

Farblose, feine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Eine Mischprobe mit dem Oxydationsprodukt vom Schmp. 209⁰ schmilzt zwischen 195 und 200⁰. Erwärmen des Monoacetylderivates mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid führt zum Diacetyl-*o*-hydrazino-benzoessäure-anhydrid zurück.

Acetylierung der *o*-Amino-benzhydroxamsäure.

1 g Amino-benzhydroxamsäure²⁰⁾ wird in wenig Eisessig gelöst, bei 0⁰ tropfenweise mit Essigsäure-anhydrid (2 Mol.) versetzt und die Lösung nach 1½ Stdn. mit Wasser verdünnt. Nach 1 Stde. ist die Krystallabscheidung beendet. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g.

0.1181 g Sbst.: 0.2416 g CO₂, 0.0547 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 12.5 ccm trockn. N (24⁰, 737 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂ (236.2). Ber. C 55.92, H 5.13, N 11.86. Gef. C 55.81, H 5.18, N 12.05.

Das Diacetylderivat der *o*-Amino-benzhydroxamsäure bildet durchsichtige, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 128⁰. Es ist schwer löslich in Wasser und Äther, ziemlich löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol. Wird der Körper unter Eiskühlung mit Natronlauge versetzt, so tritt Auflösung ein, beim Ansäuern mit verd. Salzsäure scheidet sich das Diacetylderivat unverändert ab; wiederholt man den Versuch bei etwa 12⁰, so erhält man ein Gemenge von Amino-benzhydroxamsäure und ihrem Diacetylderivat. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt sehr rasch Spaltung zur Acetantranilsäure.

341. K. v. Auwers: Zur Konstitution der Acyl-indazole.

(Eingegangen am 16. August 1924.)

Zu der voranstehenden Arbeit, deren Manuskript mir Hr. Meisenheimer vor dem Druck freundlichst zusandte, gestatte ich mir Folgendes ergänzend mitzuteilen: Daß die Konstitution der isomeren Acyl-indazole noch nicht bewiesen ist, und insbesondere die Natur der als 1-Derivate angesehenen Verbindungen fraglich erscheint, ist auch meine Meinung, wenn ich auch früher anderer Ansicht gewesen bin. Ich habe von Zeit zu Zeit immer wieder Versuche zur endgültigen Feststellung der Konstitution dieser Substanzen anstellen lassen; da jedoch keine entscheidenden Ergebnisse erzielt wurden, sind die dabei gemachten Beobachtungen nicht veröffentlicht oder nur in Dissertationen niedergelegt worden¹⁾.

Auffallend war von Anfang an, neben der großen Löslichkeit einiger „1-Acyl-indazole“ in Wasser, daß sich diese Körper im Gegensatz zu ihren Isomeren nicht zu den betreffenden Stamm-Indazolen verseifen ließen, da der stickstoff-haltige Ring schon vor der Abspaltung des Säure-Restes gesprengt wurde. Versuche, durch wasserfreie Mittel wie Anilin, Diamylamin oder konz. Schwefelsäure eine Verseifung ohne gleichzeitige Ringöffnung zu erzielen, hatten keinen Erfolg. Am raschesten wurden die „1-Acyl-indazole“, wie schon früher hervorgehoben wurde, durch Laugen gespalten, denn in alkohol. Lösung vollzieht sich die Reaktion fast augenblicklich. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren hängt von der Natur des Säure-Restes ab,

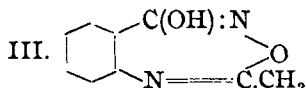
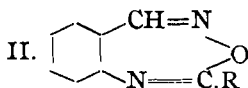
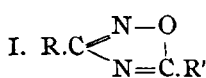
²⁰⁾ H. Kolbe, J. pr. [2] **30**, 469 [1884]; E. v. Meyer u. Th. Bellmann, J. pr. [2] **33**, 20 [1886].

¹⁾ vergl. H. Lange, Dissertat., Marburg 1921.

der in die Aminogruppe des ursprünglichen Oxims eingeführt wurde; denn während man Acetyl- und Benzoylderivate mit Salzsäure einige Zeit kochen muß, um sie aufzuspalten, wird das „1-Formyl-3-phenyl-indazol“ schon durch kalte konz. Salzsäure rasch in das *N*-Formiat eines *o*-Amino-benzophenon-oxims verwandelt. Weitere Angaben finden sich bei der Beschreibung der Versuche.

