

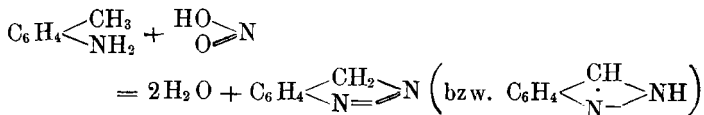
röhrenartige Form der von uns verwendeten »Birne« ist die Vermischung des Sulfiddampfes mit dem Stickstoff und der daraus entstehende Fehler möglichst klein gemacht worden.

Von praktischer Bedeutung ist es, ob sich die drei Sulfide unzersetzt destillieren lassen. P_2S_5 wurde daraufhin schon früher untersucht (s. die 2. Mitteilung), für P_4S_3 und P_4S_7 machte es der Verlauf der Dampfdichtekurven von vornherein wahrscheinlich. Als wir von den letztgenannten die Hälfte einer gewissen Menge in einer Kohlen säureatmosphäre bei gewöhnlichem Druck abdestillierten, ließ sich weder durch den Schmelzpunkt noch die Analyse ein Unterschied zwischen Rückstand und Destillat feststellen. Doch zeigte der Phosphorgeruch des destillierten P_4S_3 , daß hier eine geringfügige Zersetzung stattfand, wie sie auch schon von Mai und Schaffer¹⁾ beobachtet worden ist.

120. P. Jacobson und L. Huber: Über Bildung von Indazolkörpern aus orthomethylierten Anilinbasen.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson; eingeg. am 25. Febr. 1908.)

Seit längerer Zeit ist es aus den Untersuchungen von O. N. Witt, Nölting und Grandmougin²⁾ bekannt, daß bei der Diazotierung von orthomethylierten Anilinbasen und darauf folgendem Verkochen der sauren Diazolösung ein Eingriff der Doppelstickstoffgruppe in die orthoständige Methylgruppe unter Ringschluß erfolgen kann. Es entstehen derart Indazolderivate — eine Reaktion, der man einen einfachen summarischen Ausdruck in der Gleichung:



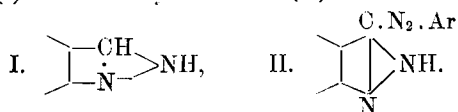
geben kann. In den letzten Jahren hat Nölting³⁾ eine ausführliche Mitteilung über diesen Prozeß veröffentlicht, der aber nur dann mit beträchtlicher Ausbeute verlief, wenn in dem benutzten Amin Nitrogruppen (oder Bromatome) als Kernsubstituenten zugegen waren.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 870 [1903].

²⁾ Diese Berichte **23**, 3635 [1890]; **25**, 3149 [1892]. — Vergl. ferner Michel, Grandmougin, diese Berichte **26**, 2349 [1893]; Gabriel, Stelzner, diese Berichte **29**, 303 [1896].

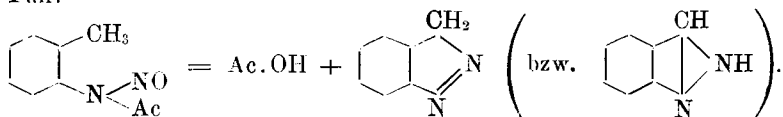
³⁾ Diese Berichte **37**, 2556 [1904].

Fehlten dagegen solche begünstigenden Substituenten, so war beim Verkochen der Diazoniumsalze keine Indazolbildung zu bemerken¹⁾. Doch gelang es durch andersartige Behandlung, auch in solchen Fällen die Diazokörper zum Indazolringschluß zu veranlassen. Bamberger²⁾ zeigte, daß orthomethylierte Diazoniumsalze unter der Einwirkung von Natronlauge je zwei Indazolkörper — das einfache Indazol (I) und sein Arylazoderivat (II) — liefern. Nöltig³⁾ fand,

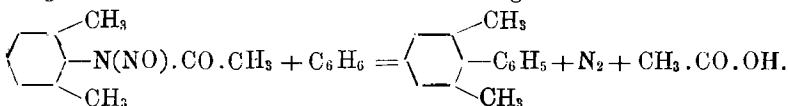


daß diazotiertes *o*-Toluidin bei der Zersetzung in neutraler Lösung zum Teil sich in Indazol umwandelt. Aber die Ausbeuten an Indazol selbst bzw. seinen Homologen sind bei diesen Prozessen so winzig, daß dieser Weg für präparative Zwecke kaum in Betracht kommen kann.

