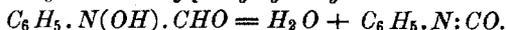


*Anhydrisirung des Formylphenylhydroxylamins zu Phenylcyanat,*

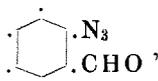
Formylphenylhydroxylamin wurde in Portionen von 0.5 g mit der doppelten Menge Phosphorperoxyd gemischt und in ganz kleinen Retorten sehr vorsichtig mit dem Leuchtflämmchen erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction ein, die starke Verkohlung zur Folge hat und allenfalls durch Zusatz von Seesand etwas abgeschwächt werden kann. Bei behutsamem Arbeiten erhält man in jeder Vorlage 1—2 Tröpfchen eines dunkel gefärbten Oels, welches schon durch die Wirkung auf Augen und Athmungsorgane die Anwesenheit von Phenylcyanat verräth. Zum sicheren Nachweis des Letzteren wurden die Destillate mittels Anilin in Diphenylharnstoff übergeführt und dieser durch den Schmelzpunkt von 235—236°, sowie alle übrigen Eigenschaften (unter Zuhülfenahme eines Sammlungspräparats) identificirt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

307. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Ueber das Oxim des Orthoazidobenzaldehyds.

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

Wir haben die früher in Aussicht gestellte Untersuchung der Orthoazidobenzaldehyde<sup>1)</sup>,



deren erstes Resultat in einer Mittheilung über neue Anthranilsynthesen<sup>2)</sup> vorliegt, inzwischen fortgesetzt und berichten im Folgenden über das Verhalten des Orthoazidobenzaldoxims gegen Aetzlaugen.

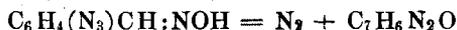
Erhält man eine Natronlösung des Oxims einige Zeit im Sieden, so bilden sich unter Entwicklung elementaren Stickstoffs folgende Substanzen:

1. Eine krystallisirte Säure,  $C_7H_6N_2O$ ,
2. Eine amorphe Säure,  $C_7H_6N_2O$ ,
3. Ein neutraler Körper,  $C_7H_6N_4O$ ,
4. Orthoaminobenzaldoxim,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CH:NOH} \end{array}$ ,
5. Orthoazidobenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$ ,
6. Anthranilsäure (?),
7. Minimale Mengen von Stoffen unaufgeklärter Natur.

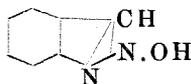
<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1315 [1901].

<sup>2)</sup> *ibid.* S. 2292; siehe ferner unsere Mittheilung über das Verhalten der Orthoazidobenzaldehyde beim Erhitzen, *ibid.* S. 3874.

Das im Sinne der Gleichung:

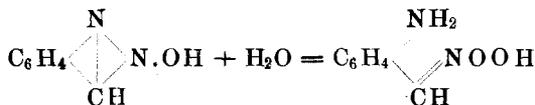


entstehende Hauptproduct der Reaction ist die unter 1. angeführte, prächtig krystallisirende Säure. Ihre Natur kann — zumal in Anbetracht ihrer Entstehungsweise — nicht zweifelhaft sein, da sie durch schwache Reductionsmittel wie Zink und Salmiak, Zinn und Salzsäure etc. unter Einbusse eines Sauerstoffatoms in Emil Fischer's Indazol übergeführt wird; sie stellt das am Stickstoffatom hydroxylierte Indazol,



(*N*-Oxyindazol) dar und gehört demnach zu der bislang nur in Form weniger Vertreter <sup>1)</sup> bekannten Klasse der cyclischen Hydroxylamin-Abkömmlinge.

*N*-Oxyindazol zeigt stark ausgeprägten Säurecharakter; es wird nicht nur von Aetzlaugen und Ammoniak, sondern schon von Soda- und sogar von Bicarbonat-Lösung ganz leicht aufgenommen und durch Essigsäure nur unvollständig wieder in Freiheit gesetzt. Unter seinen Salzen ist die Ferriverbindung durch ihre violettbraune Farbe und durch die Aetherlöslichkeit besonders charakteristisch — Eigenschaften, welche an die bekannte Konowalow'sche Isonitroparaffin-Reaction erinnern. Dass Letztere dem Oxyindazol zukommt, kann im Hinblick auf seine Structurformel nicht überraschen, denn diese stellt das innere Anhydrid einer Isonitroverbindung (einer Nitronsäure) <sup>2)</sup> dar:



Orthoaminophenylmethylenitronsäure.

