

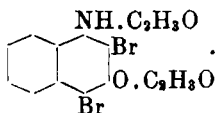
einigem Erwärmen scheidet sich das Diacetat aus, welches mittels Eisessig und Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp. 230°.

0.1386 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 0.1300 g AgBr.

C₁₀H₅Br₂ON(C₂H₅O)₂. Ber. C 41.9, H 2.7, Br 39.9.

Gef. » 42.2, » 2.7, » 40.1.

Die nähere Konstitution der Verbindung entspricht wohl ziemlich sicher der Formel:



Braunschweig, Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

257. Eug. Bamberger: Über *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd.

(Eingegangen am 22. Juni 1911.)

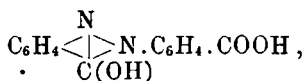
Im Folgenden wird der Bericht über eine vor 5 Jahren veröffentlichte Untersuchung¹⁾ über Agnotobenzaldehyd fortgesetzt. Diese Molekularverbindung von *o*-Nitro- und *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd wird durch Natronlauge in ein Gemisch verschiedener Stoffe zerlegt, unter denen sich der in der Überschrift genannte, inzwischen auch aus Anthranil erhaltene Aldehyd²⁾, HOC.C₆H₄(N₂O).C₆H₄.CHO, befindet. Eine seiner hervorstechendsten Eigenschaften ist seine Umlagerungsfähigkeit.

Wie bemerkt, entsteht er bei *vorsichtiger* Behandlung des Agnotobenzaldehyds mit kalter Ätzlauge. Wirkt diese in der Wärme auf Azoxybenzaldehyd, so verwandelt er sich in eine gleich zusammengesetzte Säure C₁₄H₁₀N₂O₅. Die nämliche Säure wird erhalten, wenn man ihn mit Eisessig behutsam auf dem Wasserbad erhitzt; unter diesen Umständen bildet sich zugleich eine zweite Säure von der Formel C₁₄H₁₀N₂O₄ und eine Neutralsubstanz C₁₄H₈N₂O₂. Letztere geht beim Erwärmen mit Alkalien in die Säure C₁₄H₁₀N₂O₃ über, die sich umgekehrt leicht — z. B. beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, Ligroin und anderen hochsiedenden Mitteln oder mit (selbst verdünnten) Mineralsäuren — in C₁₄H₈N₂O₂ zurückverwandelt.

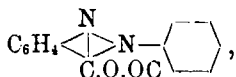
¹⁾ B. 39, 4252 [1906].

²⁾ l. c. S. 4265. Bildung aus Anthranil s. Bamberger und Lublin B. 42, 1683 [1909].

$C_{14}H_{10}N_2O_3$ und $C_{14}H_8N_2O_2$ stehen offenbar im Verhältnis einer Säure zu ihrem Lacton. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse bedurfte es keiner besonderen Versuche, denn die zuletzt genannten Stoffe erwiesen sich mit der von Freundler¹⁾ und von Carré²⁾ dargestellten Indazolyl-benzoesäure,

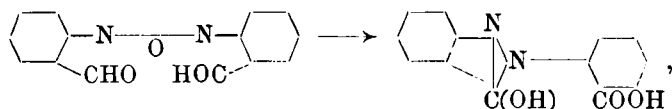


bezw. deren Lacton,

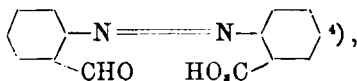


identisch. Die Konstitution beider Substanzen ist dank den Untersuchungen dieser Chemiker als festgestellt zu betrachten.

Die nachfolgend beschriebene Umlagerung des *o,o'*-Azoxybenzaldehyds³⁾ in Indazolyl-benzoesäure (*o*-Carboxyphenyl-*Iz*-*C*-oxy-indazol),

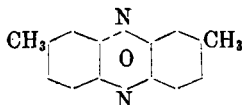


bei der vielleicht Carrés *o,o'*-Azobenzoesäurealdehyd,



¹⁾ C. r. 138, 1424 [1904]. ²⁾ C. r. 140, 663 [1905]; 143, 54 [1906].

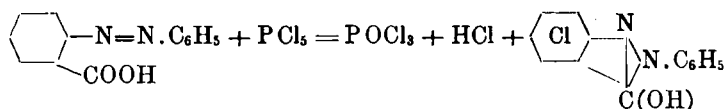
³⁾ *m,m'*- (und anscheinend auch *p,p'*-) -Azoxybenzaldehyd wird nach Art des Azoxybenzols (durch heiße, konzentrierte Schwefelsäure) in einen Oxyazokörper umgelagert (Alway und Bonner, B. 38, 2518 [1905]). *p*-Azoxytoluol (Schmp. 70°) (2 g) geht unter der Einwirkung 20–25° warmer, konzentrierter Schwefelsäure (10 g) bei halbstündigem Stehen in einen neutralen, in hellgoldgelben, seideglänzenden Nadeln krystallisierenden Körper vom (nicht auf Konstanz geprüften) Schmp. 204° über, der auf Grund seiner Dämpfvolflüchtigkeit vom Azoxytoluol getrennt werden kann und nicht mit Dimethylphenazin-*N*-oxyd,



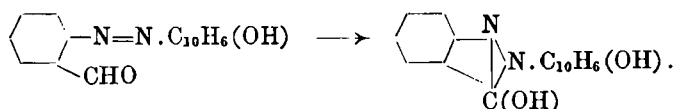
(Bamberger und Ham, A. 382, 125 [1911]) identisch ist. (Flüchtige und nicht weiter verfolgte Beobachtung von Bamberger und Ham.)

