

ich nachgewiesen habe, dass die bisher gebräuchliche Auffassung der Elementgruppen als positive bzw. negative die Erklärung chemischer Reactionen erschwert und durch Berücksichtigung der Natur der einzelnen, gruppenbildenden Elemente entbehrlich gemacht werden kann, mit Henrich's Untersuchungen in gar keinem Zusammenhange steht.

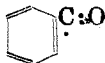
Hoffentlich sieht Hr. Henrich nun ein, dass meine Ausführungen über die Natur der Radicale weder »Anwendungen« noch »Wiederholungen« dessen enthalten, was er »schon früher entwickelt« hat.

377. August Klages: Ueber Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Juni 1902.)

Die Bildung von Doppelverbindungen fettaromatischer Ketone mit Phosphor- und Arsen-Säure ist von Klages und Allendorff¹⁾ in der Reihe des Acetophenons beobachtet worden. Nach A. von Baeyer²⁾ sind diese Verbindungen zur Klasse der Oxoniumsalze zu rechnen, mithin Derivate des vierwerthigen Sauerstoffs.

Neuerdings hat Raikow³⁾ gefunden, dass aromatische Säureester und Aldehyde ebenfalls die Fähigkeit zeigen, sich mit Orthophosphorsäure zu vereinigen, sodass, von verschiedenen, näher bezeichneten Ausnahmen abgesehen, Substanzen, die den Rest



enthalten, zur Bildung von Oxoniumsalzen befähigt sind, sobald die Carbonylgruppe mit Wasserstoff (Gruppe der Aldehyde), mit Alhyl (Gruppe der Ketone) oder mit dem Oxyalkylrest (Gruppe der Säureester) verbunden ist.

Raikow hat an die Bildung dieser Doppelverbindungen eine Anzahl theoretischer Speculationen im Sinne der V. Meyer'schen Theorie von der räumlichen Ausdehnung der Substituenten geknüpft und unter anderem auch hervorgehoben, dass nach seiner Anschauung fettaromatische Ketone mit grösserem Alhylrest, als CH_3 , zur Bildung von Doppelverbindungen nicht befähigt sein sollten.

Diese Ansicht deckt sich im allgemeinen mit den experimentellen Befunden, die im Laufe der letzten Jahre gelegentlich anderer Unter-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1298 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1212 [1902].

³⁾ Chemiker-Zeitung 1900, 367; 1901, 1134.

suchungen gesammelt wurden; es muss aber betont werden, dass eine scharf ausgeprägte Gesetzmässigkeit, wie sie Raikow für die aromatischen Aldehyde und Säureester fordert, in der Reihe der Ketone nicht zu bestehen scheint.

Aus diesem Grunde habe ich bisher von theoretischen Erörterungen Abstand genommen und begnüge mich auch heute damit, noch kurz das anzufügen, was über die Sache nachträglich ermittelt wurde:

1. Ketone mit diortho-ständigen Substituenten sind zur Bildung von Oxoniumsalzen mit Phosphorsäure nicht befähigt. Man kann daher, für diesen einen Fall, wie das auch Klages und Allendorff gethan haben, räumliche Verhältnisse im Sinne der V. Meyer'schen Theorie in Betracht ziehen.

2. Ketone vom Typus des Acetophenons vereinigen sich in der Regel mit Phosphorsäure zu Salzen der allgemeinen Formel $C_6H_5.CO.R, H_3PO_4$; aber auch hier giebt es Ausnahmen.

Doppelverbindungen mit H_3PO_4 geben ¹⁾: Acetylbenzol, *p*-Diacetylbenzol, *p*-Acetotoluol, *p*-Acetoäthylbenzol, Aceto-*o*-xylol, Aceto-*p*-xylol, Aceto-*m*-xylol, Diaceto-*m*-xylol, Acetopseudocumol, Acetocumol, Aceto-Anisol und -Phenetol, Acetothiënon. Doppelverbindungen mit H_3AsO_4 : Acetylbenzol, *p*-Acetotoluol, *p*-Acetoäthylbenzol, Acetopseudocumol, Acetoanisol.