Vielleicht enthalten alkalische Oxyindazol-Lösungen die Salze dieser Säure.

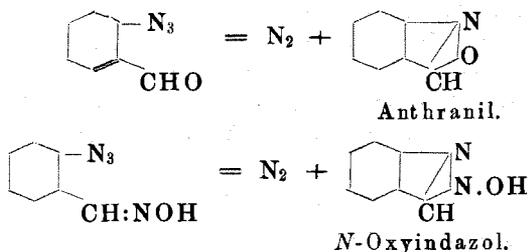
Orthoazidobenzaldehyd,  $C_6H_4 \begin{array}{c} N_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHO \end{array}$ , wird durch Erhitzen in elementaren Stickstoff und Anthranil zerlegt <sup>3)</sup>; unsere heute mitgetheilte

<sup>1)</sup> Nietzki und Braunschweig, diese Berichte 27, 3381 [1894]. Reissert, ibid. 29, 639 [1896]; Auwers, ibid. S. 1255; Zincke und Schwarz, Ann. d. Chem. 311, 329.

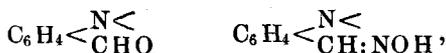
<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 54 [1902].

<sup>3)</sup> Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 3874 [1901].

Beobachtung über die Umwandelbarkeit des Orthoazidobenzaldoxims in *N*-Oxyindazol ist das genaue Analogon zu jener Anthranilbildung:



In beiden Fällen beginnt die Reaction vermuthlich mit der Abspaltung einer Stickstoffmolekel und Hinterlassung eines »Arylimids«:



welches sich dann unter entsprechender Valenzverschiebung in das Ringsystem umlagert.

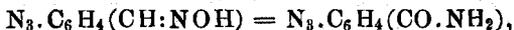
Man kann daher *N*-Oxyindazol als das Oxim des Anthranils betrachten <sup>1)</sup>.

Das gut krystallisirbare *N*-Oxyindazol ist stets (s. die Tabelle auf S. 1885 unter 2) von einer nicht minder stark sauren Substanz begleitet, welcher ebenfalls die Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  eigen zu sein scheint. Ob dieser Körper, der allen Krystallisationsversuchen widerstand und für dessen Reinheit wir daher nicht einstehen können, ein Polymerisationsproduct des Oxyindazols darstellt, muss dahingestellt bleiben.

Keinen Schwierigkeiten begegnete die Aufklärung des unter 3. aufgeführten »neutralen Körpers«. Wie seine Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$  zeigt, ist er mit dem Orthoazidobenzaldoxim isomer. Kochende Natronlauge hydrolysiert ihn in Ammoniak und Orthoazidobenzoësäure,  $\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ; aus eben dieser Säure lässt er sich zurückerhalten, wenn man dieselbe folgeweis mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak behandelt. Der »neutrale Körper«  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$  ist demnach Orthoazidobenzamid,



Seine Entstehung aus Orthoazidobenzaldoxim und Natronlauge,



ein neues Beispiel Beckmann'scher Umlagerungen, ist insofern auffallend, als derartige Isomerisationen unseres Wissens bisher nur durch saure Agentien herbeigeführt werden konnten.

Keiner Erörterung bedarf die Entstehung der Azidobenzoësäure neben ihrem Amid.

<sup>1)</sup> ibid. S. 4016.

Die Auffindung geringer Mengen von Aminobenzaldoxim endlich entspricht der häufiger gemachten Erfahrung, dass Molekularreste  $\text{Ar.N} <$  unter Aufnahme von Wasserstoff leicht in Arylamine übergehen; unter den Umwandlungsproducten der Azidoaryle und der Arylhydroxylamine finden sich bekanntlich sehr häufig primäre Aminbasen  $\text{Ar.NH}_2$ . Dieselben können als Producte der Anlagerung von Wasserstoff an das Arylimid  $\text{Ar.N} <$  betrachtet werden.