An und für sich brauchte man in der leichten Spaltbarkeit der fraglichen Verbindungen nicht unbedingt ein Argument gegen die für sie gewählte Formulierung zu erblicken, da entsprechende Erscheinungen bei den Acylderivaten der Imidazole und Benzimidazole bekannt sind; bedenklich stimmt nur die Tatsache, daß weder die labilen noch die stabilen „2-Acyl-indazole“ ihren Pyrazol-Ring in ähnlicher Weise aufsprengen lassen.

Die Empfindlichkeit der „1-Acyl-indazole“ gegen hydrolytische Agenzien schien mir auch gegen die von Bischler und neuerdings von Meisenheimer vertretene Auffassung der Körper als Hept-oxidiazine zu sprechen, da die ähnlich gebauten Azoxime als besonders widerstandsfähig gegen Säuren und Laugen geschildert werden. Indessen läßt sich dieser Gegensatz durch die ungleiche Haltbarkeit von Fünf- und Siebenringen erklären. Schwerer verständlich ist, daß von Verbindungen der Typen I und II die



ersten, selbst wenn R und R' „positive“ Substituenten sind, kaum basische Eigenschaften besitzen, die anderen dagegen ausgesprochene Basen sind. Allerdings erscheint andererseits die Basizität der fraglichen Verbindungen, wenn man sie als „1-Acyl-indazole“ betrachtet, im Vergleich zu dem schwach basischen Charakter der „2-Acyl-derivate“ reichlich stark.

In der Tatsache, daß die „1-Acyl-indazole“ gleich anderen Indazolen mit Quecksilberchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen geben, wurde seinerzeit ein weiteres Argument für ihre Zugehörigkeit zu dieser Körpergruppe erblickt. Es ist aber natürlich nicht ausgeschlossen, daß Hept-oxidiazine sich ebenso verhalten, da beispielsweise auch Benzimidazole und ähnliche Verbindungen die gleiche Reaktion zeigen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch der Geruch der neuen Substanzen für ihre Verwandtschaft mit den unzweifelhaften Acyl-indazolen zu sprechen schien, denn z. B. das „1-Acetyl-indazol“ und das stabile Isomere riechen beide intensiv nach Mäusen, und da dasselbe bekanntlich auch für das Acetamid gilt, lag es nahe anzunehmen, daß in all' diesen Substanzen die Gruppe $N \cdot CO \cdot CH_3$ vorkomme.

Das Bild hat sich jetzt verändert. Erstens folgern Meisenheimer und Diedrich aus ihren interessanten Versuchen, daß das „1-Acetyl-indazol“ nicht die ihm bisher zugeschriebene Formel besitzen kann. Völlig überzeugend wirkt auf mich allerdings ihr Schluß nicht, da nicht feststeht, ob die Oxydation der Ausgangssubstanz ohne vorhergehende Sprengung des Ringes erfolgt, und für die Formel des Oxydationsproduktes (III) bisher kein Beweis erbracht worden ist. Auffällig erscheint, daß der Eintritt eines Sauerstoffatoms in den Siebenring einer Verbindung vom Typus II diesen gegen hydrolytische Mittel so empfindlichen Ring gegen Laugen und Säuren vollkommen widerstandsfähig macht, obwohl der Sauerstoff sich an ein Atom

anlagert, das der Zerreiungsstelle fernsteht. Die strukturellen Beziehungen zwischen Ausgangskörper und Oxydationsprodukt bedürfen daher m. E. noch weiterer Klärung.