Keine Doppelverbindung mit H_3PO_4 geben: *o*-Acetotoluol, *m*-Acetotoluol, Aceto-*p*-cymol.

Raikow hat *p*-Acetotoluol stundenlang mit Phosphorsäure geschüttelt²⁾ und keine Doppelverbindungen erhalten, während das Keton nach Klages und Lickroth³⁾ ein gut krystallisirendes Additionsproduct vom Schmp. 90° liefert. Da das *p*-Acetotoluol vermuthlich von Raikow aus Toluol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellt wurde, so ist es nicht ausgeschlossen, dass es zum Theil aus *o*- oder *m*-Acetotoluol⁴⁾ bestand, die erwiesenermaassen sich mit Orthophosphorsäure nicht zu vereinigen vermögen.

3. Fettaromatische Ketone, in denen der mit der Carbonylgruppe verbundene Alkylrest grösser ist als CH_3 , bilden gewöhnlich mit Phosphorsäure keine Oxoniumsalze. Einzige, bisher beobachtete Ausnahme ist das Propionylpseudocumol⁵⁾, welches ein gut krystallisirtes, beständiges Doppelsalz liefert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1298 [1898]; 32, 1549 [1899].

²⁾ Chemiker-Zeitung 1901, 1137. ³⁾ Diese Berichte 32, 1557 [1899].

⁴⁾ Vergl. Bl. 42, 95 und Beilstein 3, 146.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 1563 [1899].

Geprüft wurden: Propionylbenzol, *p*-Propionyltoluol, Butyryl- und Isobutyryl-Benzol, Butyryl-*m*-xylol, *p*-Propionyläthylbenzol, Propionylanisol, Propionylphenetol, Butyrylphenetol.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**378. Emil Fischer und Richard Blochmann:
Ueber einige neue Indazolderivate.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

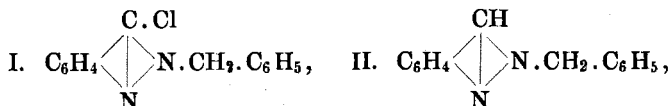
(Eingegangen am 21. Juni 1902.)

Wie vor einiger Zeit ¹⁾ gezeigt wurde, lässt sich die *o*-Hydrazinobenzoësäure bezw. deren Anhydrid durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und nachfolgende Reduction in Indazol verwandeln. Dieselbe Methode ist anwendbar auf die Alkylderivate der Hydrazinsäure von der Formel $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$, und diese lassen sich sehr leicht aus den Hydrazonen der *o* Hydrazinobenzoësäure durch Reduction gewinnen. Wir haben die Reactionsfolge zunächst geprüft für die Benzylidenverbindung, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Sie wird durch Natriumamalgam fast quantitativ in die *o*-Benzylhydrazinobenzoësäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt.

Diese geht leicht in das Anhydrid, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über.

Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht aus Letzterem das *Iz*-2-Benzyl-3-Chlorindazol (I), welches durch Reduction mit Zink und Salzsäure in *Iz*-2-Benzyl-indazol (II), übergeht.



Alle diese Vorgänge liefern nahezu die theoretische Ausbeute, und da die als Ausgangsmaterial dienenden Hydrazone in zahlreichen Combinationen herzustellen sind, so wird man voraussichtlich auf diesem Wege sehr verschiedene Indazolderivate bereiten können.

**Benzyliden-*o*-Hydrazinobenzoësäure,
 $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.**

Man löst das Hydrochlorat der *o*-Hydrazinobenzoësäure in 15 -- 20 Theilen warmem Wasser, kühlt auf 50° ab und fügt dann unter kräftigem Umschütteln Benzaldehyd allmählich zu. Die Flüssigkeit

¹⁾ E. Fischer und O. Seuffert, diese Berichte 34, 795 [1901].