### Experimenteller Theil.

31 g Orthoazidobenzaldoxim wurden in Portionen von je 1.5 g mit je 12 ccm Wasser und 5 ccm  $\frac{2}{1}$ -n.-Natronlauge drei Stunden lang unter Rückfluss gekocht; obwohl sich nahezu ein Drittel des Ausgangsmaterials unter diesen Umständen der Reaction entzieht, ist es nicht rathsam, die Operation über die angegebene Zeit fortzusetzen, da ein Theil der Umwandlungsproducte, z. B. die Orthoazidobenzoësäure, durch die erhitzte Lauge weitere (später zu besprechende) Veränderungen erleidet. Die Flüssigkeit ist zum Schluss orangebraun und trüb; während des Kochens entweichen Ammoniak und Stickstoff und im Kühler anfangs krystallinisch, dann ölig sich verdichtende Dämpfe.

Die Lösung wird zunächst im Hagemann'schen Apparat erschöpfend mit Aether extrahirt (Aether A), dann mit Kohlensäure gesättigt, von 0.15 g ausfallenden Harzflocken filtrirt, wieder vollständig ausgeäthert (Aether B) und nun, nachdem der noch in Lösung befindliche Aether durch Erwärmen beseitigt ist, unter Kühlung mit 60 g Schwefelsäure (1 : 1 Vol.) übersäuert. Die dabei an der Oberfläche sich abscheidende, mit helleren Krystallpartieen durchsetzte, rothe Harzmasse ( $\text{H} = 1.05$  g) wird so schnell wie möglich herausgefischt, damit sie nicht den bald hernach erscheinenden, schön krystallisirenden und nur schwach rosa gefärbten Niederschlag  $\text{N}_1$  verunreinige. Man sorgt durch Einstellen in Eis für möglichst reichliche Ausscheidung, saugt nach einstündigem Stehen ab und wäscht mit gekühltem Wasser nach (7.26 g). Dem Filtrat lassen sich im »Hagemann« weitere 5.63 g derselben Substanz ( $\text{N}_2$ ) entziehen.

Die schliesslich verbleibende, schwefelsaure, wässrige Schicht erhält nur noch sehr geringe Mengen organischer Stoffe, unter welchen (den Reactionen nach zu schliessen) Anthranilsäure zu sein scheint.

#### *Orthoaminobenzaldoxim*, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ( $\text{CH} : \text{NOH}$ ).

Der Rückstand des Aethers A (12.1 g) wird mit etwa 200 ccm Wasser aufgeköcht und nach dem Erkalten von Krystallen K filtrirt; das in Lösung Gegangene, im Gewicht von 0.47 g, ist mittels Aether leicht zu sammeln und besteht aus Aminobenzaldoxim und ganz

wenig Azidobenzaldoxim, welch' letzteres beim Verreiben mit einigem cem verdünnter Salzsäure zurückbleibt. Das Aminobenzaldoxim fällt auf Zusatz von gesättigtem Kaliumacetat zum Filtrat in weissen Krystallflocken aus (0.3 g) und ist einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt analysenrein: glänzende Nadeln vom constanten Schmp.<sup>1)</sup> 136–136.5°, identisch mit einem Sammlungspräparat.

*Orthoazidobenzamid*,  $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CO \cdot NH_2)$  und *Orthoazidobenzoësäure*,  
 $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ .

Die Krystalle K lösen sich bis auf etwa 1 g in doppelt normaler Natronlauge auf (Lösung L). Das Hinterbleibende, fast reines Azidobenzamid, braucht für Analysenzwecke nur einmal (rasch) aus halbnormaler siedender Natronlauge umgelöst zu werden; beim Erkalten krystallisiren 0.8 g farblose Nadeln (Schmp. 134–135°) und beim Stehen in Eis weitere 0.05 g (Schmp. 130°). Das alkoholische Filtrat kommt zu L.

Um Letzterem die noch darin befindlichen Antheile des Orthoazidobenzamids zu entziehen, verstärkt man die Alkalität durch Zusatz 33-procentigen Natrons (zum Zweck der Zurückdrängung der Hydrolyse des Azidobenzaldoxims) und äthert dreimal aus. Das in das Extract Uebergegangene — ein Gemisch von Krystallen und Oel — wird mit ganz wenig halbnormaler Natronlauge aufgeköcht, nach dem Erkalten von einem halbfesten Oel abfiltrirt (Filtrat kommt wieder zu L) und der Filtrerrückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt<sup>2)</sup>; die beim Abkühlen erscheinenden Krystalle (0.1 g) sind ziemlich reines Orthoazidobenzamid (Schmp. 130°).