Zweitens haben sich, wie bereits kurz angedeutet²⁾, spektrochemische Bedenken gegen die alte Formulierung der „1-Acyl-indazole“ ergeben. Schon vor einigen Jahren wurden bei der spektrochemischen Untersuchung des einfachsten „1-Acetyl-indazols“ unerwartete Beobachtungen gemacht, doch konnten damals die erhaltenen Zahlen nicht ausgewertet werden, da es sich um Bestimmungen in Chinolin handelte, und das notwendige Vergleichsmaterial noch fehlte. Nachdem es inzwischen gelungen ist, das „1-Isovaleryl-indazol“ sowohl in homogenem Zustand wie auch in Chinolin optisch zu untersuchen und auch die spektrochemischen Konstanten unzweifelhafter Acyl-indazole bestimmt worden sind, liegt die Sache anders. Für die stabilen Acyl-indazole hatten sich im Mittel die Werte $E\Sigma_D^{20} = +0.85$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +40\%$ ergeben, für die labilen $E\Sigma_D^{20} = +1.60$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +77\%$ ³⁾. Dagegen berechnen sich für die Temperatur von 20° aus den Beobachtungen am „1-Acetyl- und 1-Isovaleryl-indazol“ im Mittel folgende Zahlen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Acetylderivat	+ 2.89	+ 3.09	—
Isovalerylderivat	+ 2.80	+ 3.00	+ 160 % ⁴⁾

Diese Werte lassen sich mit den Indazol-Formen für diese Substanzen nicht vereinigen, wenn man nicht die abnorme Höhe dieser Exaltationen mit der großen Spannung, die allem Anschein nach in dem stickstoff-haltigen Ring herrscht, erklären will. Aber diese Aushilfshypothese muß vorläufig zum mindesten als unwahrscheinlich bezeichnet werden; Versuche zu ihrer Prüfung und voraussichtlichen Widerlegung sind noch nicht abgeschlossen.

Legt man der Berechnung die Bischlerschen Formeln zugrunde, so erhält man folgende Zahlen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Acetylderivat	+ 2.07	+ 2.26	—
Isovalerylderivat	+ 2.10	+ 2.36	+ 160 % ⁴⁾

Wieweit diese Werte im Einklang mit jenen Formeln stehen, läßt sich mangels Analogien nicht mit Sicherheit beurteilen, jedoch erscheinen sie angesichts der gehäuften Konjugation in jenen Formeln wohl möglich. Auch in dieser Richtung sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

Die Verhältnisse liegen daher m. E. augenblicklich so, daß die alte Formulierung der „1-Acyl-indazole“ an Wahrscheinlichkeit sehr verloren hat, aber auch die neue noch nicht völlig gesichert erscheint. Synthetische Versuche zur Gewinnung von echten „1-Acyl-indazolen“ durch passende Abänderung der Jacobson-Huberschen Indazol-Synthese, die früher — allerdings nur beiläufig — angestellt wurden, hatten ebensowenig Erfolg, wie die gleichen Bemühungen von Meisenheimer und Diedrich.

Auch Versuche, Hept-oxidiazine oder Dihydroderivate von ihnen herzustellen, mißlangen. Erwähnt sei, daß man sich vergeblich bemühte, die Verbindung

²⁾ Auwers u. Allardt, A. 438, 17 [1924].

³⁾ Auwers u. Allardt, a. a. O., S. 12.

⁴⁾ Vor der Berechnung des Mittels sind an den Werten von $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$, die aus Beobachtungen bei hohen Temperaturen stammen, die erforderlichen Korrekturen angebracht (vergl. exper. Teil).

$C_6H_4 \begin{cases} CH:N.OH \\ NH.CH(OH).C_6H_5 \end{cases}$, die aus *o*-Amino-benzaldoxim und Benzaldehyd entstand, durch Abspaltung von Wasser in ein Dihydro-hept-oxidiazin und weiter durch Oxydation in eine Verbindung überzuführen, die identisch mit dem „1-Benzoyl-indazol“ sein konnte. Bei den meisten Versuchen trat tiefergehende Zersetzung ein. Als man die Substanz in Benzol mit P_2O_5 auf dem Wasserbad erwärmte, fand sich unter den Reaktionsprodukten Indazol, das vermutlich im Augenblick der Abspaltung von Benzaldehyd aus dem sich bildenden *o*-Amino-benzaldoxim entstanden war. Diese Tatsache ist insofern von einigem Interesse, als bisher alle Versuche, aus fertigen *o*-Amino-aldoximen und -ketoaximen durch Entziehung von Wasser unmittelbar zu Indazolen zu gelangen, gescheitert sind.

