

um später durch schwach gelbe, am Boden sich ausscheidende Prismen ersetzt zu werden. Nach 3 $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen werden diese von der noch heissen Flüssigkeit filtrirt (0.6 g vom Schmp. 225—232°) und letztere auf 0° abgekühlt; dadurch werden abermals 0.85 g von annähernd demselben Schmelzpunkt zur Abscheidung gebracht; die Mutterlauge giebt an Aether weitere 0.14 g unreinere Substanz ab.

Alle diese Oxydationsproducte erweisen sich — einmal oder eventuell zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt — als reine, constant bei 250.5—251° (Bad 235°) schmelzende *o, o'*-Azoxybenzoësäure.

0.1283 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂O₅. Ber. C 58.74, H 3.50.

Gef. » 59.18, » 3.88.

Zum Ueberfluss wurde sie noch in Form des charakteristischen Phenylhydrazinsalzes (Schmp. 162°, Bad 159°) identificirt.

Die eisessigsäuren Mutterlauge ergaben bei fractionirtem Eindunsten zunächst weitere Mengen *o*-Azoxybenzoësäure, schliesslich aber eine durch ihren Krystallhabitus und ihre Farbe von letzterer unterschiedene Substanz von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt. Auch sie liess sich durch Umlösen leicht reinigen und durch den Schmelzpunkt (179—180°), Löslichkeitsverhältnisse etc. als die oben beschriebene Aldehydsäure COOH.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.CHO identificiren.

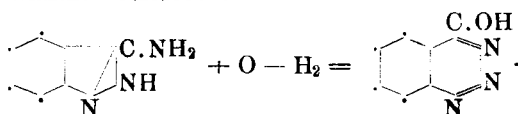
Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums, Juli 1903.

680. Eug. Bamberger und S. Wildi:

Ueber die Oxydation von Amino-indazolen und über eine eigenthümliche Bildungsweise des Dichlor-indazols.

(Eingegangen am 14. November 1906.)

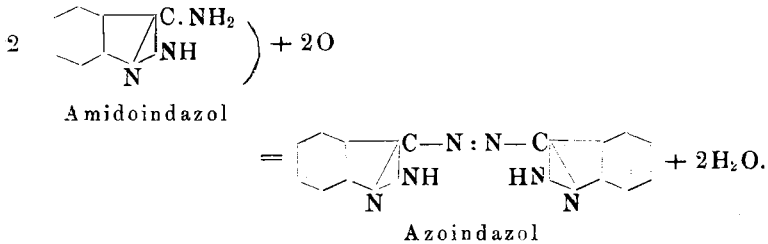
Nach Beobachtungen von Bamberger und v. Goldberger¹⁾ lassen sich die im Pyrazolkern amidirten Indazole durch die verschiedensten Sauerstoffquellen (Permanganat, Bichromat, Persulfat, Peroxyd . . .), wenn dieselben in saurer Lösung zur Einwirkung gelangen, in Oxyphentriazine überführen:



¹⁾ Diese Berichte 31, 2637 [1898] und Ann. d. Chem. 305, 295, 333, 359, 370.

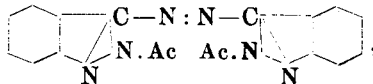
Wie die citirten Autoren bereits bemerkt haben, nimmt die Oxydation einen anderen Verlauf, wenn die genannten Basen in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oder — noch einfacher — mit Luft oxydirt werden; in diesem Falle entstehen an Stelle der ungefärbten Oxyphentriazine bronceglänzende, dunkelbordeauxrothe Farbstoffe¹⁾ mit basischem Charakter.

