

Farbe sich nur wenig von dem Anil unterscheiden. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit etwas heißem Alkohol und Äther und krystallisiert den Farbstoff aus Xylol um. Aus der Mutterlauge läßt sich durch partielles Eindampfen noch eine zweite Krystallisation gewinnen. Ausbeute: 3.1 g = 90% d. Th.

0.1702 g Subst.: 0.1161 g BaSO₄. — C₂₂H₁₂O₂S. Ber. S 9.43. Gef. S 9.37.

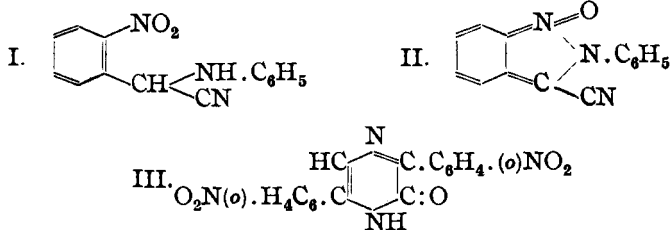
Der Farbstoff wird von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit rotgelber bis gelbroter Farbe leicht aufgenommen. Aus Xylol krystallisiert er in gelbroten Nadeln. Schmp. 240° (unt. Zers.). In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schmutzig olivgelber Farbe und fällt beim Verdünnen dieser Lösung unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt die Farbe nach Gelbbraun um unter Zersetzung des Farbstoffs. Mit natron-alkalischem Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine rötlichgelbe Küpe, die Baumwolle rotgelb anfärbt.

In analoger Weise läßt sich das oben beschriebene Acenaphthenchinonmonoanil durch Erhitzen mit Oxy-thionaphthen und wenig Essigsäureanhydrid mit fast quantitativer Ausbeute in Acenaphthen-thionaphthen-indigo (XVII) überführen, dessen Darstellung aus Acenaphthenchinon und Oxy-thionaphthen bekannt ist¹²⁾.

161. Gustav Heller und Gerhard Spielmeier: Indazole aus *o*-Nitro-mandelsäurenitril.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 27. März 1925.)

Bei der Kondensation von *o*-Nitro-mandelsäurenitril mit Anilin nach der Methode von Knoevenagel¹⁾ zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt nicht das einfache Symbol I, sondern ein um 1 Mol. Wasser ärmeres besitzt. Aus dem Verhalten der Substanz ergibt sich, daß sie ein



Indazol-Derivat von der Formel II darstellt, welches als 2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd zu bezeichnen ist²⁾. Andere naheliegende Formeln kommen infolge der Säurebeständigkeit der Verbindung nicht in Betracht. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Sauerstoffatom herausgenommen, ohne daß Wasserstoff hinzutritt, und es bildet sich 2-Phenyl-3-cyan-indazol. Durch längere Einwirkung von

¹²⁾ M. 29, 386 [1908].

¹⁾ B. 37, 4079 [1904].

²⁾ Ähnlich konstituierte Substanzen liegen in den Isatogenen, dem Phenazin-oxyd und 4-Oxy-chinaldin-*N*-oxyd vor.

75-proz. Schwefelsäure bei 100° geht diese Substanz in 2-Phenyl-indazol-3-carbonsäure über, welche beim Schmelzen unter CO₂-Entwicklung das bekannte 2-Phenyl-indazol³⁾ liefert.

In gleicher Weise ließen sich *p*-Toluidin und *p*-Chlor-anilin mit *o*-Nitro-mandelsäurenitril kondensieren, dagegen *o*-Toluidin, Anthranilsäure und *o*-Phenylendiamin nicht, ebensowenig eines der Nitraniline, ferner konnte 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril verwandt werden. Beim Versuch, *o*-Nitro-mandelsäurenitril mit Phenyl-hydrazin zu kondensieren, ergab sich, daß eine Umsetzung, die auch bei Anwendung der besprochenen Basen in geringen Mengen stattfindet, nämlich die Abspaltung von Blausäure, zur Hauptreaktion wird; es konnte nur *o*-Nitrobenzyliden-phenylhydrazin isoliert werden. Dieselbe Umsetzung fand auch bei Anwendung von *m*- und *p*-Nitro-mandelsäurenitril statt.

