

Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht die erhaltenen Resultate; man ermittelte den Verseifungsgrad durch Titration in alkoholischer Lösung.

Tabelle 1.

Beständigkeit von Glycin-anhydrid.

(10.0 ccm 1-proz. Glycin-anhydrid; Nr. 1—4: 2.00 ccm $\frac{1}{8}$ -mol. Citrat-Salzsäure-Puffer; Nr. 5—7: 5.00 ccm $\frac{1}{8}$ -mol. Phosphat-Puffer; Nr. 8—10: 5.00 ccm *n.*-Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer.)

Nr.	Einwirkung Std.	PH	Temperatur °	Aciditäts-Zunahme ccm 0.2-n. KOH	Gebildetes Peptid %
1	4	1.4	37	0.06	1.3
2	8	1.4	37	0.10	2.3
3	24	1.4	37	0.21	4.7
4	48	1.4	37	0.26	5.8
5	24	7.8	30	0.00	0
6	48	7.8	30	0.03	0.7
7	96	7.8	30	0.08	1.8
8	4	8.4	37	0.03	0.7
9	22	8.4	37	0.45	10.2
10	48	8.4	37	0.93	21.1

Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die zur Verfügung gestellten Mittel zu großem Danke verpflichtet.

250. K. v. Auwers und W. Pfuhl:

Über die Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff.

(Eingegangen am 16. Mai 1925.)

Über das in der Überschrift genannte Problem hat v. Braun umfangreiche systematische Untersuchungen angestellt. Aus den übereinstimmenden Ergebnissen der „Bromcyan-“ und der „Chlorphosphor-Methode“ zog er den Schluß, daß die Haftfestigkeit gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffreste mit steigendem Gewicht wächst, daß Aryle fester gebunden sind als Alkyle, umgekehrt aber Radikale vom Typus des Allyls und seiner Homologen, sowie des Benzyls durch besonders geringe Haftenergie ausgezeichnet sind. Diese Feststellungen stimmten zum großen Teil mit den Erfahrungen überein, die bei Forschungen über Haftfestigkeit von Radikalen an anderen Elementen gesammelt worden waren, doch fehlte es im einzelnen nicht an Widersprüchen. Da eine möglichst sichere Bestimmung des Haftvermögens von Elementen und Radikalen aus verschiedenen Gründen von besonderem theoretischen Interesse ist, haben wir die oben genannte Frage in einer Weise, die von den Braunschen Verfahren etwas abweicht, untersucht.

Die Braunschen Methoden laufen darauf hinaus, daß von 3 Radikalen, die an das gleiche Stickstoffatom gebunden sind, eins als Bromid oder Chlorid abgespaltet wird. Wir haben dagegen die Spaltung quartärer Indazoliumsalze von der Form $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N.R} \right] \text{X}$ (X = Halogen) bei höherer Temperatur untersucht. Dieses Verfahren ist insofern komplizierter, als die

beiden Stickstoffatome im Molekül des Indazols nicht gleichwertig sind, für die Abspaltung von RX und $R'X$ also jeweilig 2 Faktoren in Betracht kommen: die relative Haftfestigkeit von R und R' und das Bindevermögen von N^1 und N^2 . Dafür erlaubt aber die Methode durch Vertauschung von R und R' eine besondere Art der Kontrolle und zugleich bis zu einem gewissen Grad einen zahlenmäßigen Vergleich der Haftintensitäten, wie er nach den Braunschweiger Verfahren im allgemeinen nicht möglich ist.

Für die praktische Durchführung des Gedankens galt es zunächst, eine größere Zahl von Indazoliumsalzen mit 2 gleichen oder verschiedenen Alkylen darzustellen; auch Benzyl und Chlorbenzyl wurden als Substituenten verwendet. In der Mehrzahl der Fälle entstanden beim Erhitzen der verschiedenen 1- und 2-Monoalkyl¹⁾-indazole mit passenden Haloiden Rohprodukte, die beim Umkrystallisieren aus absol. Alkohol leicht die reinen Salze lieferten. Manchmal mußte allerdings hierfür das Umkrystallisieren sehr oft wiederholt werden, und in vereinzelt Fällen gelang die Darstellung reiner Produkte überhaupt nicht, so daß auf die Untersuchung der betreffenden Salze vorläufig verzichtet werden mußte.