Andere Versuche bezweckten, das „1-Benzoyl-indazol“ nach der Bischlerschen Auffassung durch Reduktion des Benzoylderivates vom *o*-Nitro-benzaldoxim zu gewinnen, denn wenn Neigung zur Bildung derartiger Körper bestand, konnte unter freiwilliger Wasserabspaltung direkt ein Hept-oxidiazin entstehen; ähnlich, wie man durch Reduktion von acylierten *o*-Nitro-benzylaminen Chinazoline erhält. Einer dieser Versuche, bei dem man mit Aluminium-amalgam in alkohol. Lösung arbeitete, lieferte ein schmieriges Produkt, das mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag gab, jedoch war diese Substanz verschieden von der entsprechenden Doppelverbindung des „1-Benzoyl-indazols“. Die Versuche wurden vorläufig abgebrochen; es lohnt jedoch vielleicht, sie unter veränderten Bedingungen fortzusetzen.

Über die Frage nach der Isomerie der stabilen und labilen Acyl-indazole möchte ich mich im Augenblick nicht äußern, da Versuche zur Lösung dieses Problems im Gange sind, die leider wegen unerwarteter Schwierigkeiten nur langsam fortschreiten. Nur sei bemerkt, daß — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Meisenheimer und Diedrich — keinesfalls eine dieser beiden Reihen von Verbindungen „3-Acyl-indazole“ darstellt; denn entgegen zahlreichen vergeblichen früheren Versuchen ist es schließlich doch gelungen, in vereinzelt Fällen auch von Indazolen, die in 3-Stellung substituiert sind, Acylierungsprodukte in isomeren Formen von verschiedener Beständigkeit zu gewinnen. Die Arbeit, die im Manuskript schon längere Zeit druckfertig vorliegt, sollte erst später zusammen mit dem Bericht über andere Untersuchungen veröffentlicht werden; doch soll sie jetzt — an anderer Stelle — erscheinen.

Den HHrn. DDr. H.-G. Allardt und O. Jordan sage ich für ihre wertvolle Hilfe besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellungsweise der „1-Acyl-indazole“⁵⁾ wurde gegen früher vereinfacht. Entweder löste man das freie Oxim in der betreffenden Säure, deren Radikal eingeführt werden sollte, sättigte mit Salzsäuregas und ließ bei Zimmertemperatur stehen, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war. Oder man stellte zunächst das erforderliche *N*-Acylderivat des Amino-oxims dar, löste es in Eisessig und verfuhr dann in gleicher Weise weiter. So gewann man vor allem die Benzoylverbindungen. Die Umsetzung nahm in der Regel 2–3 Tage in Anspruch, war aber mitunter schon in kürzerer Frist vollendet. „1-Acetyl-indazole“ lassen sich auch durch 2–3-stdg. Kochen mit Eisessig allein in guter Ausbeute gewinnen, doch pflegen die Rohprodukte weniger rein zu sein. Zur Aufarbeitung neutralisierte man die sauren Reaktionsgemische mit fester Soda, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Soda-Lösung, brachte zur Trockne und zog dann im Soxhlet-

⁵⁾ Der Kürze halber behalte ich diese Bezeichnungsweise einstweilen bei.

Apparat erschöpfend mit Chloroform oder Benzol aus. Die beim Erkalten in gut krystallisierter Form ausfallenden Produkte pflegten nahezu rein zu sein. Die Ausbeuten waren regelmäßig gut. Das von Meisenheimer und Diedrich beschriebene Verfahren gestattet, die Verbindungen in noch weit kürzerer Zeit zu gewinnen; ob es auch im übrigen den Vorzug verdient, könnte nur durch vergleichende Versuche entschieden werden.

„I-Acetyl-indazol.“

Von den verschiedenen Versuchen, die Hr. Lange mit dem Körper anstellte, seien folgende erwähnt:

a) Als die Substanz mit überschüssigem Jodmethyl 12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt wurde, entstand ein braungelbes, amorphes Pulver, das sich nicht umkrystallisieren ließ und die Zusammensetzung eines Jodmethylats besaß.

0.1233 g Sbst.: 10.55 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1196 g Sbst.: 0.0918 g AgJ.

$C_{10}H_{11}ON_2J$. Ber. N 9.3, J 42.0. Gef. N 9.6, J 41.5.

Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol. Bei langsamem Erhitzen erweichte der Körper und blähte sich von etwa 90° an unter Abspaltung von Jodmethyl auf. Die Substanz hatte nicht den Charakter eines quartären Ammoniumsalzes, denn sie löste sich nur wenig in Wasser und wurde durch Laugen unter Entwicklung des Geruches von faulen Fischen zersetzt. Durch Natriumäthylat in alkohol. Lösung wurde sie in eine gelbe, gleichfalls nicht krystallisierbare Verbindung verwandelt, die das dem Jodid entsprechende Hydroxylderivat darstellte.

0.0614 g Sbst.: 0.1420 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.0828 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 62.5, H 6.3, N 14.6. Gef. C 63.1, H 6.5, N 14.3.

Der Körper erweichte von etwa 100° an und zersetzte sich zwischen 120° und 130°. Näher untersucht wurde die Substanz nicht.

b) Auf Zusatz von Brom zu einer eisessigsäuren Lösung des „I-Acetyl-indazols“ schied sich ein roter Körper ab, der wegen seiner großen Zersetzlichkeit nur mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet werden konnte. Mehrfache Brom-Bestimmungen lieferten Werte, die um 1–2% hinter den für ein Dibromid geforderten Zahlen zurückblieben. Behandlung mit Alkali oder schwefliger Säure lieferte das Ausgangsmaterial zurück. Versuche, die Substanz durch umlagernde Mittel in ein Monobrom-Substitutionsprodukt zu verwandeln, schlugen fehl.

Dagegen erhielt man — allerdings in schlechter Ausbeute — ein Monobromderivat, als man zu einer stark verdünnten salzsauren Lösung des „Indazols“ vorsichtig Brom tropfen ließ. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz konstant bei 168–169° und bildete gelbe, glänzende Nadeln und Blättchen. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther.

0.0433 g Sbst.: 1.78 ccm n_{10} -AgNO₃. — $C_9H_7ON_2Br$. Ber. Br 33.4. Gef. Br 32.9.

Spektrochemische Bestimmungen⁶⁾.

0.1048 g „I-Acetyl-indazol“ in 3.3150 g Chinolin: $d_4^{18.5} = 1.0993$. — $n_D = 1.62146$, $n_{He} = 1.63022$ bei 18.5°. — Chinolin: $d_4^{18.5} = 1.0949$. — $n_D = 1.61973$, $n_{He} = 1.62841$ bei 18.5°.

⁶⁾ Für die Ausführung dieser Bestimmungen danke ich Hrn. Dr. Krollpfeiffer bestens.

Ber. für $C_9H_9O''C=N-N-N-CO \left \overline{3} \right.$ (Indazol-Formel) (160.08)	43.71	44.07
Gef.	48.34	49.01
EM	+4.63	+4.94
Ber. für $C_9H_9O'C-N=C-O-N=C \left \overline{3} \right.$ (Oxdiazin-Formel) (160.8)	45.03	45.40
EM	+3.31	+3.61

Die folgenden „1-Acyl-indazole“ erhielt man bei der Suche nach einem Vertreter dieser Körperklasse, dessen physikalische Eigenschaften die optische Untersuchung in homogenem Zustand gestatteten.

„1-Isobutyryl-indazol“ oder 4.5-Benzo-7-isopropyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Wurde aus *o*-Amino-benzaldoxim mit Isobuttersäure, Isobuttersäureanhydrid und Chlorwasserstoff im Laufe von 2 Tagen gewonnen. Feine Nadelchen aus Benzol. Schmp. 108—108.5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Das salpetersaure Salz und die Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid sind in Wasser schwer löslich.

0.0277 g Sbst.: 3.7 ccm N (22°, 754 mm). — $C_{11}H_{12}ON_2$. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9.

„1-Isovaleryl-indazol“ oder 4.5-Benzo-7-isobutyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Man stellte zunächst das *N*-Isovaleryl-Derivat des *o*-Aminobenzaldoxims dar, löste den nur als Öl gewonnenen Körper in überschüssiger Isovaleriansäure auf, sättigte mit Salzsäuregas und ließ 3 Tage stehen. Derbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. Aus ihren Lösungen in Säuren wird die Substanz durch Alkali gefällt. Das Nitrat ist ziemlich schwer löslich; mit Quecksilberchlorid gibt der Körper einen Niederschlag. Durch heiße Laugen wird das „Indazol“ sofort in das *o*-Amino-benzaldoxim zurückverwandelt.