Im Anschluß daran ist noch die Einwirkung von trockner Salzsäure auf die ätherische Lösung des *o*-Nitro-mandelsäurenitrils untersucht worden. Es entstand das salzsaure Salz einer Base, welche als Di-*o*-nitroderivat (III) des unter gleichen Bedingungen aus Mandelsäurenitril entstehenden 3,6-Diphenyl-2-oxo-[diazin-1,4-dihydrids-1,2]⁴⁾ anzusprechen ist.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von G. Spielmeyer.)

2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd (II).

Man löst 5 g *o*-Nitro-mandelsäurenitril⁵⁾ in der gleichen Menge Alkohol, gibt 3 g Anilin und etwa 0.01 g Natriumacetat hinzu und läßt 2—3 Tage stehen. Das Umsetzungsprodukt krystallisiert in Menge von 3—3.5 g aus und wird durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 190° erhalten, welche außer in Äther und Ligroin im allgemeinen leicht löslich sind. Dem auftretenden Blausäure-Geruch zufolge findet bei der Darstellung der Substanz auch eine teilweise Aufspaltung des Nitrils in seine Komponenten statt.

0.1683 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 25.7 ccm N (17°, 746 mm).

C₁₄H₉ON₃. Ber. C 71.48, H 3.86, N 17.86. Gef. C 71.32, H 3.95, N 17.89.

Die Verbindung wird auch erhalten, wenn man molekulare Mengen, 1.51 g *o*-Nitro-benzaldehyd und 1.3 g salzsaures Anilin, in ca. 20 ccm Alkohol löst, einige Körnchen Natriumacetat und unter Kühlung 0.7 g Cyankalium in der doppelten Menge Wasser zugibt. Nach mehrstündigem Stehen erfolgt Krystallisation.

Die Substanz krystallisiert aus Benzol, Chloroform, am besten aus Eisessig farblos mit Krystall-Lösungsmittel. Die abgepreßten Krystalle werden schon an der Luft gelblich und undurchsichtig, doch läßt sich die Abgabe des Lösungsmittels bestimmen.

³⁾ C. Paal, B. 23, 2640 [1890], 24, 961 [1891].

⁴⁾ Minovici, B. 32, 2206 [1899]; Japp und Miller, C. 1905, II 236.

⁵⁾ Das *o*-Nitro-mandelsäurenitril (B. 37, 948 [1904], 39, 2336 [1906]) läßt sich auch so darstellen, daß man 1 Tl. *o*-Nitro-benzaldehyd in der doppelten Menge Eisessig unter Kühlung mit etwas überschüssiger konz. Cyankalium-Lösung versetzt, bis zur Lösung umrührt und dann mehrere Stunden in der Kälte stehen läßt. Die Abscheidung wird durch vorsichtigen Wasserzusatz vervollständigt.

0.056 g Sbst. verloren bis zur Gewichtskonstanz 20.53 % Eisessig.

Für $C_{14}H_9ON_3$, $C_2H_4O_2$ ber. 20.34 %.

Die Verbindung ist wenig reaktionsfähig, beständig gegen Säuren und läßt sich nicht glatt verseifen.

2-Phenyl-3-cyan-indazol.

3 g der Verbindung II werden unter Erwärmen in 25 g Eisessig gelöst und allmählich 2 g Zinkstaub zugegeben, schließlich noch 5—10 Min. erhitzt, dann filtriert und mit 10—15 ccm heißen Wassers versetzt. Die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz wurde aus verd. Alkohol krystallisiert; Schmp. 105°, Ausbeute 2 g; leicht löslich in den meisten Solvenzien.

0.1058 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0377 g H_2O . — 0.0800 g Sbst.: 13.45 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{14}H_9N_3$. Ber. C 76.72, H 4.09, N 19.18. Gef. C 76.53, H 4.00, N 19.40.

2-Phenyl-indazol-3-carbonsäure.

1 g 2-Phenyl-3-cyan-indazol wurden mit 25 ccm 75-proz. Schwefelsäure 4—5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die mit Wasser ausgefällte Substanz wird durch Behandeln mit Alkali von nebenher gebildetem Amid befreit und die ausgefällte Säure aus verd. Alkohol krystallisiert. Sie schmilzt bei 200° unter CO_2 -Abspaltung.

0.1295 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.81. Gef. N 11.89.

