatz von Salzsäure.

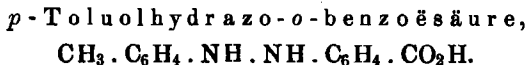
Hat man zur Oxydation nur die theoretische Menge von Chromsäure angewendet, so bleibt ein nicht unbeträchtlicher, in Ammoniak unlöslicher Rückstand von unangegriffenem Toly lindazol. Man nimmt daher zweckmässig einen Ueberschuss des Oxydationsmittels. Das Auftreten einer durch weitergehende Oxydation eventuell entstandenen Azodicarbonsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden.

Die reine *p*-Toluolazobenzoësäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, rothen, bei  $115^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, lösen. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	69.98	70.00 pCt.
H	5.19	5.00 >
N	11.62	11.66 >

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. In der neutralen, wässrigen Lösung des Ammonsalzes erzeugen Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze keine Fällungen. Aluminiumchlorid bewirkt einen rothen, flockigen Niederschlag, der sich in Wasser beim Erhitzen nicht löst, dabei aber zu einer rothen Masse zusammenschmilzt. Kupferacetat erzeugt eine hellgrüne, flockige Fällung. Das

Silber- und Bleisalz bilden orangegefärbte Niederschläge. Ersteres ist in heissem Wasser etwas löslich. Das Quecksilberoxydsalz stellt einen rothen, harzigen Niederschlag dar.



Löst man die Azosäure in verdünntem Ammoniak und giebt unter gelindem Erwärmen Zinkstaub hinzu, so wird die ursprünglich orange gefärbte Lösung in kürzester Zeit farblos. Sie enthält nun das Ammonsalz der Hydrazosäure, welche auf Zusatz von Mineralsäuren in weissen, krystallinischen Flocken ausfällt. Ebenso glatt geht die Reduction der Azosäure in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Essigsäure vor sich. Man braucht die farblos gewordene Lösung nur in Wasser zu filtriren, um die neue Säure als krystallinische Fällung zu erhalten. Sie ist leicht löslich in den meisten gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in grossen, schwach gelblich gefärbten Blättern vom Schmelzpunkt 144°. Wie alle Hydrazoverbindungen ist auch diese Säure leicht oxydirbar. In Lösung geht sie schon durch den Sauerstoff der Luft unter Rothfärbung allmählich in die Azosäure über.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
C	69.18	69.42 pCt.
H	6.07	5.78 »

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von concentrirter Natronlauge in glänzenden Blättchen ab, welche sich beim Erwärmen in Oeltröpfchen verwandeln.

Die neutrale wässrige Lösung eines Alkalisalzes der Säure giebt mit Chlorbaryum einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in der Hitze löst.

Zink- und Bleisalze erzeugen, erstere eine weisse, gallertige, letztere eine pulverige Fällung. Das Silbersalz bildet im Augenblicke des Entstehens einen weissen Niederschlag, der sich sogleich schwarz färbt. Das Quecksilberoxydsalz stellt einen gelblichen, das Kupfersalz einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag dar.

#### Isomere Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Erhitzt man *p*-Toluolazobenzoësäure in Alkohol gelöst mit Zinn und concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade, so macht sich die rasch verlaufende Reduction durch heftiges Aufsieden der Flüssigkeit bemerkbar. Damit die Reaction nicht zu stürmisch werde, darf die Salzsäure nur in kleinen Antheilen zugegeben werden.

Schon im Beginne der Reduction scheidet sich das Zinndoppelsalz der Säure in weissen Nadeln aus, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei gesteht. Das durch Absaugen von der Mutterlauge getrennte Salz wird in Wasser gelöst und mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, welches die Abscheidung der freien Säure in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlages bewirkt. Die Fällung wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung getrocknet und abdestillirt. Die neue Säure hinterbleibt als krystallinische Masse, welche man am besten aus Essigäther umkrystallisirt. Wir erhielten so kurze, zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ , die sich bei längerem Liegen an der Luft durch Oxydation oberflächlich braun färben und sich in verdünnten Mineralsäuren, Aether, Alkohol, Essigäther, Aceton und Benzol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
C	69.58	69.42 pCt.
H	5.98	5.78 «

Die Säure bildet in Wasser leicht lösliche Alkalisalze, die sich auf Zusatz von concentrirten Alkalilaugen krystallinisch abscheiden. Eine Lösung des Natronsalzes wird durch Chlorbaryum weiss, flockig, durch Chlorzink gallertig, durch Bleiacetat weiss, pulverig gefällt. Das Silbersalz stellt einen weissen, schweren Niederschlag dar, der sich beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt.

Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ , erhielten wir durch Auflösen der Säure in heisser Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in weissen Nadeln ab, die bei  $245^{\circ}$  unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen. Es ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure, leichter löst es sich in heissem Wasser und Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$
HCl	13.17	13.11 pCt.

Mit Versuchen zur Feststellung der Constitution der neuen Säure sind wir beschäftigt.