0.1116 g Sbst.: 13.75 ccm N (18°, 748 mm). — $C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. N 13.9. Gef. N 13.9.

I. $d_4^{99.7} = 1$; daraus $d_4^{99.4} = 1.0623$. — $n_D = 1.58638$, $n_{He} = 1.59721$, $n_B = 1.62920$ bei 99.4°.

II. 0.4969 g Sbst. in 2.3287 g Chinolin: $d_4^{16.9} = 1.1025$. — $n_D = 1.62017$, $n_{He} = 1.62928$, $n_B = 1.65346$ bei 16.9°. — Chinolin: $d_4^{17.0} = 1.0960$. — $n_D = 1.61932$, $n_{He} = 1.62800$, $n_B = 1.65039$ bei 17.0°.

III. 0.5050 g Sbst. in 2.3425 g Chinolin: $d_4^{17.0} = 1.1024$. — $n_D = 1.62012$, $n_{He} = 1.62924$, $n_B = 1.65360$ bei 17.0°. — Chinolin: wie oben.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O''C=N-N-N-CO \left \overline{3} \right.$ (Indazol-Formel) (202.13)	57.51	57.92	1.38
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \end{array} \right.$	63.89	64.85	3.74 ⁷⁾
	62.98	63.93	3.48
	62.98	63.93	3.58
EM (Mittel aus II und III)	+5.47	+5.98	+2.15
Ber. für $C_{12}H_{14}O'C-N=C-O-N=C \left \overline{3} \right.$ (Oxdiazin-Formel)	58.83	59.26	1.37
EM (Mittel aus II und III)	+4.15	+4.64	+2.16

7) Da die Beobachtungstemperatur 99.4° war und das Molekulargewicht 202.13 ist, müssen von den Werten von M_α und M_D ungefähr 0.6 abgezogen werden, um sie mit den Bestimmungen bei Zimmertemperatur vergleichbar zu machen. Bei der Bildung der Mittelwerte sind die Bestimmungen unter I fortgelassen worden.

„1-Benzoyl-indazol“ oder 4.5-Benzo-7-phenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Das Ausgangsmaterial, das *N*-Benzoylderivat des *o*-Aminobenzaldoxims, scheidet sich aus Benzol in feinen, weißen Krystallen ab und schmilzt bei 163–164°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther, unlöslich in Leichtbenzin.

0.1487 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 752 mm). — $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 11.8.

Die Umwandlung in das „1-Benzoyl-indazol“ dauerte in Eisessig-Chlorwasserstoff 3 Tage. Der Körper krystallisiert aus Benzol in schwach gelblichen, feinen Nadelchen, die bei 141° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Das Nitrat und die Quecksilberchlorid-Doppelverbindung sind schwer löslich in Wasser.

0.1787 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 752 mm). — $C_{14}H_{10}ON_4$. Ber. N 12.6. Gef. N 13.0.

„3-Methyl-1-propionyl-indazol“ oder 4.5-Benzo-3-methyl-7-äthyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Entstand aus *o*-Amino-acetophenon-oxim, Propionsäure-anhydrid und Chlorwasserstoff in 2 Tagen. Krystallisationsmittel: Äther oder Benzol. Schmp. 138°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Das Nitrat ist ausnahmsweise leicht löslich in Wasser, der Niederschlag mit Quecksilberchlorid jedoch schwer. Heißes Alkali verwandelt den Körper rasch in das *o*-Amino-acetophenon-oxim zurück.

0.0736 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 744 mm). — $C_{11}H_{12}ON_2$. Ber. N 14.9. Gef. N 15.3

„1-Formyl-3-phenyl-indazol“ oder 4.5-Benzo-3-phenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Daß der Körper beim Erhitzen des *o*-Amino-benzophenon-oxims vom Schmp. 156° mit wasserfreier Ameisensäure neben dem *N*-Formylderivat jenes Oxims entsteht, wurde bereits mitgeteilt⁸⁾. Das bereits annähernd reine Rohprodukt wurde erst aus verd. Alkohol und dann noch aus Benzol umkrystallisiert. Mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 167–168°. In den meisten Mitteln ziemlich leicht löslich. Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid: feine, glänzende Nadeln.