Die letzteren, deren Untersuchung seiner Zeit in Aussicht gestellt wurde, haben wir als die »Azokohlenwasserstoffe« der Indazolreihe erkannt; die Oxydation vollzieht sich im Sinne der Gleichung



Das Bemerkenswerthe dieses Vorganges liegt in den Umständen, unter welchen er stattfindet: er vollzieht sich lediglich unter der Einwirkung von Luft und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar in solchem Betrage (etwa 90 pCt. der Theorie), dass er das geeignetste Mittel zum Nachweis geringer Mengen im Pyrazolkern amidirter Indazole darbietet; die Rothfärbung, welche sich nach kurzem Schütteln mit Alkalien bei Luftzutritt einstellt, zeigt jene Basen mit ausserordentlicher Schärfe an. Die Reaction ist allen bisher dargestellten²⁾ *Pz*-amidirten Indazolen gemeinsam.

Die Azoindazole sind ausgesprochenere, auch mit verdünntesten Mineralsäuren sich zu Salzen vereinigende, Wolle und Seide kräftig anfärbende Basen, aus welchen mittels Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid Diacylabkömmlinge,



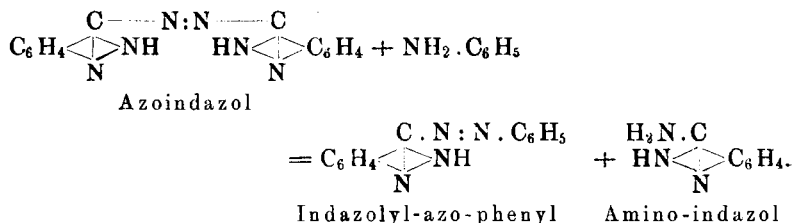
hergestellt werden können, deren Farbenintensität derjenigen der Azoindazole erheblich nachsteht; da sich die Acylderivate in Säuren nicht auflösen, so muss die im Pyrazolkern der Azoindazole vorhandene

¹⁾ Die Angabe (diese Berichte 31, 2639 [1898] und Ann. d. Chem. 305, 306), dass dieselben diazotirbar sind, beruht auf einem Irrthum, wahrscheinlich auf einer Verwechslung.

²⁾ Bamberger, Ann. d. Chem. 305, 320, 346, 368.

Imidgruppe als Trägerin ihrer basischen Eigenschaften betrachtet werden¹⁾.

Unter der Einwirkung siedenden Anilins wird das eine der beiden Indazolradicale im Azoindazol durch Phenyl verdrängt, indem gleichzeitig Aminoindazol entsteht:

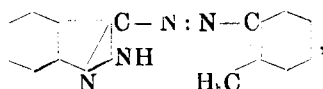


Der auf so eigenthümliche Weise²⁾ sich bildende (in Alkalien lösliche) Azokörper ist identisch mit dem von Bamberger und v. Goldberger aus Indazol und Diazobenzol dargestellten Farbstoff. Von einem weiteren Reactionsproduct ist im experimentellen Theil die Rede.

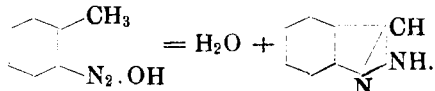
Jener geringe Rest von Aminoindazol, welcher bei der Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff nicht zur Bildung von Azoindazol verbraucht wird, findet sich theils im unveränderten Zustand, theils in Form von Ammoniak und in Form einer Säure vor, über deren Natur wir in Folge von Materialmangel nicht in's Klare kommen konnten.

Bildung von Dichlor-indazol aus Diazo-*o*-toluidin.

Das Aminoindazol wird bekanntlich durch Reduction des *Py*-3-*o*-Tolylazindazols³⁾,



und dieser Farbstoff selbst durch Einwirkung von Natronlauge auf diazotirtes *o*-Toluidin erhalten⁴⁾. Bei der letztgenannten Reaction tritt stets Indazol⁴⁾ als Nebenproduct auf, im Sinne der Gleichung:

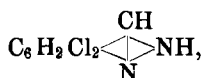


¹⁾ Dass diese Imidgruppe der Molekel auch saure Eigenschaften verleihen kann (also amphoter ist), zeigt die Alkalilöslichkeit der Indazolazofarbstoffe (s: später und Ann. d. Chem. 305, 289).

²⁾ Ueber derartige Verdrängungserscheinungen bei Azofarbstoffen s. Bamberger, diese Berichte 28, 1893 [1895].