Durch einen Zufall haben wir eine Reaktionsfolge aufgefunden, die einen recht glatten Übergang der orthomethylierten, von negativen Substituenten freien Anilinbasen zu Indazolen ermöglicht. Sie beruht darauf, daß die *N*-Nitrosoverbindungen der acylierten, orthomethylierten, aromatischen Amine beim gelinden Erwärmen in einem geeigneten Lösungsmittel (besonders Benzol) sich in das entsprechende Indazol verwandeln, indem das Acyl als Säure abgespalten wird, z. B. im einfachsten Fall:



Zu dieser Beobachtung wurden wir geführt, als wir aus hier nicht zu erörternden Gründen das 2,6-Dimethyl-diphenyl gewinnen wollten und zu diesem Zweck auf Nitroso-acet-*c-m*-xylylid Benzol einwirken ließen, wobei wir entsprechend Bambergers⁴⁾ am Nitroso-acetanilid ausgeführten Versuchen eine Reaktion in folgendem Sinn erwarteten:



¹⁾ Versuche am *o*-Toluidin: diese Berichte **23**, 3644 [1890]; **25**, 3153 [1892]; Versuch am *a-m*-Xylidin: diese Berichte **29**, 309 [1896].

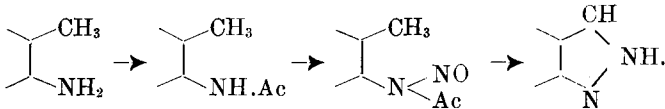
²⁾ Ann. d. Chem. **305**, 289 ff., 306—307, 340 [1899]; vergl. auch Bamberger, Wildi, diese Berichte **39**, 4278, 4284 [1906].

³⁾ Diese Berichte **37**, 2556, 2574 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 366 [1897].

Aber zu unserer Überraschung trat nicht die geringste Stickstoffentwicklung ein; vielmehr bildete sich in guter Ausbeute ein wohlbeständiger stickstoffhaltiger Körper, das unten näher beschriebene 7-Methylindazol¹⁾.

Um also eine orthomethylierte Anilinbase in das entsprechende Indazol recht glatt überzuführen, braucht man nur die Base zu acylieren, die Acylverbindung zu nitrosieren und das Acyl-nitrosamin in Benzollösung zu erwärmen:



Die Methode wird im Folgenden an drei einfachen Beispielen erläutert. Sie dürfte namentlich für den Stammkörper der Gruppe das von E. Fischer und Kuzel²⁾ entdeckte Indazol — und mehrere seiner *Bz*-Methylhomologen zurzeit die bequemste Darstellung bieten und auch dem von E. Fischer und Seuffert³⁾ ausgearbeiteten, von der Anthranilsäure ausgehenden Verfahren vorzuziehen sein.

Erinnert sei daran, daß nach Heusler⁴⁾ *o*-Diazaminotoluol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Benzollösung das Indazol in nicht sehr beträchtlicher Ausbeute liefert, und daß nach Nölting⁵⁾ der Übergang der nitrierten orthomethylierten Diazoniumsalze in Nitroindazole besonders gut verläuft, wenn man in Eisessiglösung arbeitet. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Reaktionen die Acetyl-nitrosoamine als Zwischenprodukte auftreten, zumal bekanntlich v. Pechmann und Frobenius⁶⁾, sowie Wohl⁷⁾ gezeigt haben, daß aus Diazokörpern durch Acylierung — freilich in alkalischer Lösung — Acyl-nitrosoamine entstehen.

I. Indazol aus *o*-Toluidin.

Die Nitrosierung des Acet-*o*-toluids läßt sich nicht gut ausführen. An dem gewonnenen Rohprodukt, das die Reaktionen einer

¹⁾ Die ersten Versuche habe ich mit Hrn. Dr. F. Hönigsberger 1903 angestellt. Die Gewinnung des 2,6-Dimethyl-diphenyls ist seither auf anderem Wege gelungen, worüber in einer späteren Mitteilung berichtet werden wird.

Jacobson.

²⁾ Ann. d. Chem. **221**, 280 [1883]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 795 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte **24**, 4160 [1891]; vergl. auch O. N. Witt, Nölting, Grandmougin, diese Berichte **25**, 3155 [1892].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 2557 ff. [1904].

⁶⁾ Diese Berichte **25**, 3505 [1892]; **27**, 651 [1894].

⁷⁾ Diese Berichte **25**, 3631 [1892].

Nitroso-Acylverbindung zeigte, aber noch viel unverändertes Acett o luid zu enthalten schien, konnte zwar bei der Einwirkung von Benzol Indazolbildung nachgewiesen werden, aber nur in geringem Betrag.