⁴⁾ Bl. [3] 33, 1162 [1905].

als Zwischenglied auftritt, bedeutet den Übergang einer Azoxy- in eine Indazolverbindung. Bei *ortho*-substituierten Azokörpern sind ähnliche, mit Ringschluß verknüpfte Umwandlungen schon früher beobachtet worden. Ich erinnere an die schönen Arbeiten von Freundler¹⁾, z. B. an die von ihm studierte Reaktion zwischen Phenylazobenzoesäure und Phosphorpentachlorid:



und an die aus noch früherer Zeit stammende Untersuchung von Weiler und Kobylinski²⁾ über die Ursache der spontanen Entfärbung³⁾ des *o*-Aldehydphenylazonaphthols⁴⁾. Nach den genannten Forschern beruht die eigenartige Erscheinung sehr wahrscheinlich auf der Isomerisation des Azofarbstoffs zu Oxynaphthyl-*Iz*-*C*-oxyindazol:



In den Arbeiten von Freundler-Carré und von Weiler-Kobylinski fehlt ein (wenn auch wohl entbehrliches) Glied in der Kette der Beweisführung: der Nachweis nämlich, daß das aus *ortho*-substituierten Azokörpern erhaltliche Indazolderivat⁵⁾ identisch ist mit einem bereits bekannten oder durch Synthese als solches erweisbarem

¹⁾ Bl. [3] 27, 1106 [1902]; 29, 241, 742 [1903]; 31, 38, 949, 862 [1904]; 33, 80 [1905]; 1, 204, 234 [1907]; 3, 134 [1908]; s. ferner Carré, *ibid.* 35, 1275 [1906]; vergl. auch Grandmougin und Freimann, *J. pr.* [2] 78, 407 [1908].

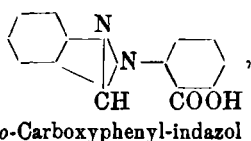
²⁾ Kobylinski, *Diss.*, Rostock 1901; Bamberger und Lublin, *B.* 42, 1693, 1700 [1909].

³⁾ Bamberger, *B.* 37, 974 [1904]; Bamberger und Lublin, *B.* 42, 1693 [1909].

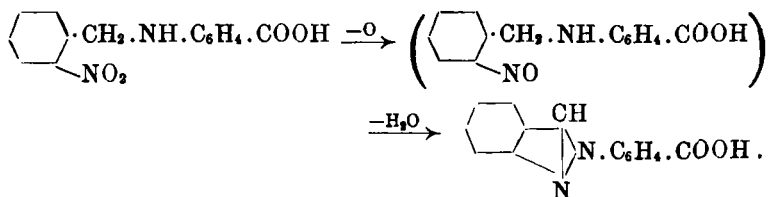
⁴⁾ Aus diazotiertem *o*-Aminobenzaldehyd und Naphthol.

⁵⁾ Tendenz zur Indazolbildung s. Paal, *B.* 24, 960 [1891] und die dort zitierten Arbeiten von E. Fischer, Kuzel, Tafel und O. Witt, Noelting, Grandmougin; ferner Bamberger, *A.* 305, 289 [1899] und die dort (S. 291) zitierten Publikationen von Heusler, von Michel und Grandmougin und von Gabriel und Stelzner; s. auch Freundler, *C.* 1904, II, 229.

Indazol-Abkömmling¹⁾. Die Reduktion der Indazolylbenzoesäure zu Indazylbenzoesäure (von sicher festgestellter) Struktur ist von Freundler und Carré und, wie ich gleich hinzufüge, auch von mir vergeblich versucht worden. Es war mir daher von Wert, feststellen zu können, daß die oben erwähnte, bei der Einwirkung von Eisessig auf *o,o'*-Azoxybenzaldehyd zugleich mit Indazolylbenzoesäure und deren Lacton entstehende Säure $C_{14}H_{10}N_2O_3$ Indazyl-benzoesäure,



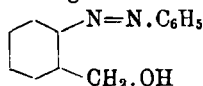
ist. Man erhält sie nämlich auch auf synthetischem²⁾ Weg, indem man (unter Benützung der Paalschen Methode³⁾ zur Darstellung von Indazolen) *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure reduziert:



¹⁾ Nach Fertigstellung des Manuskripts teilt mir Hr. Freundler, dem ich dasselbe vor der Drucklegung zusandte, mit, daß das von ihm aus einem *ortho*-substituierten Azokörper erhaltene Dichloroxyindazol,



durch $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ in ein Trichlorphenylindazol verwandelt wird, das identisch ist mit dem von ihm durch Chlorierung von Paals Phenylindazol (B. 23, 2634 [1890]) erhaltenen Präparat. Dadurch und durch den Nachweis, daß der von Freundler dargestellte Phenylazobenzylalkohol,