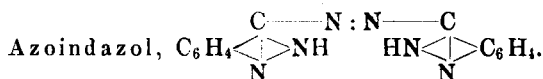
³⁾ Bamberger, Ann. d. Chem. 305, 345 [1899]. ⁴⁾ Ibid. S. 341.

In einem besonderen Fall (in welchem 4 kg *o*-Toluidin von Hrn Collinson diazotirt wurden), fanden wir das Indazol von einem zweiten Körper begleitet, welcher sich als das bisher unbekannte Dichlor-indazol,



herausgestellt hat. Die zu seiner Entdeckung führenden Operationen waren genau die früher¹⁾ beschriebenen: die salzsaure *o*-Tolyldiazoniumlösung ist auch diesmal in eine -15° kalte, mit etwas Kochsalz versetzte Natronlauge gegossen und nach 48-stündigem Stehen (bei etwa -10 bis -5°) verarbeitet worden. Bei der Extraction des rohen *o*-Tolylazindazols mit viel Salzsäure ging ein Gemisch von Indazol und Dichlorindazol in Lösung. Wie sich das Letztere unter den obwaltenden Umständen bilden konnte, ist schwer zu sagen.

Experimenteller Theil.



Man leitet bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von 5 g Aminoindazol in 350 ccm Wasser + 100 ccm doppelnormaler Natronlauge so lange einen mit alkalischer Permanganatlösung gereinigten Luftstrom, bis keine Flocken mehr ausgeschieden werden, wozu 48–60 Stdn. erforderlich sind. Dann saugt man die rothe Fällung von der nur noch hellrosa gefärbten Flüssigkeit ab und kocht zur Entfernung beigemengten Aminoindazols mit etwas Wasser aus. Der Filtrückstand wiegt nach dieser Behandlungsweise 4.2 g und ist, nach Ausweis des bei etwa 228° liegenden Schmelzpunktes, nahezu reines Azoindazol. Zum Zweck der Analyse wird es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, welcher es reichlich, aber so langsam löst²⁾, dass man gut thut, den Farbstoff längere Zeit mit ihm unter Rückflusskühlung in Berührung zu lassen; sollen hinreichende Substanzmengen auskrystallisiren, so muss die Lösung etwas eingedampft werden. Aceton verhält sich als Lösungsmittel ähnlich wie Alkohol. Zur Reinigung ist auch das in Salpetersäure schwer lösliche Nitrat verwendbar.

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 341.

²⁾ Man filtrirt die heisse, alkoholische Lösung von Spuren eines dunkelbraunrothen Pulvers ab.

Neben Azoindazol entstehen Ammoniak und geringe Mengen einer beim Ansäuern des Farbstofffiltrats braun und schmierig ausfallenden Säure.

Azoindazol bildet dunkelbordeauxrothe, stark glänzende Nadelchen mit intensiv grünem Flächenschimmer, welche bei 229.5° (corr.) schmelzen, aber schon etwas früher zu sintern beginnen; bei sehr raschem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt noch einige Grade höher. In Wasser und Ligroin löst es sich sehr wenig, in kaltem Benzol, Toluol und Xylol recht schwer. Aether nimmt es schwierig, Chloroform — namentlich kochend — etwas leichter auf. Concentrirte Schwefelsäure löst mit hellblutrother Farbe.

Analyse des im Dampfschrank bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparats:

0.1529 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.093 g Sbst.: 27.4 ccm N (17°, 715 mm).

C₁₄H₁₀N₆. Ber. C 64.12, H 3.82, N 32.06.

Gef. » 64.12, » 3.85, » 32.07.

Der im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Farbstoff zeigte die der Formel C₁₄H₁₀N₆ + C₂H₆O entsprechende Zusammensetzung:

0.1381 g Sbst.: 0.3161 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1338 g Sbst.: 0.3073 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.15 g Sbst.: 0.3428 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.0762 g Sbst.: 19.6 ccm N (17.5°, 713 mm).