Orthoazidobenzamid bildet farblose, lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 135.5–136° (Bad 115°). Löslichkeit:

Wasser: kochend leicht, kalt sehr schwer — Benzol: kochend leicht, kalt sehr schwer — Aether: kalt schwer, warm mässig.

Chloroform: schon kalt leicht — Ligroïn: kochend ziemlich leicht, kalt sehr schwer — Aceton und Alkohol: beide heiss sehr leicht, kalt leicht.

Eisessig: ganz leicht.

0.1268 g Sbst.: 0.24 g CO<sub>2</sub>, 0.049 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 0.2367 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O. — 0.1008 g Sbst.: 32.4 ccm N (21°, 719 mm).

$C_7H_6N_4O$ . Ber. C 51.85, H 3.70, N 34.57.

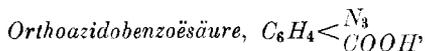
Gef. » 51.62, 51.60, » 4.29, 4.21, » 34.51.

<sup>1)</sup> Sämliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer, bedürfen also kaum einer Correctur.

<sup>2)</sup> Die kochende Lösung wird von 0.18 g Oel abfiltrirt. Letzteres erhält einen säureamidartigen, mit Wasserdampf nicht oder kaum flüchtigen Körper und mit Dampf übergelende Krystalle, welche mit Hydrazinbasen reagiren und aldehydischer Natur zu sein scheinen.

Das alkalische Filtrat L enthält überwiegend unverändertes Orthoazidobenzaldoxim, das sich in annähernd analysenreinem Zustand in einer Menge von 8.65 g beim Ansäuern mit Eisessig als dicker, fast weisser Krystallbrei (Schmelzpunkt der Nadeln 100—102°) abscheidet; das Filtrat setzt beim Stehen weitere 0.05 g bräunlich gelbe Nadeln ab, zur Hauptsache aus *Orthoaminobenzaldoxim* bestehend. Weitere 0.35 g des Letzteren lassen sich der essigsäuren Lösung durch Aether entziehen; einmal aus kochendem Wasser (Thierkohle) und aus Benzol umkrystallisirt, sind sie analysenrein (Schmp. 136—136.5°).

Uebersäuert man nun die essigsäure Flüssigkeit mit Salzsäure und äthert, unbekümmert um die wenigen, sich dabei abscheidenden Nadeln, abermals aus, so erhält man weitere 0.85 g Krystalle, deren Reinigung leicht gelingt, wenn man sie mit Wasser aufkocht, von rothem Harz filtrirt und mit Thierkohle entfärbt: beim Abkühlen erscheinen 0.52 g papierähulich verfilzte, weisse Nadeln, deren bei 144° liegender Schmelzpunkt nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol constant bei 145.5—146° (Bad 120°) liegt. Diese und alle sonstigen Eigenschaften kennzeichnen die Substanz als reine



mit welcher sie sich auch bei directem Vergleich identisch erweist.

Dem wässrigen Filtrat dieser Säure werden durch Aether 0.25 g Krystalle entzogen — ein Gemisch von Azidobenzoësäure und dem sogleich zu besprechenden N-Oxyindazol. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure, so krystallisirt das *Oxyindazol* sehr schnell in reinem Zustande aus, während die Azidosäure gelöst bleibt und nach dem Zusatz von Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Das Oxyindazol ist offenbar erst während der Verarbeitung aus noch unverändertem Azidobenzaldoxim<sup>1)</sup> (unter der Einwirkung kochender Natronlauge, s. oben) entstanden.

#### Verseifung des Orthoazidobenzamids.

Kocht man die als Azidobenzamid bezeichneten Krystalle (0.3 g) etwa eine Viertelstunde mit 30-procentiger Natronlauge, so verwandeln sie sich unter Ammoniakentwicklung in Orthoazidobenzoësäure, von welcher 0.26 g in reinem Zustande (Schmp. 145—146°, Bad 120°) beim Ansäuern ausfallen; Krystallisation aus Benzol oder Ligroïn lässt die Eigenschaften unverändert.

<sup>1)</sup> Dasselbe ist — beiläufig bemerkt — mit Wasserdampf (langsam) flüchtig. Auch die Orthoazidobenzoësäure, die an dieser Stelle gefunden wurde, ist erst während der Verarbeitung aus dem Amid entstanden.

0.0559 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 729 mm).