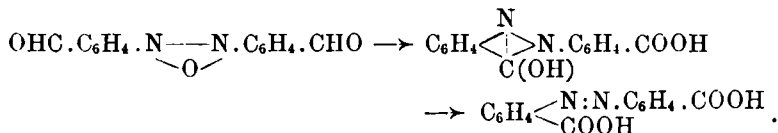
bei der Vakuumdestillation Paals Phenylindazol gibt (Bl. [3] 29, 742 [1903]), ist der im Text als wünschenswert bezeichnete Nachweis von Freundler erbracht. Näheres darüber ist in den C. r. (8. Mai 1911), S. 1257, zu lesen.

²⁾ Erst nach Ausführung dieser Synthese sah ich, daß die Säure schon von Freundler durch Reduktion von *o*-Nitrobenzylalkohol (C. 1903, I, 635, II, 1060; s. a. Carré, *ibid.* 1905, I, 1099) dargestellt worden ist.

³⁾ B. 23, 2460 [1890]; 24, 961, 3058 [1891]; 25, 3167 [1892].

Die Identifizierung der Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2$ mit Indazylybenzoesäure ist zwar ebenfalls kein strenger Beweis, daß die von Freundler-Carré und mir erhaltene Indazolybenzoesäure der Indazolklasse angehört, erhöht aber die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wesentlich.

o,o' -Azoxybenzaldehyd wird durch Chromtrioxyd in *eisessigsaurer* Lösung zu o,o' -Azobenzoesäure¹⁾ oxydiert. Es ist kaum zu bezweifeln, daß diese Umwandlung durch Indazolybenzoesäure vermittelt wird, zumal deren Lacton bei der Oxydation seinerzeit isoliert worden ist:

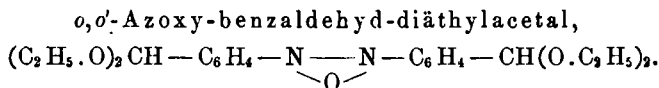


und zumal von Carré — und unabhängig von ihm auch von mir²⁾ — festgestellt wurde, daß Indazolybenzoesäure als Oxydationsprodukt o,o' -Azobenzoesäure ergibt.

Wie bereits bei anderer Gelegenheit³⁾ erwähnt ist, zersetzt sich o,o' -Azoxybenzaldehyd im Sonnenlicht unter Bildung einer amorphen Säure und geringer Mengen eines kristallisierten Stoffs von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$, in welchem ich das Lacton der Indazolybenzoesäure vermutete. Diese Annahme hat sich bei Wiederholung des Versuchs (unter etwas abgeänderten Bedingungen) als richtig erwiesen; unter den Belichtungsprodukten befindet sich neben dem Lacton auch die Indazolybenzoesäure.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von o,o' -Azoxybenzaldehyd geht man zweckmäßig nicht vom Agnotobenzaldehyd, sondern von dem viel leichter zugänglichen o -Nitrobenzaldehyddiäthylacetal⁴⁾ aus; man reduziert es zur entsprechenden Azoxyverbindung und verseift diese unter bestimmten, *genau einzuhaltenen* Bedingungen.



20 ccm Natriummethylatlösung (aus je 1 g Metall und 10 ccm käuflichem Holzgeist) werden mit 3 g o -Nitrobenzaldehyddiäthylacetal 4 Stunden zum Sieden erhitzt (Umschütteln wegen Stoßens!). Die

¹⁾ B. 39, 4269 [1909].

²⁾ Siehe experimentellen Teil.

³⁾ B. 39, 4268 [1906].

⁴⁾ Bamberger u. Elger, A. 371, 333 [1910].

anfangs klare, allmählich braunrot werdende Flüssigkeit trübt sich und durchsetzt sich bald mit Krystallen. Nach der angegebenen Zeit wird abgekühlt, mit Eiswasser verdünnt, die schwach gelblich roten Krusten abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 2.5 g; Schmp.¹⁾ direkt 70°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant 76.5°. Man kann unbeschadet der Ausbeute 30 g Nitrobenzacetale auf einmal verarbeiten; Kochdauer alsdann 8—10 Stunden. An Stelle von Natrium läßt sich auch — obwohl anscheinend mit geringerer Ausbeute — Natriumhydroxyd (50 g gelöst in 200 ccm Methylalkohol) verwenden.

o,o'-Azoxy-benzaldehyd-diäthylacetal bildet farblose Prismen, die sich kaum in Wasser, leicht in Äther und Benzol, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in kochendem Alkohol, mäßig leicht in kaltem und leicht in siedendem Gasolin lösen; das Acetal neigt zur Bildung übersättigter Lösungen.

0.1830 g Sbst.: 0.4394 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₂₂H₃₀N₂O₅. Ber. C 65.67, H 7.46.

Gef. » 65.48, » 7.37.