Ber. C 62.33, H 5.19, N 27.28.

Gef. » 62.41, 62.63, 62.33, » 4.99, 5.19, 5.01, » 27.85.

Nur in einem unter vielen Fällen erwies er sich auch unter diesen Umständen als alkoholfrei:

0.2071 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 45.7 ccm N (21°, 722 mm).

C₁₄H₁₀N₆. Ber. C 64.12, H 3.82, N 32.06.

Gef. » 64.30, » 4.12, » 31.91.

Azoindazol löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit tiefrother Farbe leicht auf und scheidet sich auf Zusatz von Alkalien in voluminösen, rothen Flocken wieder ab; fügt man zu diesen Lösungen etwas concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure, so krystallisirt das Chlorhydrat bezw. das Nitrat in reichlicher Menge in Form dunkelbordeauxrother, grün schimmernder, feiner Nadelchen aus; das Nitrat ist in überschüssiger Säure so schwer löslich, dass das Filtrat der Salzfallung nahezu farblos ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₄H₁₀N₆, 2HNO₃:

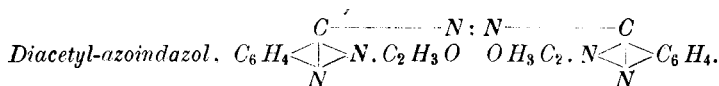
0.0712 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 725 mm).

Ber. N 28.86. Gef. N 29.02.

Azoindazol zeigt auch (sehr schwach) saure Eigenschaften: es löst sich in doppeltnormaler Natronlauge beim Erhitzen mit blaustichig

rother, fuchsinähnlicher Farbe auf. Beim Erkalten krystallisirt es zum grössten Theil in dunkelrothen Flocken wieder aus. — Seide und Wolle werden im sauren Bad rosa (eosinähnlich) gefärbt. —

Schüttelt man die rothe Lösung des Azoindazols kurze Zeit mit Zinkstaub, so entfärbt sie sich, indem Amidoindazol entsteht.



0.5 g Azoindazol werden mit wenig Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung aufgekocht, beim Erkalten krystallisirt das Acetylproduct (0.5 g) in fast reinem Zustand aus. Zum Zweck der Analyse wurde es einmal aus kochendem Benzol umgelöst.

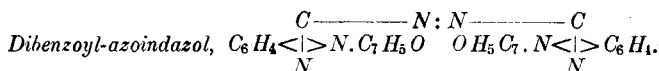
Aeusserst feine, hell orangegelbe, zu einem weichen, elastischen Filz verwachsene Nadeln, welche sich bei etwa 210° (corr) unter Aufschäumen zersetzen — etwa, weil die Substanz sich schon unterhalb 200° dunkel färbt und, bevor der Zersetzungspunkt erreicht ist, fast schwarz geworden ist. In kochendem Alkohol ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit graustichig dunkelblauer, durch Wasseranziehung allmählich in Roth übergehender Farbe auf.

0.1503 g Sbst.: 0.3441 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.0794 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 713 mm).

C₁₈H₁₄N₆O₂. Ber. C 62.43, H 4.05, N 24.27.

Gef. » 62.44, » 4.35, » 24.08.

Das in Mineralsäuren unlösliche Acetylproduct wird durch warme, verdünnte (wässrige oder alkoholische) Natronlauge rasch zu Azoindazol verseift.