Der Nachweis der Spaltbasen geschah stets in Form ihrer Pikrate. Verließ die Spaltung ausschließlich in einer Richtung, entstand also nur ein bestimmtes Monoalkyl-indazol, so bot die quantitative Bestimmung keine Schwierigkeiten. Traten 1- und 2-Derivate nebeneinander auf, so ließen sich die Gemische ihrer Pikrate zwar bis zu einem gewissen Grade zerlegen, da die 2-Verbindungen regelmäßig schwerer löslich sind, doch war die Schärfe dieser Trennungsmethode von dem wechselnden Löslichkeitsunterschied der Pikrate abhängig und niemals vollkommen. Auch waren Verluste beim Aufarbeiten der Gemische unvermeidlich, so daß die Summe der erhaltenen Pikrat-Fractionen durchschnittlich nur etwa 90% der ursprünglich entstandenen Spaltbasen entsprach²⁾. Wie sich der Fehlbetrag jeweils auf die beiden Isomeren verteilt, und wieweit die Zusammensetzung von Misch-Fractionen in jedem Fall richtig erkannt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Da jedoch die Ergebnisse der in einer Reihe von Fällen durchgeführten Kontroll-Bestimmungen überraschend gut übereinstimmten — mit einer einzigen Ausnahme blieben die Abweichungen unter 1% — und das gesamte gewonnene Zahlenmaterial (wiederum mit einer einzigen Ausnahme) unter sich in einem logisch richtigen Verhältnis steht, glauben wir, daß die folgende Tabelle von größeren Unrichtigkeiten frei ist und im wesentlichen den Verlauf der einzelnen Spaltungen richtig wiedergibt.

Wo der Ordnungsnummer ein Sternchen beigefügt ist, entsprechen die angegebenen Prozentzahlen dem Durchschnitt von den Werten zweier Versuchsreihen. Der Raum-Ersparnis halber ist von den Formeln der Salze und der Spaltbasen nur der in Betracht kommende Teil des Moleküls angedeutet; ganz auf formelhafte Darstellung zu verzichten, erschien nicht zweckmäßig, da sie das Erkennen der gesetzmäßigen Zusammenhänge sehr erleichtert.

1) Der Einfachheit halber soll unter Alkyl auch Benzyl mitverstanden werden.

2) Übrigens wurde auch bei einseitigem Verlauf der Spaltung nicht die volle theoretisch berechnete Menge an Pikrat der Spaltbase gewonnen.

Nr.	Angewandtes Salz	Entstandenes		Nr.	Angewandtes Salz	Entstandenes	
		1-Derivat	2-Derivat			1-Derivat	2-Derivat
21 ⁴⁾	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{viel} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{N} \\ \text{wenig} \end{array}$	26	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ 84\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 16\% \end{array}$
22	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \text{ (iso)} \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \text{ (iso)} \\ 100\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 0\% \end{array}$	27	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ 100\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{N} \\ 0\% \end{array}$
23	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \\ 85\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 15\% \end{array}$	28	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(-o) \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(-o) \\ 82\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 18\% \end{array}$
24	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \\ 43\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \\ 57\% \end{array}$	29	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(-p) \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}(-p) \\ 96\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 4\% \end{array}$
25	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \end{array} \Big \text{J}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \\ 26\% \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{N} \\ 74\% \end{array}$				

Wie schon früher festgestellt wurde, sind die 2-Alkyl-indazole stärkere Basen als die 1-Derivate, denn ihre Salze werden weniger leicht hydrolysiert. Das bedeutet, daß z. B. von den isomeren Chlorhydraten $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{R} \right] \text{Cl}$ und $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \cdot \text{R} \end{array} \right\rangle \text{NH} \right] \text{Cl}$ das erste seinen Imid-Wasserstoff stärker gebunden hält. Ebenso haftet, wie gleichfalls schon bekannt, wenn beide Stickstoffatome mit Alkylen beladen sind, ceteris paribus der an das 1-Atom gebundene Rest fester. Ist jedoch die Haftenergie des mit dem 2-Stickstoffatom verbundenen Radikals an sich größer, so ist es denkbar, daß seine Abspaltung schwieriger erfolgt als die des Substituenten in 1-Stellung; jedenfalls wird man in solchen Fällen mit einer nach verschiedenen Richtungen verlaufenden Spaltung zu rechnen haben⁵⁾.