Recht bequem gestaltet sich aber die Indazolgewinnung, wenn man Benz-*o*-toluid zum Ausgangspunkt wählt. Wir stellten dieses durch 5-stündiges Erhitzen von 150 g *o*-Toluidin (2 Mol.) und 100 g Benzoylchlorid (1 Mol.) auf dem Sandbade am Steigrohr dar, zogen die gepulverte Schmelze wiederholt mit heißem Wasser aus, krystallisierten den Rückstand aus siedendem Alkohol um und fanden den Schmelzpunkt ¹⁾ bei 145—146° (Brückner²⁾ 142—143°).

Zur Nitrosierung lösten wir je 5 g *o*-Benztoluid in je 30 cem warmem Eisessig und ließen es dann durch Abkühlen unter Umrühren rasch wieder in möglichst feiner Verteilung auskrystallisieren. In diese Suspension leitet man unter Kühlung mit Eiswasser, die aber so gehandhabt wird, daß kein Ausfrieren des Eisessigs erfolgt, salpetrige Säure so lange ein, bis das Benztoluid wieder vollständig in Lösung gegangen ist und die Lösung eine intensiv dunkelgrüne Färbung angenommen hat. Die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn nach 5 Minuten langem Stehen der grünen Lösung im bedeckten Kölbchen die Färbung keine Abnahme erkennen läßt. Man gießt nun auf Eis und erhält die Nitrosoverbindung zunächst als ölige oder zähe Masse, die aber bald durch Stehen und Reiben zu einem gut filtrierbaren, gelblichen Niederschlag wird. Mehrere solche Portionen werden vereinigt, worauf man den Niederschlag absaugt, mit eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden des Geruchs nach salpetriger Säure wäscht und auf Ton trocknet. So erhält man ein Rohprodukt — im Gewicht etwa der angewendeten Menge Benztoluid gleich —, das zur Verarbeitung auf Indazol genügend rein ist. Hervorgehoben sei, daß man wegen der Zersetzlichkeit der Nitrosoverbindung die Weiterverarbeitung auf Indazol, d. h. das Übergießen mit Benzol (s. S. 664), noch am gleichen Tage vornehmen muß.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt in eiskaltem Aceton gelöst und aus der Acetonlösung wieder durch Eiswasser ausgefällt.

Versuche, die Nitrosierung des Benztoluids mit naszierender salpetriger Säure (aus Natriumnitrit oder Nitrosylschwefelsäure) in Eisessig vorzunehmen, verliefen negativ.

Das Benzoyl-*o*-toluylnitrosamin, (C₆H₅.CO)N(NO).C₆H₄.CH₃, stellt eine gelbliche krystallinische Masse dar und zeigt einen eigentümlichen safranähnlichen Geruch. Es schmilzt bei 62—63° unter plötzlicher Zersetzung und verpufft beim Erwärmen auf dem Platinspatel; durch Stoß konnte es nicht zur Zersetzung gebracht werden. Beim Aufbewahren verändert es sich; schon nach einigen Stunden hat seine Färbung zugenommen, nach einigen Tagen ist es ganz dunkel

¹⁾ Der von Gudemann, (diese Berichte **21**, 2553 [1898]) angegebene Schmp. (130°) ist zu streichen.

²⁾ Ann. d. Chem. **205**, 130 [1880].

gefärbt, während weiße Nadelchen — vermutlich regeneriertes Benzotoluid — herauszusublimieren beginnen. Feuchtet man die Substanz mit Alkohol an und gibt alkalische α -Naphthollösung hinzu, so erfolgt sofort starke Farbstoffbildung; desgleichen tritt beim Übergießen mit essigsaurer α -Naphthylaminlösung rasch intensive Färbung ein¹⁾. Infolge der Zersetzlichkeit der Substanz lieferte die Stickstoffbestimmung, obwohl im Strome von gekühlter, ausserhalb des Verbrennungsrohrs entwickelter Kohlensäure ausgeführt, nur ein annähernd stimmendes Resultat.

0.1857 g Sbst.: 19.9 ccm N₂ (16°, 764 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.67. Gef. N 12.50.

Wenn man die Nitroverbindung mit absolutem Alkohol kurze Zeit kocht oder in der Kälte über Nacht stehen läßt, so wird sie wieder unter Abspaltung des Nitrosorestes zu Benzotoluid zurückverwandelt. In trocknen, hydroxylfreien Lösungsmitteln, wie Chloroform oder Benzol, dagegen erfolgt recht glatte Spaltung in Benzoesäure und Indazol. Die Reaktion wurde bei der Benzollösung näher verfolgt und beginnt hier schon ohne äußere Wärmezufuhr unter deutlich merkbarer Wärmeentwicklung, die bei Versuchen in etwas größerem Maßstab sogar zu heftigem Sieden der Benzollösung führen kann. Eine Entwicklung von Stickstoff — also Reaktion nach Art der nicht orthomethylierten Nitrosoanilide²⁾ — findet dabei, wie durch einen besonderen Versuch geprüft wurde, nicht oder nur in äußerst geringem Betrage statt. Zur Darstellung des Indazols diente uns die folgende Arbeitsweise.