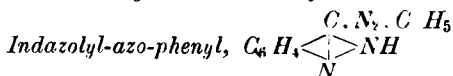
Man fügt der Lösung von 0.5 g Azoindazol in 50 ccm Pyridin tropfenweise 5 ccm Benzoylchlorid hinzu und überlässt die zum Schluss orange gewordene Flüssigkeit einige Stunden sich selbst; dann giesst man, unbekümmert um etwaige Krystallausscheidung, in gut gekühlte, verdünnte Salzsäure, filtrirt das nun g-fällte Benzoylproduct ab und wäscht es mit Ammoniak zur Entfernung allfälliger beigemengter Benzoësäure aus (0.88 g). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol schmilzt das Präparat — ein orangegelbes, unter dem Mikroskop als Büscheln und Knollen stark glänzender Nadeln erscheinendes Krystallpulver — unter lebhaftem Aufschäumen bei 195—196° (corr., Bad 160°). Aether löst schwer, Alkohol sehr wenig, Benzol kochend spielend, kalt ziemlich leicht, Aceton kalt schwer, siedend ziemlich schwer, Ligroin und Petroläther sehr schwer, Chloroform schon kalt sehr leicht. Auf Zusatz von Alkohol zur Chloroformlösung fällt es hübsch krystallisirt aus. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie die zuvor beschriebene Acetylverbindung.

0.1401 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

C₂₈H₁₈N₆O₂. Ber. C 71.49, H 3.83.

Gef. » 71.44, » 4.12.

Einwirkung von Anilin auf Azoindazol.



4 g Azoindazol blieben eine Stunde lang der Einwirkung von 12 ccm frisch destillirten, siedenden Anilins überlassen. Die Lösung, deren anfangs dunkelblutrothe Farbe schliesslich zu Orange aufgehellt war, setzte nach meh stündigem Stehen braungelbe, erst oberhalb 300° schmelzende Kryställchen ab (0.66 g). Die Mutterlauge, in 150 ccm doppeltnormaler Salzsäure eingetragen, schied schmutzig braungelbe Flocken aus, welche nach einigem Stehen abfiltrirt und mit Salzsäure gewaschen wurden. (Filtrat = B)

Wird der noch feuchte Filterinhalt zunächst 2 Mal mit je 100 ccm und darauf noch 10 Mal mit je 50 ccm doppeltnormaler Natronlauge ausgekocht, so bleibt ein glänzend schwarzer, in der Kälte spröder und leicht zerreiblicher Harzklumpen (1 g) zurück, welcher an Alkalien nur noch minimale Substanzmengen abgibt; es gelang nicht, aus demselben einen wohldefiniten Körper herauszuarbeiten.

Die vereinigten, chromgelb gefärbten Natronlösungen wurden erst mit concentrirter Salzsäure abgestumpft, dann mit verdünnter übersäuert; es fallen citronengelbe, beim Erhitzen krystallinisch werdende, sehr voluminöse Flocken aus (0.6 g), welche gemeinsam mit den oben erwähnten, direct aus der Anilindlösung erhaltenen 0.66 g mit Xylol ausgekocht werden. Dabei hinterbleibt in einem Beirage von 0.6 g das in diesem Solvens auch bei Siedetemperatur sehr wenig lösliche

»Azoindazolhydrat«

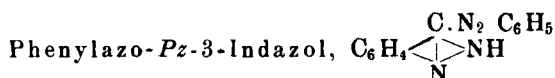
dessen Name lediglich die ungefähre procentuale Zusammensetzung, nicht aber die uns unbekannte Constitution des Körpers ausdrücken soll. Zum Zweck der Analyse wurde es bis zur Schmelzpunktconstanz aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, welcher es langsam, aber ziemlich reichlich löst und beim Erhitzen in dunkel messinggelben, bronzeglänzenden Nadeln vom Schmp. 333.5° (Bad 310°) absetzt. Die Krystalle sind in Aether und Aceton schwer, in Benzol und Ligroin kaum, in Xylol äusserst spärlich und in Chloroform sehr wenig löslich. Nicht zu verdünnte Aetzlauge nimmt sie beim Erwärmen vollständig auf und setzt sie beim Ansäuern in schwefelgelben Flocken wieder ab.

0.0957 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0137 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 0.2457 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.0563 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 727 mm). — 0.0763 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 725 mm).

C₁₄H₁₂N₆O. Ber. C 60.00, H 4.29, N 30.00.

Gef. » 60.54, 60.24, » 5.07, 4.91, » 28.92, 28.80.