In der ersten Hälfte der Tabelle (Nr. 1—14) sind die Ergebnisse der Spaltung von Indazoliumsalzen, die sämtlich in 1-Stellung ein Methyl enthalten, zusammengestellt. Man sieht, daß die Menge des neben dem 1-Derivat entstehenden 2-Alkyl-indazols wächst, je schwerer das in 2-Stellung befindliche Alkyl ist, und zwar ist die Zunahme vom Methyl bis zum Propyl sehr beträchtlich. Dann scheint allerdings ein Stillstand oder sogar ein Sinken einzutreten. Keine Spur von 2-Derivat entsteht, wenn sich an dieser Stelle ursprünglich Allyl, Benzyl oder Chlorbenzyl befand. Daraus geht hervor,

⁵⁾ vergl. B. 54, 1742 [1921].

daß die Haftfestigkeit gesättigter Alkyle am Stickstoff anscheinend bis zu einem bestimmten Punkt der homologen Reihe zunimmt, Allyl und die verschiedenen Benzyl-Radikale dagegen in ihrer Haftenergie hinter Methyl zurückstehen. Gleichzeitig ist den verschiedenen Parallelversuchen mit Chloriden, Bromiden und Jodiden zu entnehmen, daß die Natur des Halogens für den Verlauf der Spaltung wenig oder gar keine Bedeutung besitzt.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die Spaltung der zweiten Reihe von Salzen (Nr. 15–29), bei denen sich in 1-Stellung wechselnde Substituenten befinden. Besonders lehrreich sind die Versuche mit den 1-Allyl-2-alkyl-indazoliumjodiden (Nr. 23–25), denn je stärker die Haftenergie des an das 2-Stickstoffatom gebundenen Alkyls ist, um so mehr findet Abspaltung des mit geringer Haftfestigkeit ausgestatteten Allyls statt, obwohl es sich an begünstigter Stelle befindet. Daß in allen Fällen, in denen in 2-Stellung Methyl, in 1-Stellung aber ein homologes Alkyl steht, ausschließlich und restlos Methyl abgespalten wird, ist nach den gegebenen Ausführungen selbstverständlich. Nur wenn das 1-Stickstoffatom mit einem Radikal von geringerer Haftenergie verbunden ist, wie Allyl, Benzyl, Chlorbenzyl (Nr. 23, 26, 28, 29), bleibt in einem kleinen Teil der Moleküle das 2-ständige Methyl an seinem Platz. Ein Chloratom in *ortho*-Stellung zur Seitenkette des Benzyls scheint die Haftfestigkeit dieses Radikals nicht zu beeinflussen, wogegen *para*-ständiges Chlor sie anscheinend etwas verstärkt. Zwar darf auf diese vorläufig vereinzelt Versuche nicht allzuviel Wert gelegt werden, jedoch hat auch v. Braun⁶⁾ die gleiche Wirkung *para*-ständigen Chlors beobachtet.

Daß auch die Spaltung der übrigen Salze von der zweiten Reihe den dargelegten Gesetzmäßigkeiten entspricht, braucht nicht im einzelnen dargelegt zu werden. Einzig die Beobachtung, daß bei der Zersetzung des 1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodids (Nr. 17) ausschließlich 1-Äthyl-indazol entsteht, verstößt gegen die Regel; denn man sollte nach Analogien daneben die Bildung einer gewissen Menge vom 2-Propylderivat erwarten. Bei der Fortsetzung der Arbeit soll daher dieser Fall nochmals untersucht werden.

Unsere Untersuchung bestätigt in den meisten Punkten die Forschungen v. Brauns; denn es ist jetzt noch sicherer, als dies bereits nach seinen Arbeiten der Fall war, festgestellt, daß die Haftfestigkeit am Stickstoff vom Methyl über Äthyl zum Propyl zunimmt, Allyl und Benzyl nebst ihren Analogen dagegen Radikale von geringer Haftenergie sind. Im einzelnen haben sich allerdings zwei bemerkenswerte Widersprüche ergeben.