Je 5 g der rohen, auf Ton getrockneten Nitroverbindung übergießt man in einzelnen Kölbchen mit 55 ccm natriumtrocknen Benzols; nach kurzer Zeit beobachtet man den Eintritt der Reaktion unter Erwärmung und schwachem Aufwallen der Flüssigkeit; die Nitroverbindung geht allmählich in Lösung. Am nächsten Tage vereinigt man den Inhalt mehrerer Kölbchen, erhitzt zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade zu schwachem Sieden, destilliert dann das Benzol größtenteils ab und gießt den Rest der Lösung zu völligem Verdunsten in eine flache Schale. Den Benzolrückstand verreibt man zunächst zur Extraktion der Benzoesäure mit verdünnter Sodalösung³⁾; dann unterwirft man ihn der Destillation mit überhitztem Wasserdampf (Kolben im Glycerinbade bei 140—150°). Im Destillat findet sich das Indazol teils krystallinisch abgeschieden, teils gelöst; man äthert aus und gewinnt ein Produkt (ca. 30% der angewendeten Nitro-

¹⁾ Vergl. dazu v. Pechmann, Frobenius, diese Berichte **27**, 656 [1894]; Bamberger, ebenda 916, 3419.

²⁾ Bamberger, diese Berichte **30**, 366 [1897].

³⁾ Fällt man die Sodalösung mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ungefähr 40% (der angewendeten Nitroverbindung) Benzoesäure.

soverbindung), das noch mit Benztoluid und Benzoessäure verunreinigt ist. Man reinigt dieses Rohprodukt, indem man es mit verdünnter Salzsäure ausseht, die salzsaure Lösung mit verdünnter Natronlauge ausfällt, das nunnemly abgeschiedene Indazol abfiltriert, mit kaltem Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Indazol: 20—25% der angewendeten Nitrosoverbindung.

Man kann die Darstellung der Indazols noch etwas vereinfachen, indem man das rohe Nitrosobenztoluid nicht auf Ton trocknet, sondern nach scharfem Absaugen direkt mit Benzol übergießt und wasserfreies Natriumsulfat zur Mischung hinzugibt, im übrigen wie oben verfährt. Die Ausbeute war aber dann etwas geringer.

Das Indazol wurde durch seinen Schmelzpunkt (146°) und die Analyse identifiziert.

0.1201 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0555 g H₂O — 0.1114 g Sbst.: 22.5 ccm N₂ (17°, 763 mm).

C₇H₆N₂. Ber. C 71.15, H 5.12, N 23.73.
Gef. » 71.33, » 5.19, » 23.42.

Die Eigenschaften seines Nitrosoderivats und seines Jz-2-Äthylderivats fanden wir genau übereinstimmend mit den Angaben von E. Fischer und Tafel¹⁾, den Schmelzpunkt des Dibromderivats²⁾ bei 245—246°, (Bamberger³⁾: 243.5°).

Die ausführliche Beschreibung des Indazols durch Fischer und Tafel sei noch durch einige nähere Angaben über seine Metallderivate⁴⁾ nach Versuchen von Hrn. Dr. Paul Schmidt ergänzt.

Fügt man zur alkoholischen Lösung von 0.5 g Indazol eine alkoholische Lösung von 1.44 g Silbernitrat, die mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist, hinzu, so erhält man die Silberverbindung C₇H₅N₂Ag als weißen, erst gelatinösen, dann pulvrig-amorphen, recht lichtbeständigen Niederschlag. Diese Silberverbindung gibt beim Erhitzen unter partieller Verkohlung ein Destillat, aus dem sich wieder Indazol isolieren läßt.

0.1956 g Sbst.: 21.85 ccm N₂ (18.5°, 752 mm). — 0.2062 g Sbst.: 0.099 g Ag.

C₇H₅N₂Ag. Ber. N 12.45, Ag 47.97.
Gef. » 12.67, » 48.01.