Dr. Elger, der diesen Versuch ausgeführt hat²⁾, stellte in analoger Weise auch das entsprechende Dimethylacetal dar; er erhielt aus 1.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetal 1.05 g (auf Ton getrocknetes) Azoxyacetal vom Schmp. 50—53°. Die Reinigung macht infolge der starken Löslichkeit etwas Schwierigkeiten. Aus wenig Petroläther krystallisiert *o,o'*-Azoxybenzaldehyd-dimethylacetal in fast farblosen Tafeln (mit anscheinend rhombischem Querschnitt) vom Schmp. 58.5—59.5°; aus allzu konzentrierten Lösungen scheidet es sich beim Abkühlen gern ölig aus.

0.0915 g Sbst.: 0.2084 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₈H₂₂N₂O₅. Ber. C 62.43, H 6.35.

Gef. » 62.12, » 6.89.

Verseifung des *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd-diäthylacetals zu *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd.

Die in der Wärme hergestellte Lösung von 2 g Acetal in 7 g Eisessig wird, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, unter Kühlung mit fließendem Wasser auf einmal mit einer Mischung von 1.5 g Wasser und 20 Tropfen (1.4 ccm) verdünnter (2.1-normaler) Salz-

¹⁾ Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf Zinckesche Thermometer.

²⁾ S. seine Dissertation, Zürich 1903, S. 49. Bei der Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Natriummethylatlösung erhielt Dr. Elger (Diss. S. 53) neben *o*-Nitrobenzoesäure und *o*-Nitrobenzylalkohol und vielem Harz vor allem *o*-Azobenzoesäure.

säure versetzt¹⁾. Die alsbald entstehende, weiße Emulsion verschwindet beim Rühren. Nachdem die klare Lösung deutlich braun geworden ist (nach 2—4 Minuten) — nicht früher, — werden *allmählich* unter äußerer Kühlung mit Eiswasser 8.5 ccm Wasser zugefügt und zwar jedesmal nur soviel (ca. 0.5 g), daß sich die zunächst trüb werdende Flüssigkeit bald wieder klärt; schon nach Zusatz von wenig Wasser fällt der gelbe Aldehyd krystallinisch aus. Nachdem die Lösung noch eine Viertelstunde gestanden hat, saugt man von der schmutzig braunen Mutterlauge, aus der nichts Krystallisierbares zu gewinnen war, ab und wäscht mit 6 ccm verdünnter Essigsäure (1:3 Vol. Wasser) nach. Schmp. 116—117°; Gewicht 1.1 g = 88% der Theorie. Das ohne weiteres zur Darstellung der Indazolylbenzoesäure oder ihres Lactons taugliche Präparat ist nach einmaliger (rascher) Krystallisation aus kochendem Alkohol rein; es schmilzt dann konstant bei 118.5—119° und erweist sich bei direktem Vergleich mit dem aus Agnotobenzaldehyd²⁾ erhaltenen Aldehyd identisch.

Nach dieser, auf Grund vieler Vorversuche ausgearbeiteten Methode lassen sich auch 20 g Azoxybenzaldehydacetal ohne Beeinträchtigung der Ausbeute auf einmal verarbeiten.

I. o,o'-Azoxy-benzaldehyd und Natronlauge.

3.3 g frisch bereiteter Azoxybenzaldehyd (Schmp. 118°) wird durch Auflösen in 50 ccm warmem Aceton und Eintragen in 250 ccm (in lebhafter Bewegung gehaltenes) kaltes Wasser fein verteilt, nach der Filtration durch Waschen mit Wasser vom Aceton befreit und noch feucht in eine 85° warme Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur der dauernd auf erhitztem Wasserbad befindlichen Lösung steigt allmählich auf 98°; wenn man alsdann noch etwa 5 Minuten unter stetigem Rühren sieden läßt, geht der größte Teil des Aldehyds mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Man filtriert, trocknet den Rückstand, nimmt ihn mit 30 ccm Aceton auf, füllt wieder mit Wasser usw. und verfährt auch mit dieser Partie in der angegebenen Weise (Lauge bereitet aus 5 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser). Nach mehreren Minuten langem Kochen ist der Aldehyd bis auf einen geringen, dunkelbraunen Rest (etwa 0.2 g) gelöst. Nachdem durch Ansäuern der vereinigten Auszüge mit wenig

¹⁾ Sollte dabei eine ölige Ausscheidung (des Acetals) bemerkbar werden, was nur ausnahmsweise der Fall war, so rühre man auf schwach erwärmtem Wasserbad so lange um (nicht länger!), bis die Lösung wieder klar und dunkelgrün ist, kühle dann sofort ab und rühre kräftig um. Oft krystallisiert der Aldehyd schon jetzt plötzlich aus.

²⁾ B. 39, 4265 [1906].

Salzsäure dunkle Verunreinigungen (0.1—0.2 g) beseitigt sind, scheidet sich auf Zusatz genügender Säuremenge schwach rosa gefärbte, fast reine *Indazolyl-benzoesäure* (3 g) in krystallinischem Zustand ab; ihr Schmelzpunkt steigt bei einmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol (Tierkohle) oder Wasser von 286—289° auf die konstante Höhe von 299—300°.