Der eine betrifft die Stellung des *n*-Butyls. Nach den Braunschenschen Versuchen haftet es fester als seine niedrigeren Homologen, während nach unserer, vorläufig freilich nur auf einen Versuch gestützten Beobachtung eher das Umgekehrte der Fall ist. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung, die diese Frage, namentlich auch im Hinblick auf die bekannten Meerweinschen Untersuchungen, besitzt, sollen weitere Versuche mit Indazol-Derivaten, die Butyl und höhere Alkyle enthalten, angestellt werden.

Zweitens haftet nach v. Braun Isopropyl am Stickstoff fester als *n*-Propyl, während wir vorläufig keinen wesentlichen Unterschied zwischen beiden feststellen konnten. Wir würden auf diesen geringfügigen Unterschied

⁶⁾ Privatmitteilung.

nicht eingehen, wenn nicht beide Beobachtungen, sowohl die Braunsche wie unsere, aus theoretischen Gründen recht auffallend wären. Daß Methyl mehr Valenz beansprucht und fester haftet als Wasserstoff, darf als sicher betrachtet werden. Dann sollte aber bekanntlich Isopropyl ein Radikal von geringem Affinitätsverbrauch und darum auch vermutlich geringer Haftenergie sein. Der gegenteilige Befund macht es zweifelhaft, ob die Haftfestigkeit eines Radikals ein Maß für seine Valenz-Beanspruchung ist⁷⁾, und deutet darauf hin, daß andere Faktoren mithineinspielen. Man wird dabei in erster Linie an den räumlichen Bau der verschiedenen Reste denken; wie die verzweigte Kette des Isopropyls die Einführung dieses Alkyls in andere Moleküle zu erschweren pflegt, mag sie andererseits dem einmal eingetretenen einen gewissen Schutz gegen Wiederabspaltung gewähren, indem sie in beiden Fällen der zur Umsetzung erforderlichen dichten Annäherung der reagierenden Stoffe hindernd im Weg steht. Es wird sich daher empfehlen, bei Untersuchungen über Haftfestigkeit und Valenz-Beanspruchung auch dem sterischen Moment die nötige Beachtung zu schenken.

Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Spaltung von Indazoliumsalzen und der Zersetzung tertiärer Basen nach den Braunschen Methoden besteht darin, daß bei der ersten Reaktion verschiedene Radikale nebeneinander abgespalten werden können, während dies bei den Umsetzungen der zweiten Art nach v. Brauns eingehenden Versuchen, so lange es sich um gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste handelt, niemals der Fall ist⁸⁾. Wenn sich auch diese Verschiedenheit zwanglos aus den Unterschieden in der Bindung der Alkyle in den beiden Körpergruppen ableiten läßt, so ist doch die Tatsache, daß die Braunsche Spaltung auch dann völlig einheitlich verläuft, wenn die in Frage kommenden Radikale sich in ihrer Haftfestigkeit verhältnismäßig nahestehen, sehr bemerkenswert. Da die Braunschen Versuche im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen als die unserigen angestellt wurden, könnte man den Schluß ziehen, daß die Unterschiede in der Haftenergie um so schärfer ausgeprägt sind, je niedriger die Temperatur ist; doch wäre dies noch durch besondere Versuche festzustellen.

Beschreibung der Versuche.

Alkyl-indazole.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Alkyl-indazole waren sämtlich bekannt und wurden im allgemeinen nach den gegebenen Vorschriften gewonnen, jedoch wendete man bei der Darstellung der 2-Derivate in manchen Fällen etwas höhere Temperaturen an, wodurch die Ausbeute und Reinheit der Präparate erhöht wurde. Einzelheiten hierüber finden sich in der Dissertation des einen von uns⁹⁾.

Zur Ergänzung und Berichtigung früherer Angaben sei Folgendes mitgeteilt: Das bisher nur als Öl bekannte 2-Äthyl-indazol¹⁰⁾ ist in reinstem Zustand ein fester Körper, der aus niedrigsiedendem Petroläther in kleinen, derben, wasserklaren Täfelchen krystallisiert und bei 37–39° schmilzt.