Recht charakteristisch ist das Verhalten gegen Quecksilberoxyd. Fügt man zur siedenden alkoholischen Indazolösung kleine Portionen von frischgefälltem, in Alkohol suspendiertem Quecksilberoxyd, das durch kräftiges Durchschütteln vorher möglichst fein verteilt worden ist, so verwandelt sich der gelbe Oxyd, ohne sich zu lösen, rasch in ein schweres, weißes bis schwach gelbliches Krystallpulver, das unter dem Mikroskop sich in Form langer, durchsichtiger, meist zu Kugeln zusammengelagerter Nadeln darbietet. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf das normale Quecksilbersalz, (C₇H₅N₂)₂Hg.

0.2024 g Sbst.: 22.9 ccm N₂ (20°, 758 mm).

C₁₄H₁₀N₄Hg. Ber. N 12.91. Gef. N 12.85.

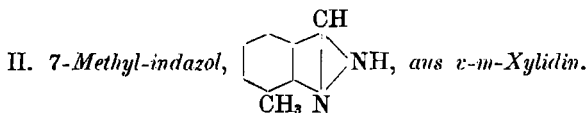
¹⁾ Ann. d. Chem. **227**, 310, 313 [1885].

²⁾ Ebenda 312.

³⁾ Diese Berichte **32**, 1789 [1899].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **227**, 310 [1885].

Die Quecksilberbestimmung aber ergab stets etwas zu hohe Zahlen gegenüber dem berechneten Wert 46.08%, jedenfalls weil das Präparat, für das kein Krystallisationsmittel gefunden wurde, kaum frei von beigemengtem Quecksilberoxyd erhalten werden kann. Es zersetzt sich übrigens allmählich beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator.



Der »Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse« sind wir zu großem Dank für die Überlassung eines Xylidinbasengemisches verpflichtet, das etwa 30 % *v-m-Xylidin* enthält. Die Verarbeitung auf reines *v-m-Xylidin* geschah nach den Angaben von P. Friedländer¹⁾.

Acetyl-*v-m-xylid*nitrosamin, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})\text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, gewinnt man, indem man 5 g Acetylid (Schmp. 176°) mit 16—17 g Eisessig anrührt und salpetrige Säure einleitet. Das Acetylid löst sich allmählich auf, und man erhält eine dunkelgrüne Lösung, die, in Eiswasser gegossen, ein krystallinisches Produkt liefert; dieses wird zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisiert.

0.1714 g Sbst.: 22.0 ccm N_2 (16°, 766 mm.)

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 15.01.

Die Verbindung krystallisiert in gelben, vier- und sechsseitigen Platten, schmilzt bei 62—63° und riecht safranähnlich. Sie unterscheidet sich von anderen Acyl-Nitrosaminen dadurch, daß sie schwerer zu Azoverbindungen kuppelt, was wohl auf sterische Hinderung durch die beiden orthoständigen Methylene zurückzuführen ist. Mit einer Lösung von essigsauerm α -Naphthylamin zeigt sie selbst nach 2 Stunden kaum eine merkliche Färbung; aber mit alkoholischer α -Naphthollösung tritt nach wenigen Sekunden Gelbfärbung, nach ca. 5 Minuten schwache Rotfärbung ein, die dann allmählich an Intensität zunimmt. In kalter Benzollösung bleibt sie unverändert, beim Kochen mit Benzol aber spaltet sie sich, ohne Stickstoffentwicklung, in Methylindazol und Essigsäure.

7-Methyl-indazol. Man kocht die eben beschriebene Nitrosoverbindung 2 Stunden auf dem Wasserbade in Benzol, destilliert dann

¹⁾ Monatsh. 19, 639 [1898]. — Die Ergänzung dieser Vorschrift sei angegeben, daß man das 20-stündige Kochen des Xylidingemisches mit Eisessig am wasserdurchflossenen Rückflußkühler (nicht an einem Luftkühlrohr) auszuführen hat, und daß man für die Verseifung des schließlich gewonnenen Acet-*v-m-xylids* zweckmäßig die 6—7-fache Menge 70-prozentiger Schwefelsäure anwendet.

das Benzol ab und verreibt den Rückstand zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser. Darauf löst man das Methylindazol durch verdünnte Salzsäure, fällt es mit Natronlauge und krystallisiert es aus einem Gemisch von viel Petroläther mit wenig Benzol.

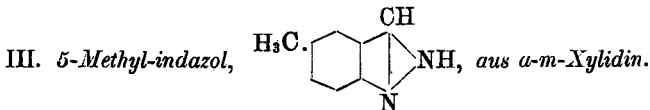
0.1520 g Sbst.: 0.4035 g CO₂, 0.0841 g H₂O. — 0.0699 g Sbst.: 13.1 ccm N₂ (20°, 758 mm).

C₈H₈N₂. Ber. C 72.67, H 6.10, N 21.22.