0.0870 g Sbst.: 9.65 ccm N (14°, 756 mm). — $C_{14}H_{10}ON_2$. Ber. N 12.6. Gef. N 12.9.

Schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser beginnt die Aufspaltung des Ringes, denn der Schmelzpunkt sinkt beträchtlich. Als eine Probe 8 Min. mit konz. Salzsäure gestanden hatte, war sie vollständig in das *N*-Formylderivat des Amino-benzophenon-oxims verwandelt. Halbstündiges Erwärmen mit verd. Salzsäure lieferte *o*-Amino-benzophenon, während dessen Oxim vom Schmp. 126° entstand, wenn der Körper 8 Stdn. in alkohol. Natronlauge gelöst blieb.

„1-Acetyl-3-phenyl-indazol“ oder 4.5-Benzo-3-phenyl-7-methyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Nachzutragen ist, daß man den Körper mit etwa 80% der theoretischen Ausbeute erhält, wenn man die mit Salzsäure gesättigte eisessigsaurer Lösung des *h*-Amino-benzophenon-oxims 2 Tage stehen läßt oder die essigsaurer Lösung ohne Salzsäure etwa 2½ Stdn. kocht. Durch ¾-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure wurde das „Indazol“ glatt zum Amino-benzophenon abgebaut.

⁸⁾ B. 57, 806 [1924].

„1-Benzoyl-3-phenyl-indazol“ oder 4.5-Benzo-3.7-diphenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin].

Die *N*-Benzoylderivate der stereoisomeren *o*-Amino-benzophenon-oxime liefern beide in guter Ausbeute den genannten Körper, wenn man sie in Chlorwasserstoff-Eisessig 1—2 Tage stehen läßt und das Reaktionsgemisch in eiskalte Natronlauge einträgt. Schwach gelbliche Nadeln aus 75-proz. Alkohol. Schmp.: 168—169°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und heißem Wasser. Riecht ähnlich wie das Acetylderivat, jedoch schwächer. Quecksilberchlorid-Verbindung: fast farblose, dicke Platten.

0.1210 g Sbst.: 9.75 ccm N (13°, 756 mm). — $C_{20}H_{14}ON_2$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.4.

Durch Stehen über Nacht in alkohol. Lauge ging der Körper glatt in das bei 201° schmelzende *N*-Benzoylderivat des *n*-Oxims über. Dieselbe Verbindung entstand, gleichfalls in guter Ausbeute, jedoch etwas weniger rein, als man das „Indazol“ $\frac{3}{4}$ Stdn. in alkohol. Lösung mit Salzsäure kochte. Wendete man dagegen konz. Salzsäure an, so erhielt man nur *o*-Amino-benzophenon.

o-[α -Oxy-benzyl-amino]-benzaloxim.

Verreibt man äquimolekulare Mengen von *o*-Amino-benzaloxim und Benzaldehyd unter guter Kühlung miteinander, so entsteht zunächst eine zähe, braune Schmiere, die bei weiterem Reiben zu einer bröckeligen, gelben Masse erstarrt. Aus Benzol krystallisiert die Substanz in gelben Blättchen vom Schmp. 135—136°.

0.0895 g Sbst.: 0.2287 g CO_2 , 0.0483 g H_2O . — 0.1092 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1678 g Sbst.: 16.8 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6. Gef. C 69.7, H 6.0, N 11.7, 11.6.

Nach den Analysen liegt keine Benzalverbindung vor, sondern die Komponenten sind ohne Wasseraustritt zusammengetreten. Weder im Exsiccator noch bei 100° spaltet die Verbindung Wasser ab. Säuren zerlegen sie sofort in ihre Bestandteile.

Nach der Schotten-Baumannschen Methode wurde ein alkalil unlösliches Mono-benzoylderivat gewonnen, das aus Alkohol in winzigen Nadelchen krystallisiert. Schmp. 138—139°.

0.1689 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 756 mm). — $C_{21}H_{18}O_8N_2$. Ber. N 8.1. Gef. N 8.2.

Benzoylderivat des *o*-Nitro-benzaloxims.

Entsteht glatt nach der Schotten-Baumannschen Methode. Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 120—121°.

0.1012 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 763 mm). — $C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.5.

Marburg, Chemisches Institut.