Das nach Entfernung des eben beschriebenen Körpers hinterbleibende Xylolfiltrat erstarrt, wenn es hinreichend eingeeengt wird, zu einer weichen, gelatinös aufgequollenen, gelben Masse, welche so oft aus siedendem Xylol umkrystallisirt wird, bis der bei 190.5–192.5° (corr.) liegende Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöht. Das Präparat (0.4 g) erwies sich identisch mit dem von Bamberger und von Goldberger aus Indazol und Diazotat dargestellten¹⁾



Wie dieses löst sich unsere Substanz in englischer Schwefelsäure mit intensiv carmoio-rother, in concentrirter Salzsäure mit dunkel himbeerrother Farbe auf. Auch das Verhalten gegen Natronlauge, welche schwierig, aber beim Erwärmen vollständig löst, ist das gleiche. Der Schmelzpunkt wurde früher zu 188–188.5° (185.5–186° uncorr.) angegeben. Die Differenz von nahezu 3° ist vermuthlich dem Umstand zuzuschreiben, dass das aus Indazol und Diazotat seiner Zeit hergestellte Präparat in zu geringer Menge vorlag (es reichte gerade zu einer Stickstoffbestimmung aus).

Analyse des aus Azindazol erhaltenen Körpers:

0.1441 g Sbst.: 0.3736 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.0736 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 721 mm). — 0.0825 g Sbst.: 18.6 ccm N (19°, 26 mm).

C₁₃H₁₀N₄. Ber C 70.27, H 4.51, N 25.22.

Gef. » 70.78, » 5.12, » 24.32, 24.69.

Das früher erwähnte Filtrat B enthält Aminoindazol (0.48 g) und Azindazol (0.58 g), offenbar erst während der Aufarbeitung durch den Luftsauerstoff aus erstereem entstanden. Das Gemisch liess sich durch kochendes Wasser zerlegen, nachdem B mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das unangegriffene Anilin mit Dampf abgeblauen war.

Analog dem Pz Aminoindazol verhalten sich



3-Pz-Amino-2,6-Bz-dimethylindazol

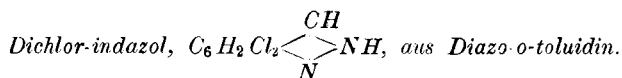
3-Pz-Amino-2-Bz-methylindazol

gegenüber Natronlauge und Luft; Bildungsweise und Eigenschaften der aus denselben entstehenden Oxydationsproducte²⁾ lassen auch

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 343.

²⁾ Ann. d. Chem. 305, 321 und 369. Die beiden Farbstoffe wurden nur in ganz geringen Mengen dargestellt, da die zu Grunde liegenden Amidoindazole sehr schwer zugänglich sind.

ohne Analysencontrole keinen Zweifel, dass dieselben tetra- bzw. dimethylirtes Azcindazol darstellen. Aus dem Dimethylazcindazol wurde neben dem Farbstoff eine aus erkaltendem Wasser in farblosen, seideglänzenden, bei etwa 160° schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure erhalten, welche wegen Materialmangel ununtersucht blieb.



Das beim Stehenlassen einer alkalisirten *o*-Tolyldiazoniumlösung ausgeschiedene Tolylazcindazol (aus 4 kg *o*-Toluidin) wurde sehr oft mit doppeltnormaler Salzsäure (7 L) ausgezogen und der Extract in früher²⁾ angegebener Weise auf »Indazol« verarbeitet. Letzteres erwies sich als ein Gemisch eines in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslichen und eines äusserst schwer löslichen Körpers³⁾; jener ist Indazol, dieser Dichlorindazol. Man kann beide auch durch Dampfdestillation trennen, da das Dichlorindazol ausserordentlich viel schwerer flüchtig ist als Indazol selbst; Benzol oder Chloroform sind ebenfalls verwendbar, indem sie Indazol erheblich leichter als seinen Begleiter lösen.