Gef. » 72.40, » 6.21, » 21.28.

Dieses Methylindazol krystallisiert aus Petroläther in wohlausgebildeten Pyramiden, die bei 138° schmelzen, und besitzt in der Kälte schwach jodoformähnlichen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es unter Verbreitung eines phenolähnlichen Geruchs flüchtig. Es sublimiert sehr leicht in Form einer weißen, watteähnlichen Masse. Aus heißem Wasser krystallisiert es in farblosen, langen Nadeln. In salzsaurer Lösung gibt es mit Nitritlösung ein gelbes, krystallisiertes Nitrosamin.

Man erhält das ganz reine Methylindazol in einer Ausbeute von ca. 20 % des zur Nitrosierung angewendeten Acetylids.



Acet-*o-m*-xylid (Schmp. 129°) wurde in Eisessiglösung portionenweise (zu je 5 g) nitrosiert, wie im vorigen Beispiel, und die erhaltene Lösung auf Eis gegossen; hierbei erfolgt zunächst ölige Fällung, nach einiger Zeit erstarrt die abgeschiedene Substanz teilweise. Doch haben wir Versuche zur Reinigung der Nitroverbindung nicht angestellt, vielmehr durch Ausschütteln mit Benzol nur eine Lösung derselben gewonnen. Diese wurde mit Natriumsulfat in der Kälte getrocknet, dann eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf trieb man das Benzol ab und destillierte den Rückstand mit überhitztem Wasserdampf (Kolben im Glycerinbad bei 140—150°); aus dem übergegangenen Rohprodukte wurde das reine Methylindazol wieder durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen mit Natronlauge und Krystallisation aus Wasser gewonnen. Man erhielt 20 % des angewendeten Acetylids an reiner Substanz, die bei 116—117° schmolz und, mit einem von den HHrn. Gabriel und Stelzner¹⁾ freundlichst überlassenen Vergleichspräparat gemischt, keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

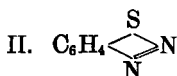
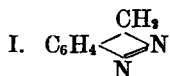
0.0853 g Sbst.: 16.5 ccm N₂ (17°, 738 mm).

C₈H₈N₂. Ber. N 21.22. Gef. N 21.68.

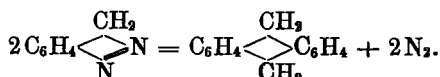
¹⁾ Diese Berichte 29, 308 [1896].

IV. Verhalten des Indazols beim Erhitzen mit Kupferpulver.

Wenn man für das Indazol die zuweilen diskutierte¹⁾ Formel I (•Indiazene•)²⁾ mit einer wirklichen Azogruppe in Betracht zieht, so erscheint es dem Phenylendiazosulfid³⁾ (II) ähnlich gebaut, das der eine von uns früher untersucht hat, und für welches er mit Janssen



nachgewiesen hat, daß es bei längerem Erhitzen seinen Stickstoff unter Bildung von Diphenylendisulfid abspaltet⁴⁾. Eine analoge Zersetzung würde vom Indazol zum *ms*-Dihydroanthracen führen:



Im Hinblick auf die Möglichkeit eines solchen Übergangs zur Anthracenreihe haben wir — durch die vorstehend beschriebene Darstellungsmethode in den Besitz größerer Mengen von Indazol gesetzt — das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen für sich und mit Zusätzen von Substanzen, die eventuell katalytisch wirken konnten, geprüft.

Daß Indazol unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 270° destilliert, ist bekannt. Bei 9-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° erfolgte teilweise Verkohlung, ohne daß sich Gasabspaltung durch Druckzunahme bemerkbar machte; ein erheblicher Teil des Indazols blieb unverändert. Ebenfalls wurde das Indazol unverändert wiedererhalten, nachdem es 4 Stunden mit 2½ Teilen Chlorzink am Steigrohr erhitzt oder 5 Stunden mit 20-prozentiger Schwefelsäure (10 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Indazol) bei 250° im geschlossenen Rohr behandelt war.

Dagegen wurde eine Veränderung unter Bildung eines gut kristallisierbaren Reaktionsproduktes beim Erhitzen mit Gattermannschem Kupferpulver⁵⁾ erzielt; die Reaktion verlief aber nicht unter Austritt von elementarem Stickstoff, sondern besteht in der Abspaltung von Ammoniak unter Zusammentritt mehrerer Indazolmoleküle. Wir erhitzen je 1 g Indazol mit 1 g trockenem⁶⁾ Kupferpulver im Rohr auf 270—290° 6 Stunden⁷⁾; die Röhren öffnen sich unter

1) Vergl. z. B. Hantzsch, diese Berichte **35**, 892 [1902].