0.1638 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1458 g Sbst.: 0.3525 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1047 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 722 mm). — 0.0901 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 722 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₃. Ber. C 66.14, H 3.94, N 11.03.
Gef. » 66.02, 65.94, » 3.93, 4.05, » 11.08, 11.31.

Die in farblosen, seideglänzenden, flachen Nadeln krystallisierende Säure erweist sich mit einem von den HHrn. Freundler und Carré gütigst übersandten Präparat von Indazolylbenzoesäure identisch — auch in Bezug auf den Schmelzpunkt. Carré bestimmte ihn im »Maquenneschen Block« zu 228°; ich fand (auch bei Carrés Originalpräparat), daß die Säure — von 20° ab erhitzt oder in ein Bad von 120° oder 130° getaucht — bei höherer Temperatur (ungefähr 260—270°) allmählich dunkler wird, ohne jedoch irgend eine Schmelz- oder Aufschäumungserscheinung zu zeigen und sich — genau wie ihr unten zu besprechendes Lacton — bei 299—300° (kurz vorher sintend) verflüssigt. Taucht man sie dagegen in ein Bad von 270° ein, so schäumt sie sofort auf, schmilzt teilweise, erstarrt aber unmittelbar darauf, um sich bei weiterem Erhitzen erst wieder bei 299—300° zu verflüssigen. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß Indazolylbenzoesäure bei langsamem Erhitzen Zeit zum Zerfall in Wasser und ihr Lacton findet und daher den gleichen Schmelzpunkt wie dieses aufweist. Bei längerem Erhitzen auf 300° sublimiert das Lacton in atlasglänzenden, fast farblosen Nadeln.

Löslichkeit der Säure: Wasser kochend schwer, kalt äußerst schwer (beim Erkalten reichliche Krystallisation; ebenso aus Alkohol) — Alkohol kochend leicht, kalt ziemlich schwer — Benzol und Äther auch kochend sehr schwer — Eisessig kochend leicht, kalt schwer (siehe unten).

In kalter, konzentrierter Salzsäure löst sich Indazolylbenzoesäure zunächst klar auf, nach einigen Augenblicken aber krystallisiert das Chlorhydrat in weißen Nadelchen aus; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine klare oder fast klare Lösung, die bei kurzem Stehen, rascher beim Reiben, Krystalle der freien Säure in schweren, glänzenden Kryställchen absondert.

Indazolylbenzoesäure entfärbt sodahaltige Kaliumpermanganatlösung augenblicklich. Kochender Eisessig wirkt (ebenso wie in Mi-

neralsäuren, siehe später) ziemlich rasch anhydrierend; nachdem 3.5 g 10—15 Minuten mit 40—50 ccm Eisessig im offenen Kölbchen gekocht waren, schieden sich bereits in der Hitze Krystalle des *Lactons* aus; die nach 20 Minuten heiß filtrierte Lösung setzte beim Einengen weitere Mengen ab; es wurde durch Schmelzpunkt (in ein Bad von 270° getaucht, keine Veränderung, Verflüssigung bei 299—300°) und Analyse identifiziert. Im Gegensatz zur Indazolybenzoesäure löst es sich in kalter, konzentrierter Salzsäure auch nicht vorübergehend merklich auf.

Kocht man eine zuvor mit Chromtrioxyd versetzte Eisessiglösung der Säure einige Zeit unter Rückfluß und gießt dann in Wasser, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der aus siedendem Toluol in orangeroten Nadeln krystallisiert und konstant bei 245° (Vorbad 230°) schmilzt, genau wie *o,o'*-Azobenzoesäure und eine Mischung beider. Nachdem dieser Versuch längst ausgeführt war (1904), sah ich, daß bereits Carré unter Anwendung verdünnter Salpetersäure das gleiche Resultat erhalten hat¹⁾.

Indazolybenzoesäure ließ sich weder durch rauchende Jodwasserstoffsäure und Phosphor, noch durch Natrium und siedenden Alkohol zu Indazybenzoesäure reduzieren, womit selbstredend nicht gesagt ist, daß diese Reduktion unter geeigneteren Bedingungen nicht dennoch erreichbar ist.

Bei Destillation der Säure über ein Gemisch von glühendem Zinkstaub und Kalk entstehen u. a. Anilin und Phenazin (Schmp. 170—171°, Reaktionen, Analyse) — letzteres offenbar pyrogenetisch aus Anilin; Indazol war nicht nachweisbar.