$C_7H_5N_3O_2$ . Ber. N 25.77. Gef. N 26.10.

### Synthese des Orthoazidobenzamids.

Beim Verreiben von 12 g Phosphorpentachlorid mit 9.8 g Orthoazidobenzoësäure verflüssigt sich das Gemisch unter Aufschäumen und starker Selbsterwärmung, indem Azidobenzoylchlorid entsteht. Ohne dasselbe zu isoliren, trugen wir den Inhalt der Reibschale langsam in concentrirtes, innen und aussen mit Eis gekühltes Ammoniak ein und saugten die dabei entstehenden Krystalle des Azidobenzamids (6.6 g, Schmp. 131—132°) nach halbstündigem Stehen ab. Eine Krystallisation aus kochendem Wasser (wobei ein wenig Harz zurückbleibt) und eine folgende aus Benzol genügten, um das Amid in analysenreinen Zustand (Schmp. 135.5—136°) überzuführen; es erwies sich mit dem aus Orthoazidobenzaldoxim erhaltenen Präparat identisch.

0.2034 g Sbst.: 0.3857 g  $CO_2$ , 0.0665 g  $H_2O$ . — 0.0719 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 723 mm).

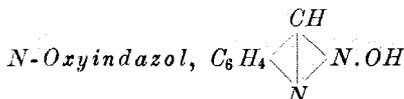
$C_7H_6N_4O$ . Ber. C 51.85, H 3.70, N 34.57.

Gef. » 51.74, » 3.66, » 34.74.

Das ammoniakalische Filtrat des Amids lieferte beim Ansäuern 2.7 g Orthoazidobenzoësäure.

### *Anthranilsäure und Substanzen unbekannter Natur.*

Aether B hinterlässt nur 0.87 g einer braunrothen, mit Krystallen durchsetzten Harzmasse, welche sich fast völlig in doppeltnormaler Natronlauge auflöst und zur Hauptsache aus einer amorphen Säure besteht; dieselbe fällt auf Zusatz von Salzsäure in voluminösen Flocken aus und giebt die wenigen, ihr beigemengten, krystallisirbaren Stoffe — anscheinend nur Orthoazidobenzoësäure — an kochendes Wasser ab. Aethert man das salzsaure Filtrat der Harzsäure zuerst so wie es ist, dann nach dem Uebersättigen mit Kaliumacetat aus, so enthält der erste Extract eine aus erkaltendem Xylol in weissen, glänzenden, bei etwa 209—210° schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure (0.1 g, nicht bis zur Constanz des Schmelzpunkts umkrystallisirt), während sich im folgenden Aetherauszug Anthranilsäure (0.05 g) vorfindet, durch die Diazotirbarkeit und das charakteristische Kupfersalz hinreichend als solche gekennzeichnet.



befindet sich zum kleinen Theil in H, zum grösseren in N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> (s. den Anfang des exper. Theils).

Man kocht Ersteres kurze Zeit mit siedendem Wasser auf, filtrirt die Hauptmenge (Harzsäure) durch ein Nassfilter und, verarbeitet die Lösung zusammen mit  $N_1$  und  $N_2$ , indem man diese im Wesentlichen aus Oxyindazol bestehenden Krystallpartieen kurze Zeit mit kochendem Wasser digerirt und nach dem Abkühlen auf  $75-80^\circ$  möglichst rasch durch ein Nassfilter von dem in der Hitze dickflüssigen, dunkel braunrothen Harz abgiesst; würde man bei noch höherer Temperatur trennen, so gingen leicht Harztröpfchen mit durch das Filter. Beim Erkalten scheidet die wässrige Lösung das Oxyindazol als schwach fleischfarbige, bouquetartig angeordnete, schwere, theilweise fest am Boden und an der Wandung haftende Nadeln aus; man sorgt durch Einstellen in Eiswasser für ausgiebige Krystallisation.