2) Bamberger, Weiler, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 337 [1898].

3) Jacobson, diese Berichte **21**, 3104 [1888]; Ann. d. Chem. **277**, 218 [1893].

4) Diese Berichte **22**, 910 [1889]; Ann. d. Chem. **277**, 225 [1893].

5) Diese Berichte **23**, 1219 [1890].

6) Vergl. Pschorr, Wolfes, Buckow, diese Berichte **33**, 169 Anm. [1900].

7) Bei 200° ist noch kaum Veränderung zu bemerken, wohl aber bei 250°.

starkem Druck und Verbreitung intensiven Geruchs nach Ammoniak. Ihr Inhalt wird zerkleinert und mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus der Benzollösung scheidet sich in einer Ausbeute von ca. 30 % (vom angewendeten Indazol) ein intensiv gelber krystallinischer Körper ab, der zur Reinigung aus Anilin umkrystallisiert wird. So erhält man ihn in Form winziger goldgelber Stäbchen, die sich zu Büscheln zusammenlagern; er schmilzt bei 318—319° (korr.), ist in kaltem Alkohol und Äther unlöslich, in heißem Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in heißem Anilin und Pyridin leicht löslich. Er löst sich weder in Alkalien noch in verdünnten Säuren, wohl aber in konzentrierter Salzsäure. Aus der gelben Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fällt er sowohl beim Verdünnen wie auch schon beim Stehen an der Luft (durch Wasseranziehung) in Nadelchen aus.

Die Analysen führen dazu, die Bildung dieses Körpers auf Abspaltung von 2 Molekülen Ammoniak aus 3 Molekülen Indazol zurückzuführen:



0.0810 g Sbst.: 0.2327 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 21.9 ccm N₂ (22°, 758 mm). — 0.1454 g Sbst.: 21.8 ccm N₂ (20.5°, 756 mm). — 0.1105 g Sbst.: 16.95 ccm N₂ (22°, 761 mm).

C₂₁H₁₂N₄. Ber. C 78.72, H 3.78, N 17.51.

Gef. » 78.35, 78.85, » 4.29, 4.25, » 17.34, 16.93, 17.31.

Diese Annahme wird durch die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Anilin bestätigt. Hr. Geheimrat E. Beckmann, der die Freundlichkeit hatte, die Bestimmung in seinem Privatlaboratorium durch Hr. cand. Th. Klopfer unter Verwendung eines Siedeparameters mit elektrischer Heizung ausführen zu lassen, teilt mir die folgenden Zahlen mit:

Platinspirale 0.1 mm stark, 20 cm lang, kein Füllmaterial. Stromstärke 2.0 Amp.

Konstante: 35.5. — Ber. Mol.-Gew. 320.

	Lösungs- mittel	Substanz	beob. Siedepunkts- erhöhung	gef. Mol.-Gew.
	g	g		
1	20.3	0.1954	0.100	342
2	20.3	0.1426	0.076	328
3	20.3	0.1970	0.106	325
4	20.3	0.2890	0.155	326

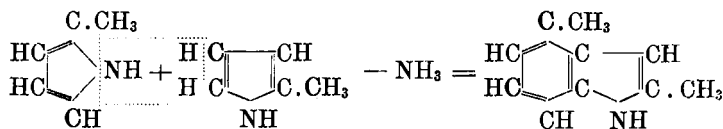
Bei der Bestimmung wurde derart verfahren, daß der Siedepunkt der mit der ersten Substanzmenge hergestellten Lösung als Nullpunkt für die

zweite Erhöhung diente usw. Die erste Bestimmung der Versuchsserie ist naturgemäß mit den meisten Fehlern behaftet. Bestimmung 2, 3, 4 kommen dem theoretischen Wert sehr nahe. Eine fünfte Substanzmenge blieb teilweise ungelöst.

Diese Verbindung wird von Salpetersäure leicht angegriffen. Übergießt man 0.5 g mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.48), so entsteht unter starker Erwärmung eine dunkelrotbraune Lösung, aus der Wasser ein dunkelrotes Pulver (ca. 0.7 g) ausfällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man dieses Nitrierungsprodukt in Form von mikroskopischen, ziegelroten, wohlausgebildeten Stäbchen, die bei 320° zu sintern beginnen, aber bei 325° nicht geschmolzen sind. Die Analysen dieser Substanz machen es sehr wahrscheinlich, daß hier ein Trinitroderivat, $C_{21}H_9(NO_2)_3N_4$, vorliegt (ber. C 55.35, H 1.98, N 21.55; gef. im Mittel C 56.35, H 2.5, N 22.0); doch stimmten sie nicht ganz scharf hierauf, vermutlich, weil eine schwer zu entfernende Beimengung zugegen war.