Auch das 2-Propyl-indazol¹¹⁾ wurde zum ersten Mal fest erhalten. Es ähnelt sehr der Äthylverbindung und schmilzt bei 28–29°. Der Siedepunkt wurde etwas tiefer als früher gefunden, nämlich bei 143.5–144.5° unter 14 mm Druck.

⁷⁾ vergl. Auwers, B. 57, 1054 [1924]. ⁸⁾ vergl. B. 40, 3933ff. [1907].

⁹⁾ Marburg, 1925. ¹⁰⁾ B. 53, 1200 [1920]. ¹¹⁾ B. 54, 1761 [1921].

Dasselbe gilt für den Siedepunkt des 2-Isobutyl-indazols¹²⁾, den wir sowohl bei unserem, wie bei dem früher dargestellten Präparat unter 13 mm Druck bei 139.5—140.5° fanden, statt 150—152°. Nach 2—3 Tagen erstarrte das neue Präparat zum Teil zu Krystallen, die nach dem Absaugen und Waschen mit eiskaltem Petroläther bei 52—56° schmolzen.

Benzyl-indazole.

Neu dargestellt wurden die folgenden beiden Verbindungen:

2-[*o*-Chlor-benzyl]-indazol. Man erhitzte Indazol mit der 1½-fach molekularen Menge *o*-Chlor-benzylchlorid 6 Stdn. auf dem Wasserbad und krystallisierte das Reaktionsprodukt aus Petroläther um. Sternförmig verwachsene, weiße Nadeln vom Schmp. 57—58°. Leicht löslich in Äther.

0.1232 g Sbst.: 5.00 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₄H₁₁N₂Cl. Ber. Cl 14.6. Gef. Cl 14.4.

Das Pikrat bildet derbe, glänzende, hellgelbe, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 141—142°, die sich schwer in Äther lösen.

2-[*p*-Chlor-benzyl]-indazol: Wurde in gleicher Weise dargestellt. Schöne, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus Ligroin vom Sdp. 90—100°. Schmp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

0.1241 g Sbst.: 5.05 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₁₄H₁₁N₂Cl. Ber. Cl 14.6. Gef. Cl 14.4.

Pikrat: Hellgelbe, filzige Nadelchen aus Alkohol. Schmp.: 152°.

Indazoliumsalze.

Die Jodide wurden durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten auf 100°, meist im Rohr, erhalten; nur bei der Anlagerung der Chlor- und Nitro-benzyljodide arbeitete man im offenen Gefäß. Die Ausbeuten waren, wo nichts anderes bemerkt ist, gut. Zur Reinigung wurden die Körper aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Bei den Jod-Bestimmungen war es erforderlich, zur wäßrigen Lösung der Salze erst Silbernitrat und dann Salpetersäure zuzugeben; bei umgekehrter Reihenfolge trat freies Jod auf, und die Analysen stimmten nicht.

Erwähnt sei, daß manche dieser Salze, z. B. das 1-Allyl-2-propyl-indazoliumjodid, ähnlich wie Campher, auf Wasser „tanzen“.

Die Bromide wurden gleichfalls in der Regel aus den Komponenten dargestellt, jedoch wurde hierbei im Xylol-Ofen erhitzt. Die Ausbeuten blieben meist hinter der der Jodide zurück. Die Umwandlung der Jodide in die Bromide und Chloride durch Halogensilber war vollständig; wenn man die Salze (1 Mol.-Gew.) 4 Stdn. mit frisch gefälltem Brom- oder Chlorsilber (1¹/₁₀ Mol.-Gew.) unter Rückfluß kochte. In Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen gleichen die brom- und chlorwasserstoffsäuren Salze den Jodiden.

Die Analysenergebnisse bei einzelnen Bromiden und Chloriden deuten auf einen Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser hin, doch wurde dies nicht besonders festgestellt.

Bei den Jod-Bestimmungen beobachtete man mitunter, daß sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung neben Jodsilber gut ausgebildete weiße Krystalle abschieden, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht gereinigt werden konnten. Es handelte sich um schwerlösliche Nitrats, die man auch

¹²⁾ B. 57, 1104 [1924].

durch kurzes Erhitzen der halogenwasserstoffsäuren Salze mit 2-n. Salpetersäure erhielt. Das 1-Methyl-2-propyl-indazoliumnitrat stellt lange, weiße, garbenförmig verwachsene Nadeln dar und schmilzt bei 150—151°; das Dibenzyl-indazoliumnitrat bildet gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 164—165°.