Alle auf den Filtern gesammelte Harzpartien werden so oft mit siedendem Wasser extrahirt, als noch durch Abkühlen der jedesmal bei  $70-80^\circ$  zu filtrirenden Auszüge eine Krystallisation von Oxyindazol erzielbar ist. Das schliesslich verbleibende Harz löst man in Ammoniak auf und fällt es, nachdem man einige Zeit mit Thierkohle gekocht hat, durch Salzsäure wieder aus. Diese Operation wiederholt man, bis die Harzsäure aschenfrei ist. Das salzsaure Filtrat derselben äthert man aus, um den Rückstand des noch etwas Oxyindazol enthaltenden Aetherauszugs mit den wässrigen Filtraten sämmtlicher Oxyindazol Krystallanschüsse zu vereinigen. Alle diese Lösungen werden mit Aether erschöpfend ausgezogen, und der Extractrückstand durch Krystallisation aus wenig kochendem Wasser (auch hier ist wieder etwas Harz zu entfernen) gereinigt.

Sämmtliche, auf diesem (etwas mühsamem) Wege gewonnene Krystallanschüsse sind nun in fein gepulvertem Zustand gründlich mit Aether zu verreiben, welcher Oxyindazol nur schwierig, noch anhaftendes Harz dagegen sehr leicht aufnimmt. Lässt man noch zum Schluss eine Krystallisation aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz nachfolgen, so ist das Präparat analysenrein.

Später haben wir gefunden, das es nach hinreichender Vorreinigung auch durch Umlösen aus sehr viel Aether oder durch Zusatz von Essigsäure zur ammoniakalischen Lösung, wobei es erst allmählich auskrystallisirt, von den schliesslich noch anhaftenden Beimengungen befreit werden kann. Von dem reinen Product erhält man insgesamt 9.5 g.

*N*-Oxyindazol bildet, aus Wasser krystallisirend, rein weisse (in der Regel aber schwach fleischfarbige), nur schwach glänzende Nadeln; besonders hübsch ausgebildete und stark glänzende Prismen erhält man aus langsam verdunstender Aetherlösung. Oxyindazol schmilzt bei  $139-139.5^\circ$  zu einer rothen Flüssigkeit (Bad  $120^\circ$ ), löst sich leicht in siedendem, recht schwer in kaltem Wasser, ziemlich schwierig

in Aether, ganz leicht in Alkohol, leicht in siedendem, mässig in kaltem Benzol, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Ligroin und sehr wenig in Petroläther.

0.1172 g Sbst.: 0.2707 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.113 g Sbst.: 0.2601 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.0747 g Sbst.: 14.4 ccm N 17°, 715 mm). — 0.0664 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 715 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.  
Gef. » 62.98, 62.78, » 4.71, 4.88, » 20.98, 20.89.

Die Aciditätsverhältnisse des Oxyindazols sind schon im allgemeinen Theil besprochen.

Verhalten der wässrigen (gegen Lakmus stark sauer reagirenden)

Lösung:

Sublimat: dicke, weisse, krystallinische Fällung. Zinkacetat: voluminöser Niederschlag; Zinksulfat: krystallinische, weisse Fällung. Cadmiumacetat: fällt ganz ähnlich wie Zinkacetat. Kupferacetat: braune Fällung; Kupfersulfat: etwas heller braune Fällung. Bleiacetat oder Bleinitrat: weisse Fällung. Baryt: weisse Fällung, in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in glanzlosen Wäzchen krystallisirend, Natriumnitrit: in angesäuerter, verdünnter Lösung dunkel orangerothe Färbung (enorm empfindliche Reaction): bei stärkerer Concentration in wenigen Augenblicken Brei scharlachrother Nadeln (s. unten). Eisenchlorid: erzeugt in der mit ganz wenig Natron versetzten Lösung dunkel violettbraune, sehr voluminöse Fällung, welche beim Schütteln mit Aether denselben hell rothbraun<sup>1)</sup> färbt (Konowalow's Reaction auf Nitroparaffine).

Saures Oxyindazolsilber, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Ag + C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>.

0.8 g Oxyindazol wurden in kochendem Wasser gelöst und mit einer etwa 50° warmen Lösung von 1 g Silbernitrat vermischt. Der sofort ausfallende, dicke, weisse, auch bei Siedehitze schwer lösliche Krystallniederschlag wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, sehr gründlich ausgewaschen und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz (1.07 g) getrocknet. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen und wurde deshalb nach Volhard<sup>2)</sup>-Thiele analysirt.

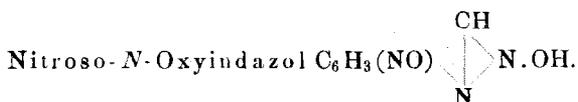
0.2145 g Sbst.: 0.0613 g H<sub>2</sub>O, 0.3518 g CO<sub>2</sub>. — 0.1815 g Sbst.: 0.0523 g Ag.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. C 44.80, H 2.93, Ag 28.80.  
Gef. » 44.73, » 3.17, » 28.81.