Im übrigen ist die Verbindung $C_{21}H_{12}N_4$ außerordentlich schwer veränderlich. Nach 4—5-stündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, dem $\frac{1}{10}$ Volum konz. Schwefelsäure zugesetzt war, auf 130° wurde sie unverändert zurückerhalten, desgleichen nach längerem Erhitzen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat auf 100°. Auch von alkoholischer Kalilauge bei 100° wird sie nicht angegriffen, und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd verflüchtigt sie sich größtenteils in Form eines gelben Dampfes.

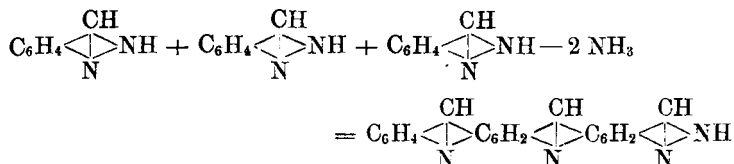
Aus ihrem Verhalten konnten daher bislang keine Anhaltspunkte zur Beurteilung der Konstitution entnommen werden. Ihre Bildungsgleichung aber legt die Erinnerung an jene interessanten Prozesse¹⁾ nahe, in welchen nach früheren Untersuchungen von Dennstedt und neueren von Plancher Indolkörper durch Kondensation von Pyrrolkörpern unter Ammoniakabspaltung entstehen, z. B.²⁾:



¹⁾ Vergl. die Literatur in Ciamicians Vortrag, diese Berichte 37, 4235—4236 [1904]. — Vgl. ferner: Plancher, Tornani, Gazz. chim. 35, I, 461 [1905]. Plancher, Ciusa, Atti della Reale Accad. dei Lincei [5] 15, II, 447 [1906].

²⁾ Die Formulierung in der obigen Gleichung ist summarisch; Plancher nimmt als erste Phase hydrolytische Abspaltung von Ammoniak aus einem Pyrrolmolekül unter Bildung einer Dicarbonylverbindung an, welche letztere sich dann in zweiter Phase mit einem zweiten Pyrrolmolekül kondensiert.

Die Übertragung dieser Reaktionsweise, die man als Anellierung durch Abspaltung von heterocyclisch gebundenem Stickstoff in Form von Ammoniak bezeichnen kann, auf die Indazolkondensation würde im Sinne der Gleichung:



für den gelben Körper $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_4$ zu einer Strukturformel führen, die sein Molekül als sechskerniges, aus drei Benzolringen, zwei Pyridinringen und einem Pyrazolring bestehendes Gebilde erscheinen läßt.

Plancher hat, um die Kondensation der Pyrrole zu bewirken, mit Vorteil das Kochen mit Essigsäure und Zinkoxyd angewendet. Dieses Mittel versagte indessen im vorliegenden Fall. Das Indazol wurde sowohl nach 24-stündigem Sieden mit 30 Teilen Eisessig und 2 Teilen Zinkoxyd, wie nach 16-stündigem Erhitzen mit 20 Teilen Eisessig und 2 Teilen Zinkoxyd auf 200° unter Druck unverändert zurückerhalten.

Aus 7-Methyl-indazol (S. 666) wurde beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 280° ein ähnliches gelbes Kondensationsprodukt wie aus Indazol erhalten, das aber wegen gleichzeitiger Schmierbildung schlecht zu reinigen war und deshalb nicht näher untersucht wurde. Das 5-Methyl-indazol (S. 667) gab bei analoger Behandlung nur Schmier.

Zahlreiche Versuche, durch das Erhitzen mit Kupferpulver einfachere Anellierungen der oben gekennzeichneten Art zu bewirken, z. B. aus Indazol und Benzol durch Ammoniakspaltung das Acridin zu bereiten, blieben leider erfolglos.

Berlin, Laboratorium im Hofmannhause, Februar 1908.

121. C. Harries: Über die Konstitution des Cyclooctadiens aus Pseudopelletierin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Februar 1908.)

Willstätter und Veraguth¹⁾ haben aus Pseudopelletierin, dem Alkaloid der Granatwurzelrinde, mittels der Methode der erschöpfenden Methylierung einen Kohlenwasserstoff abgebaut, den sie als Cyclooctadien ansprechen. Den Beweis für den darin enthaltenen Achtring erbringen sie durch Reduktion dieses Körpers zum gesättigten Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1975 [1905]; **40**, 957 [1907].