Das nebenbei gebildete Amid krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 247—248°, welche in heißem Toluol, Aceton und Eisessig löslich sind. Die Amid-Bildung erfolgt fast ausschließlich, wenn man das Nitril in 95-proz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 160° erhitzt. Von Alkali wird die Substanz beim Kochen nur langsam völlig verseift.

0.1062 g Sbst.: 16.45 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$. Ber. N 17.64. Gef. N 17.80.

2-Phenyl-indazol.

Durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt wird die Carbonsäure recht glatt in 2-Phenyl-indazol übergeführt. Man löst in Mineralsäure und versetzt nach dem Filtrieren mit Wasser; durch Krystallisation aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, welche entsprechend der Literaturangabe⁶⁾ bei 83—84° schmelzen.

0.1040 g Sbst.: 13.05 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.52.

2-p-Tolyl-3-cyan-indazol-N¹-oxyd.

Entsteht in analoger Weise aus o-Nitro-mandelsäurenitril in Alkohol mit p-Toluidin und etwas Natriumacetat, ferner aus o-Nitro-benzaldehyd, salzsaurem p-Toluidin, Natriumacetat und Cyankalium in Alkohol und schließlich, indem man [o-Nitro-benzyliden]-p-toluidin (erhalten durch Einwirkung molarer Mengen der Komponenten in alkoholischer Lösung; gelbe Nadeln vom Schmp. 73°) in Alkohol mit Cyankalium-Lösung versetzt und unter Kühlung in ein Gemisch aus 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Alkohol eintropft. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 198—199°. Ist im allgemeinen leicht löslich.

⁶⁾ B. 24, 961 [1891].

0.1014 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.0419 g H₂O.

C₁₅H₁₁ON₃. Ber. C 72.33, H 4.42. Gef. C 72.08, H 4.62.

2-*p*-Tolyl-3-cyan-indazol wird durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhalten, gibt aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 135⁰, ist ziemlich leicht löslich.

2-*p*-Tolyl-indazol-3-carbonsäure, mit 75-proz. Schwefelsäure gewonnen, krystallisiert aus verd. Alkohol, schmilzt bei 195⁰ unter Abspaltung von CO₂, löst sich gut.

Das beim Schmelzen entstehende *p*-Tolyl-indazol verflüssigt sich nach der Reinigung bei 105⁰, entsprechend den Angaben der Literatur⁷⁾.
0.1446 g Sbst.: 16.75 ccm N (19⁰, 753 mm). — C₁₄H₁₃N₂. Ber. N 13.46. Gef. N 13.42.

2-*p*-Chlorphenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd, entsprechend dargestellt, wurde aus Alkohol, dann aus Aceton umgelöst und schmilzt bei 201⁰.

2-*p*-Chlorphenyl-3-cyan-indazol krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 159⁰, ist ziemlich gut löslich.

0.0550 g Sbst.: 7.95 ccm N (18⁰, 746 mm). — C₁₄H₉N₃Cl. Ber. N 16.57. Gef. N 16.68.

2-*p*-Chlorphenyl-indazol-3-carbonsäure, mit 75-proz. Schwefelsäure erhalten, krystallisiert aus verd. Alkohol, löst sich in Aceton, Essigester und Eisessig leicht, schwer in Toluol und schmilzt bei 198⁰ unter CO₂-Abspaltung.

2-*p*-Chlorphenyl-indazol löst sich erst beim Erwärmen in konz. Salzsäure. Man filtriert, behandelt mit Natriumacetat und krystallisiert aus verd. Alkohol. Schmp. 138⁰⁸⁾.

2-Phenyl-3-cyan-5-chlor-indazol-*N*¹-oxyd aus 2-Nitro-5-chlor-mandelsäurenitril⁹⁾ und Anilin oder aus den Komponenten, wie beim *p*-Tolylderivat erhältlich, gibt aus Toluol gelbe Nadeln vom Schmp. 226 bis 228⁰, ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sonst schwerer.

0.1198 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0336 g H₂O.

C₁₄H₈ON₃Cl. Ber. C 62.34, H 2.99. Gef. C 62.18, H 3.14.

2-Phenyl-3-cyan-5-chlor-indazol, durch Reduktion wie oben, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 147—148⁰, ist (außer in Ligroin) leicht löslich.

0.1478 g Sbst.: 21.25 ccm N (18⁰, 751 mm).

C₁₄H₈N₃Cl. Ber. N 16.57. Gef. N 16.67.