Das Salz schmilzt (schon etwas vorher sinternd) unter Zersetzung bei 202.5—203.5° (Bad 190°), indem es sich schon gegen 190° zu bräunen beginnt.

<sup>1)</sup> Um diese Aetherfärbung zu erzielen, müssen die Mengenverhältnisse zwischen Natron, Eisenchlorid und Aether richtig bemessen sein.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 270, 19.



Man versetzt die Lösung von 0.5 g (1 Mol.) Oxyindazol in 5 ccm doppeltnormalem Natron mit 0.27 g (1 Mol.) in wenig Wasser befindlichem Natriumnitrit und lässt sie dann unter Umrühren in 8 ccm zweifach normaler, auf 0° abgekühlter und mit etwas Eis versetzter Salzsäure eintropfen. Sofort fallen scharlachrothe Krystallflocken aus — nach kurzer Zeit in solcher Menge, dass der Gefässinhalt zu einem Magma geseht; Geruch nach salpetriger Säure wird kaum bemerkbar. Nach kurzem Stehen bei niederer Temperatur werden die Krystalle abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Thon getrocknet (0.55 g); dem Filtrat lassen sich weitere 0.06 g desselben Körpers durch Aether entziehen.

Zur Reinigung des bei etwa 154° verpuffenden Rohproducts wird dasselbe in wenig kaltem Aceton gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt; nach kurzer Zeit krystallisiren 0.35 g prachtvoll rubinrothe, glänzende Nadeln aus, deren Eigenschaften sich auch beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser nicht mehr ändern. Aus der Mutterlauge lassen sich noch 0.14 g fast reiner Substanz gewinnen.

Nitrosooxyindazol beginnt bei ca. 156° zu sintern und sich zu bräunen, bei weiterem Erhitzen wird die Substanz dunkler, schliesslich fast schwarz und bei 167° verpufft sie, indem sie in die Höhe geschleudert wird. Diese Angabe gilt unter der Voraussetzung, dass das Heizbad auf 155° vorgewärmt ist; bei langsamem Erhitzen liegt der Verpuffungspunkt niederer, z. B. bei 164°; auch die Weite des Schmelzröhrchens beeinflusst denselben.

Nitrosooxyindazol löst sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer; es krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, ponceaurothen Nadeln. In Ligroin und Petroläther ist es fast gar nicht, in Benzol sehr schwer, in Alkohol und namentlich Aceton sehr leicht löslich. Siedendes Anisol nimmt es reichlich auf, zersetzt es aber unter Gasentwicklung. Aether und Chloroform lösen leicht. Aetzlaugen und Ammoniak, selbst stark verdünntes, nehmen nitrosirtes Oxyindazol unschwer auf und scheiden es auf Säurezusatz in ziegelrothen Nadeln wieder aus.

0.1042 g Sbst.: 0.1958 g  $CO_2$ , 0.0311 g  $H_2O$ . — 0.0504 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 725 mm).

$C_7H_5N_3O_2$ . Ber. C 51.52, H 3.07, N 25.77.

Gef. » 51.25, » 3.31, » 25.73.

Nitrosooxyindazol zeigt Liebermann's Reaction in typischer Weise. Den Ort des Nitrosoradicals zu bestimmen, war wegen Ma-

terialmangel nicht möglich; wir vermuthen<sup>1)</sup> ihn im Benzolkern, weil eine kleine Substanzprobe, mit Zink und Essigsäure reducirt, eine diazotirbare Base ergab, welche sich mit Natronlauge und Luft nicht

himbeerroth färbte, demnach mit dem *Pz*-Aminoindazol<sup>2)</sup>,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \triangle \\ \text{C.NH}_2 \\ \text{NH} \\ \text{N} \end{array}$

nicht identisch zu sein schien.

Die auf der Bildung von Nitrosooxyindazol beruhende orangerothe Färbung, welche selbst in stark verdünnten, angesäuerten Oxyindazolösungen auf Zusatz von Natriumnitrit zu beobachten ist, eignet sich zur Entdeckung der kleinsten Mengen Oxyindazol.