II. *o,o'*-Azoxybenzaldehyd und Eisessig²⁾.

20 g Azoxybenzaldehyd (Rohprodukt, Schmp. 115—116°) werden mit 67 g Eisessig unter beständigem Rühren langsam auf 45° erhitzt, was baldige Selbsterwärmung bis auf etwa 70° zur Folge hat. Ist diese Höhe erreicht, kühlt man sogleich mit fließendem Wasser und hält noch 5—8 Minuten auf

¹⁾ C. r. 143, 54 [1906]. Schon vorher hatte Freundler (C. r. 142, N 1153 [1906]), $C_6H_4Cl \begin{array}{c} N \\ | \\ > \\ C(OH) \end{array} N.C_6H_5$ mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure zu Chlorazobenzoesäure oxydiert. Vergl. auch Oxydation von Phenylindazol, $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ | \\ > \\ CH \end{array} N.C_6H_5$, zu Azobenzoesäure. Paal, B. 24, 3058 [1891]; Paal und Fritzweiler, B. 25, 3167 [1892].

²⁾ Versuch vom Jahr 1901 (siehe Remmert, Diss., Zürich 1902), wiederholt von Dr. Hediger und Dr. Meister 1903 und 1904.

60–65°. Die Lösung wird dunkelrotbraun und bleibt zunächst klar, scheidet aber, wenn die Temperatur unter 50° sinkt, allmählich bräunlich gelbe Krystallflocken ab, die schließlich den Gefäßinhalt in einen steifen Brei verwandeln. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, erst mit 8.5 g reinem, dann mit der gleichen, aber zuvor mit 25 ccm Wasser verdünnten Menge Eisessig und zuletzt mit 35 g Wasser gewaschen (Filtrat F). Die auf dem Filter hinterbleibenden hellgelben, feinen Nadelchen (11.3 g) — ein Gemisch von Indazolybenzoesäure und ihrem Lacton — schmelzen unvollständig bei etwa 180°; ein Teil fließt zu einem klaren Tropfen zusammen, ein anderer, halbfester bleibt an der Wandung des Schmelzröhrchens haften; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse wieder von oben nach unten, bis sie bei 276° ganz fest ist und schmilzt schließlich klar bei 299–300° (Schmelzpunkt des Lactons).

Man verreibt die Nadelchen bei gewöhnlicher Temperatur eine Viertelstunde mit 100 ccm normaler Natronlauge, wiederholt dies nach dem Filtrieren noch zweimal mit 40 ccm bezw. 30 ccm Lauge je 1/2 Stunde lang und saugt den Rückstand (2.45 g), der bei längerer Behandlung mit Ätznatron jedenfalls auch in Lösung gehen würde, von den Lösungen L ab. Er schmilzt¹⁾, ohne wesentlich vorher zu erweichen, unmittelbar und ebenso nach der Krystallisation aus Eisessig, wobei er fast farblos wird, bei 299–300° und ist reines *Indazolybenzoesäurelacton*, wie der direkte Vergleich mit einem von den HHrn. Freundler und Carré gütigst übersandten Präparat und folgende Analysen zeigen:

0.1215 g Sbst.: 0.8165 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 728 mm).

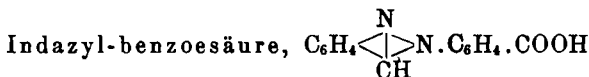
C₁₄H₈N₂O₂. Ber. C 71.18, H 3.39, N 11.80.
Gef. » 71.04, » 3.72, » 12.16.

Das Lacton löst sich schon in kaltem Chloroform leicht auf und fällt auf Zusatz von Äther größtenteils wieder aus. Beim Kochen mit doppelnormaler Natronlauge geht es allmählich [viel schneller, wenn man (leicht lösendes) Aceton hinzufügt] unter Bildung von Indazolybenzoesäure in Lösung; beim Ansäuern fällt die Säure als weißer, krystallinischer Niederschlag aus.

Diese läßt sich durch kochende, selbst ganz verdünnte Mineralsäuren in das Lacton zurückverwandeln: gibt man zu ihrer bei Siedetemperatur gesättigten, farblosen Lösung ganz wenig 48-prozentige Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit einen schwach gelblichen Schein an, und bald scheidet sich, ohne daß das Kochen unterbrochen zu werden braucht, das Lacton in stark flimmernden Nadelchen ab.

¹⁾ und sublimiert in langen, ganz schwach gelblichen Nadeln, indem nur 0.057 g Asche hinterbleiben. Kurz vor dem Schmelzen wird das Lacton dunkler und sintert. Der Schmelzpunkt ist korrigiert.

Die vereinigten Filtrate L (S. 1975) scheiden beim Ansäuern fast reine Indazolylbenzoesäure als feines, rosagefärbtes Krystallmehl ab (9.25 g); sie ist identisch mit der in Versuch I erhaltenen; in der Lösung verbleiben weitere, durch Äther extrahierbare 0.08 g.



(*o*-Carboxyphenyl-indazol).