2-Phenyl-5-chlor-indazol-3-carbonsäure, durch Verseifen mit 75-proz. Schwefelsäure neben Amid erhalten, bildet aus verd. Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 200⁰ (unter CO₂-Entwicklung).

2-Phenyl-5-chlor-indazol wird durch Schmelzen der Carbonsäure gebildet und gibt nach der Reinigung aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 147⁰. In konz. Salzsäure erst beim Erhitzen löslich.

0.091 g Sbst.: 9.55 ccm N (21⁰, 752 mm).

C₁₃H₉N₂Cl. Ber. N 12.26. Gef. N 12.06.

o-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon¹⁰⁾ entsteht, wenn man molekulare Mengen *o*-Nitro-mandelsäurenitril und Phenyl-hydrazin in alkoholischer Lösung stehen läßt, und scheidet sich allmählich krystallinisch

⁷⁾ B. 25, 3169 [1892]. ⁸⁾ B. 24, 964 [1891]. ⁹⁾ B. 43, 2893 [1910].

¹⁰⁾ Pickel, A. 232, 232 [1886]. — Lepetit, B. 20, 1343 [1887].

ab unter gleichzeitiger Blausäure-Entbindung. Ebenso verläuft die Reaktion bei den *m*- und *p*-Verbindungen, im letzteren Falle bilden sich auch gelbliche Nebenprodukte.

3.6-Bis-[*o*-nitro-phenyl]-2-oxo-[diazin-1.4-dihydrid-1.2] (III).

Löst man 10 g *o*-Nitro-mandelsäurenitril in 75 ccm absol. Äther und leitet mehrere Stunden trockene Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich ein anfangs ölig erscheinendes, dann derb krystallinisches Produkt ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Zugabe von Wasser bis zur Trübung, dann aus Essigester und Ligroin erhält man die freie Base in gelben Nadeln vom Schmp. 193°. Die Verbindung löst sich sowohl in rauchender Salzsäure (und wird durch Wasser wieder ausgeschieden), als auch beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge und Soda, woraus Säuren sie wieder fällen; 75-proz. Schwefelsäure bei 100° und konz. Salzsäure im Rohr bei 160—170° verändern sie nicht. Die Reduktion verlief unbefriedigend.

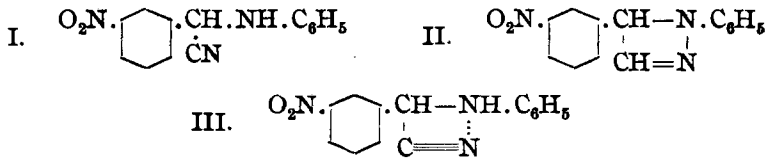
0.1509 g Subst.: 0.3132 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1610 g Subst.: 22.9 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₈H₁₀O₅N₄. Ber. C 56.8, H 2.98, N 16.56. Gef. C 56.62, H 3.13, N 16.42.

162. Gustav Heller und Gerhard Spielmeier: Isomerie des *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitrils.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 27. März 1925.)

m-Nitro-mandelsäurenitril kondensiert sich in normaler Weise mit Anilin zu der Verbindung I, wobei man nur statt Natriumacetat das stärker wirkende Cyankalium zu nehmen hat; dabei wird ein Gemisch einer farblosen und einer gelben Substanz erhalten, welche durch Krystallisation ineinander übergeführt werden können. Die farblose Sub-



stanz schmilzt bei 90° und wird am besten aus Toluol unter Zusatz von etwas Ligroin erhalten, die gelbe vom Schmp. 102° scheidet sich aus Alkohol und Eisessig aus und ist auch in Lösung intensiv farbig. Die Verbindungen sind demnach als strukturell verschieden anzunehmen. Eine *m*-chinoide Umlagerung kommt nicht in Betracht, da keine Alkalilöslichkeit vorhanden ist; dagegen wird die gelbe Form von konz. Salzsäure leicht aufgenommen und gibt ein salzsaures Salz, welches auch langsam aus der farblosen Verbindung ohne Lösung entsteht und beim Behandeln mit Soda wieder die gelbe Form gibt. Danach erscheint als die wahrscheinlichste Annahme, daß der gelben Substanz das Symbol II mit neuer Ringbildung unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms zukommt, während die Formel III mit bloßer Betätigung einer Nebenvalenz weniger wahrscheinlich ist.