Dichlorindazol krystallisirt aus erkaltendem Xylol in seideglänzenden, papierartig verfilzten, weissen Nadeln vom Schmp. 242—242.5° (corr.), welche mit Dampf nur sehr langsam flüchtig sind und sich in concentrirter Salzsäure nicht viel reichlicher lösen als in Wasser; letzteres trübt die mit concentrirter Salzsäure hergestellte Lösung. Neben schwach basischen besitzt das Dichlorindazol auch schwach saure Eigenschaften, löst sich in kochender verdünnter Natronlauge auf und krystallisirt zum grossen Theil beim Erkalten als solches wieder aus. Beim Erhitzen sublimirt es in Form eines aus wolligen Nadelchen bestehenden Regens. Löslichkeit:

Wasser: kochend äusserst schwer, kalt fast garnicht.

Aceton: kochend leicht, kalt ziemlich leicht. Alkohol: ähnlich wie Aceton. Aether: mässig leicht.

Chloroform: selbst kochend ziemlich schwer.

Benzol: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. Xylol: kochend leicht, kalt schwer.


²⁾ Ann. d. Chem. 305, 340.

³⁾ Ausserdem befindet sich im »Robindazol« ein mit verdünnter kalter Natronlauge extrahirbarer und ein indifferenten, in den üblichen Solventien sehr schwer löslicher Körper (vielleicht ein Trichlorindazol). In die nähere Untersuchung dieser weiteren Nebenproducte konnten wir aus äusseren Gründen nicht eintreten.

0.1598 g Sbst.: 0.2443 g AgCl. — 0.1168 g Sbst.: 15.9 ccm N (18.5°, 730 mm).

$C_7H_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 37.96, N 14.97.

Gef. » 37.94, » 15.03.

Das Verhalten des Dichlorindazols ist demjenigen des früher ¹⁾ beschriebenen Dibromindazols, $C_6H_2Br_2$ , so ähnlich, dass

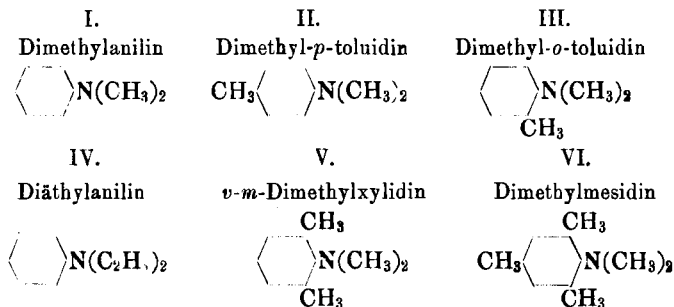
beiden Körpern wahrscheinlich analoge Strukturformeln zuzuweisen sind. Der nur schwach ausgeprägte Säurecharakter des Dichlorindazols beweist — in Verbindung mit seiner grossen Beständigkeit —, dass keines der zwei Chloratome dem Pyrazolkern angehört. *Pz*-Halogenindazole lösen sich schon in verdünnten, kalten Aetzlaugen auf ²⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums. — December 1901.

681. Eug. Bamberger und Leo Rudolf: Ueber den Einfluss gewisser Substituenten auf die Oxydation tertiärer Arylamine zu Amin-oxyden.

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Dimethylanilin lässt sich bekanntlich durch Sulfomonopersäure in ganz kurzer Zeit mit fast theoretischer Ausbeute (97 pCt.) in Dimethylanilinoxid umwandeln ³⁾. Es war auffallend, dass dieser Oxydationsprocess durch gewisse Substituenten erheblich verlangsamt ⁴⁾ oder sogar, wie wir neuerdings feststellten, vollständig verhindert wird. Zur Aufklärung der einschlägigen, offenbar in das Kapitel der »antireactiven Substituentenwirkungen« gehörigen Verhältnisse haben wir:



¹⁾ Bamberger, diese Berichte 32, 1788 [1899].

²⁾ *ibid.* 1786 und Ann. d. Chem. 305, 358.

³⁾ Diese Berichte 35, 1082 [1902]. ⁴⁾ *ibid.* 32, 352 und 354 [1899].