Aus F (S. 1975) fallen beim Zusatz der oben erwähnten Waschflüssigkeiten krystallinische Flocken aus, die sich beim Verdünnen mit etwa 340 ccm Wasser beträchtlich vermehren. Man saugt ab, wäscht aus und zerreibt, ohne zu trocknen, wiederholt mit normaler Ätzlauge. Dabei hinterbleibt Indazolylbenzoesäurelacton (0.52 g), das bei längerer Digestion auch gelöst worden wäre. Die alkalischen Filtrate werden angesäuert und die dadurch ausfallenden, schmutziggelben Niederschläge (ebenso wie die Rückstände der Ätherextrakte der vereinigten Mutterlaugen und der »Endlauge«) zum Herauslösen der Indazylbenzoesäure wiederholt mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Bei den ersten Extraktionen sintert die ungelöste schwarze Masse zu einem dickflüssigen Harz zusammen, bei den späteren nimmt sie immer festere, pulvrige Konsistenz an. Man zieht so oft aus (etwa 20-mal mit je 4–5 ccm rauchender Säure), bis beim Alkalisieren und Wiederansäuern keine wesentliche Fällung mehr auftritt. Das in der starken Salzsäure Unlösliche, wohl viel Indazolylbenzoesäurechlorhydrat enthaltend, wurde trotz der beträchtlichen Menge wegen seiner Unreinheit vernachlässigt. Die einzelnen Extrakte werden sofort mit etwas Wasser verdünnt, mit Lauge teilweise abgestumpft, nach ihrer Vereinigung vollständig alkalisiert, filtriert, zur Entfernung von Verunreinigungen eben angesäuert, wieder filtriert und nun die Indazylbenzoesäure durch hinreichenden Säurezusatz als helle Flocken gefällt. Nach der Krystallisation aus kochendem Toluol oder auch aus verdünntem Alkohol (in beiden Fällen ist Zusatz von etwas Tierkohle ratsam) bildet sie farblose, stark glänzende Blätter (1.1 g), deren bei 207.5–208.5° (Vorbad 200°) liegender Schmelzpunkt sich auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht ändert.

0.1218 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 10.8 ccm N (13°, 720 mm).

C₁₄H₁₀N₂O₂. Ber. C 70.59, H 4.20, N 11.77.
Gef. » 70.64, » 4.40, » 11.85.

Indazylbenzoesäure löst sich schwer in heißem, noch schwerer in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, leicht in kaltem Alkohol,

ziemlich schwer in Äther, leicht in Aceton, ziemlich schwer in kochendem und sehr schwer in kaltem Toluol.

Konzentrierte Salzsäure nimmt sie schon in der Kälte leicht auf; doppeltnormale Salzsäure löst erheblich mehr als Wasser und setzt bei mäßigem Verdünnen (oder noch besser auf Zusatz von Natriumacetat) einen Teil wieder ab. In der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes bringen Silber- Blei- und Mercurisalze einen weißen, Ferrichlorid einen gelblich rosafarbigem und Cuprisalze einen hellgrünen, beim Erhitzen krystallinisch und blaugrün werdenden und sich zu Boden setzenden Niederschlag hervor.

Aus 20 g *o,o'*-Azoxybenzaldehyd wurden erhalten: 9.33 g Indazolybenzoesäure, 2.97 g ihres Lactons und 7.25 g eines (rohen) Gemisches von Indazoly- und Indazylbenzoesäure; von letzterer 1.1 g in analysenreinem Zustand.

Synthese der Indazylbenzoesäure.

Die erforderliche *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure wurde nach Pawlewski¹⁾, aber mit der doppelten Menge Anthranilsäure und daher mit erheblich besserer Ausbeute dargestellt: 5.13 g *o*-Nitrobenzylchlorid und 8.22 g Anthranilsäure werden 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt; nach dem Stehen über Nacht haben sich 4.45 g fast reine Nitrobenzyl-anthranilsäure abgeschieden. Der Rückstand der zur Trockne eingedampften Mutterlauge ergibt, nachdem die salzsaure Anthranilsäure durch heißes Wasser ausgezogen ist, weitere 3.45 g in weniger reinem Zustand. Schmelzpunkt²⁾ der Säure 204—205° (Pawlewski 205—206°).

Reduktion: 1 g *o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure wird in der eben ausreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst und unter Rückfluß mit 1 g Zinngranalien und 100 Tropfen konzentrierter Salzsäure bis zur fast vollständigen Auflösung des Metalls erhitzt. Die anfangs citronengelbe, später nahezu farblose Flüssigkeit wird filtriert und zur Entfernung des Alkohols stark eingeeengt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schmieriger, auf Zusatz von Ätzlauge fest werdender Körper aus (Schmp. 70—75°); beim Erhitzen mit Natronlauge löst er sich, ist also wohl ein Ester. Aus der alkalischen Lösung wird durch verdünnte Säure Indazylbenzoesäure vom Schmp. 201—202° gefällt; die Mutterlauge gibt an Äther noch geringe Mengen ab. Aus Toluol umkrystallisiert, ist sie rein; Schmp.³⁾ 207.5—208.5° — ebenso derjenige der aus Azoxybenzaldehyd und Eisessig enthaltenen Säure und der der Mischung; auch im übrigen besteht völlige Identität.

0.1200 g Sbst.: 13.80 ccm N (26°, 715 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.96.

¹⁾ B. 37, 594 [1904].

²⁾ Dieser Schmelzpunkt ist unkorrigiert.

³⁾ Freundler gibt 203—204° an, s. S. 1969, Note 2.