#### Reduction des Oxyindazols zu Indazol,



Die concentrirt-alkoholische Lösung von 0.3 g Oxyindazol wurde mit 3 ccm starker Salzsäure versetzt und nach Zugabe von 0.3 g fein granulirtem Zinn unter Rückflusskühlung bis zum Verschwinden des Metalls im Sieden erhalten. Die abgekühlte und mit Aetznatron stark übersättigte Flüssigkeit gab bei wiederholtem Durchschütteln an Aether 0.23 g Indazol ab, welches nach Beseitigung des Lösungsmittels aus dem getrockneten Extract in analysenreinem Zustand hinterblieb, denn der bei 147.2–147.7° liegende Schmelzpunkt (Bad 130°) änderte sich auch beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Ligroin nicht weiter. Dass die in verdünnten Säuren glatt lösliche Base identisch mit E. Fischer's Indazol ist, zeigte ein directer Vergleich beider Präparate, sowie die folgende Analyse:

$C_7H_6N_2$ . Ber. N 23.73. Gef. N 23.87.

Auch die Dampflichkeit, der Geruch und das Verhalten unseres Präparats gegen Sublimat und gegen Silbernitrat stimmten genau mit den Eigenschaften des Indazols überein.

In der alkalisch-wässrigen Schicht liess sich mittels der oben erwähnten Nitritreaction noch etwas unverändertes Oxyindazol nachweisen.

Als 0.5 g Oxyindazol, in einer Lösung von 0.5 g Chlorammonium in 40 ccm Wasser befindlich, bei Siedetemperatur mit 2 g Zinkstaub reducirt wurden, entstand nur sehr wenig Indazol; die Hauptmenge des Ausgangsmaterials fand sich im Zinkschlamm vor und zwar in

<sup>1)</sup> Daher auch die Formel in der Ueberschrift nur mit Vorbehalt gegeben wird.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 305, 344 [1899].

Form des Zinksalzes; mittels kochender Sodalösung konnten daraus 0.3 g Oxyindazol regenerirt werden.

Durch Schwefelammonium wird Oxyindazol selbst auf kochendem Wasserbade nicht reducirt.

*Harzsäure (Polymeres N-Oxyindazol).*

Diese bereits unter der Ueberschrift »N-Oxyindazol« beiläufig erwähnte Substanz — ein gelbbraunes, allen Krystallisationsversuchen trotzendes Pulver von ganz unscharfem Schmelzpunkt — zeigt dieselbe procentuale Zusammensetzung wie das Oxyindazol.

0.1361 g Sbst.: 0.3129 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.0941 g Sbst.: 17.9 cem N (17.5°, 709 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.

Gef. » 62.70, » 4.52, » 20.48.

Vermuthlich entsteht dieser Körper durch Polymerisation aus Oxyindazol; kocht man die wässrige Lösung des Letzteren längere Zeit, so scheiden sich braune, alkalilösliche Harzflocken ab von ähnlichen Eigenschaften, wie die in der Ueberschrift bezeichnete Säure. Zusatz genügender Mengen Aetzlauge schützt das Oxyindazol vor dieser Veränderung, das Anion desselben ist demnach beständiger als die Neutralmolekel.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

**308. Eug. Bamberger: Ueber Phenylazoacetaldoxim und Hrn. Voswinckel's Triazanderivate.**

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

Meine jüngst erschienenen Darlegungen<sup>1)</sup> haben Hrn. Voswinckel von der Unhaltbarkeit seiner Formel des »Phenyläthylidenoxycyclo-

triazans«, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N< $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N} \end{matrix}$ >CH.CH<sub>3</sub>, überzeugt und ihn<sup>2)</sup> veranlasst,

für diese von ihm entdeckte und später von Grob und mir auf anderem Weg erhaltene Verbindung (sowie für eine Reihe von Abkömmlingen derselben) »den Bamberger'schen Formeln den Vorzug zu geben«. Aber auch jetzt kann er sich noch nicht zur uneingeschränkten Annahme meines Phenylazoacetaldoxim-Symbols,

CH<sub>3</sub>-C< $\begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{N:N} \end{matrix}$ >C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entschlossen; wie er »schon früher bemerkt habe, liege voraussichtlich eine Pseudosäure vor . . . . und der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 756 [1902]. <sup>2)</sup> ibid. S. 1010.