III. *o,o'*-Azoxy-benzaldehyd im Sonnenlicht.

Schon früher¹⁾ wurde erwähnt, daß bei Belichtung einer acetonischen Lösung des Aldehyds neben großen Mengen einer amorphen Säure »schwach citronengelbe Blättchen vom (unkorr.) Schmp. 295°« entstehen — letztere in so geringer Menge, daß man sich auf eine — zur Formel des Indazolylbenzoesäurelactons, $C_{14}H_8N_2O_2$, stimmende — Analyse beschränken mußte. Ich habe den Versuch mit der trefflichen Unterstützung meines (früheren) Privatassistenten Dr. O. Baudisch in folgender Weise wiederholt:

3.68 g in Ligroin gelöster Azoxybenzaldehyd wurde in einer zugeschmolzenen Röhre vom 28. Nov. bis 9. Jan. 1906 belichtet; in dieser Zeit waren nur 6—7 ganz sonnenhelle Tage, im übrigen der Himmel meist trüb. Da ein Teil des Aldehyds über Nacht wieder auskrystallisierte, mußte die Röhre zunächst täglich einige Zeit in etwa 40° warmem Wasser geschüttelt werden. Die schließlich ausgeschiedenen, braunen Flocken wurden filtriert, mit Ligroin gewaschen (die goldgelbe Mutterlauge ging durch einen Unfall verloren), getrocknet (2.75 g) und so oft mit jedesmal erneuerter doppeltnormaler Natronlauge (etwa 15 Minuten lang) bei Zimmertemperatur ausgezogen, bis das Filtrat beim Ansäuern klar blieb. Das ungelöste, hellgelbe Krystallpulver ist Indazolylbenzoesäurelacton (0.2 g); es wurde aus kochendem Eisessig umkrystallisiert und durch den Schmelzpunkt, Überführung in Indazolylbenzoesäure usw. identifiziert.

Die alkalischen Filtrate setzen beim Ansäuern reichliche Mengen einer dunkelviolettblauen, amorphen Fällung O ab (2.3 g), die nach dem Trocknen so oft im »Soxhlet« mit häufig ersetzttem Ligroin ausgekocht wird, bis dieses nur noch wenig Substanz aufnimmt. Der Verdampfungsrückstand des Extrakts — gelbe Kryställchen im Gewicht von 0.05—0.1 g — schmilzt bei 286° und ist nahezu reines, nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig ganz reines Indazolylbenzoesäurelacton; durch das siedende Ligroin ist die sehr geringe Menge der in O als solche enthaltenen Indazolylbenzoesäure²⁾ lactonisiert worden. Die übrigen Säuren scheinen dabei unverändert zu bleiben.

¹⁾ B. 39, 4268 [1906].

²⁾ Zum Nachweis, daß sie nicht aus dem Lacton bei der Extraktion mit Lauge durch Hydrolyse erzeugt ist, wurde fein zerriebenes Lacton mit doppelt-normalem Natron 1½—2 Stunden stehen gelassen und nach dem Filtrieren angesäuert; es entstand nicht einmal eine Trübung. Als der Versuch gleich lang, aber unter dauerndem Schütteln und mit (durch Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser) in feine Verteilung gebrachtem Lacton wiederholt wurde, entstand beim Ansäuern nach einigem Stehen eine äußerst geringe Abscheidung von Indazolylbenzoesäure.

Der im »Soxhlet« hinterbleibende Hülsenrückstand, ein dunkel violettbraunes, amorphes Pulver im Gewicht von 2.2 g, ist in Ätzlauge restlos löslich; durch Sublimation im Brühlschen¹⁾ Apparat läßt sich eine weitere Menge Lacton (0.1—0.2 g) aus ihm erhalten.

Aus der in der früheren Mitteilung²⁾ erwähnten, jahrelang aufbewahrten amorphen Säure ließen sich — ebenfalls aus dem in kochendem Ligroin löslichen Anteil — geringe Mengen des Lactons absublimentieren.

In einem etwa 3 Jahre im Dunkeln aufbewahrten Präparat von *o,o'*-Azoxybenzaldehyd (ca. 0.25 g) konnte weder Indazolylbenzoesäure, noch deren Lacton nachgewiesen werden. Es war zur Hauptsache in eine Säure übergegangen, die aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern in schwarzbraunen, amorphen, voluminösen Flocken ausfiel.

Bei dieser, schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführten Untersuchung hatte ich mich nacheinander der vortrefflichen Assistenz der HHrn. Doktoren Reber, Hediger und Meister zu erfreuen.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

¹⁾ B. 22, 248 [1889]. ²⁾ B. 39, 4268 [1906].

Berichtigungen.

Jahrgang 44, Heft 10, S. 1534, 115 mm v. o. lies: »Benzanilid« statt

»Benzonitril«.

» 44, » 10, » 1535, Anm. 4, lies: »B. 19, 990 [1886]« statt

»B. 19, 910 [1886]«.

» 44, » 10, » 1672, 101 mm v. o. lies: »Benzanthron« statt

»Benzanthren«.