Die Eigenschaften der bereits bekannten Salze wurden den Angaben in der Literatur entsprechend gefunden.

Neu sind folgende Verbindungen:

1.2-Dimethyl-indazoliumchlorid: Derbe, weiße, sternförmig verwachsene Nadeln. Schmp.: 137—138°.

0.3318 g Sbst.: 0.2375 g AgCl. — $C_9H_{11}N_2Cl + H_2O$. Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 17.7.

1.2-Dimethyl-indazoliumbromid: Kleine, büschelförmig verwachsene Nadelchen. Schmp.: 111—113°.

0.3939 g Sbst.: 0.3007 g AgBr. — $C_9H_{11}N_2Br + H_2O$. Ber. Br 32.6. Gef. Br 32.5.

1-Methyl-2-äthyl-indazoliumchlorid: Sieht ebenso aus. Schmp.: 186—187°.

0.0761 g Sbst.: 0.0552 g AgCl. — $C_{10}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 18.0. Gef. Cl 17.9.

1-Methyl-2-äthyl-indazoliumbromid: Kleine, weiße, kugelige Krystalle. Schmp.: 197°.

0.2032 g Sbst.: 0.1577 g AgBr. — $C_{10}H_{13}N_2Br$. Ber. Br 33.2. Gef. Br 33.0.

1-Methyl-2-äthyl-indazoliumjodid: Weiße, flache Nadelchen. Schmp.: 173°.

0.8008 g Sbst.: 0.6528 g AgJ. — $C_{10}H_{13}N_2J$. Ber. J 44.0. Gef. J 44.1.

1-Methyl-2-propyl-indazoliumchlorid: Kleine, weiße, rosettenförmig verwachsene Nadelchen. Schmp.: 145°.

0.1842 g Sbst.: 0.1229 g AgCl. — $C_{11}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl 16.8. Gef. Cl 16.5.

1-Methyl-2-propyl-indazoliumbromid: Sieht ähnlich aus. Schmp.: 201—202°.

0.5339 g Sbst.: 0.3934 g AgBr. — $C_{11}H_{15}N_2Br$. Ber. Br 31.3. Gef. Br 31.4.

1-Methyl-2-propyl-indazoliumjodid: Im Gegensatz zu den meisten dieser Verbindungen ist dieses Salz auch in gewöhnlichem Alkohol und in Wasser schwer löslich und kann aus diesen Mitteln in langen Spießen erhalten werden. Schmp.: 199°.

0.5475 g Sbst.: 0.4250 g AgJ. — $C_{11}H_{15}N_2J$. Ber. J 42.0. Gef. J 42.0.

1-Methyl-2-butyl-indazoliumjodid: Weiße Blättchen und Nadeln. Schmp.: 175°.

0.1999 g Sbst.: 0.1485 g AgJ. — $C_{13}H_{17}N_2J$. Ber. J 40.2. Gef. J 40.2.

1-Methyl-2-isobutyl-indazoliumjodid (?): Man versuchte dieses Salz sowohl aus 2-Isobutyl-indazol und Jodmethyl als auch aus 1-Methyl-indazol und Isobutyljodid darzustellen; im letzteren Fall erhitze man das Gemisch im Rohr auf 120—130°. In beiden Versuchen erhielt man braungefärbte Produkte, die sich durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in zarte, gelbliche Nadelchen vom Schmp. 161—163° verwandelten. An Licht und Luft färbte sich die Substanz rasch braun.

Mehrfache Analysen lieferten für den Jodgehalt Werte, die zwischen 44.2% und 44.8% schwankten, während sich theoretisch 40.2% berechnen. Die Ursache hierfür wurde nicht aufgeklärt; es ist daher fraglich, ob wirklich das genannte Salz vorgelegen hat.

1-Methyl-2-allyl-indazoliumjodid: Derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 140.5°.

0.2955 g Sbst.: 0.2311 g AgJ. — $C_{11}H_{13}N_2J$. Ber. J 42.3. Gef. J 42.3.

1-Methyl-2-[o-chlor-benzyl]-indazoliumjodid (?): Feine, weiße Nadelchen vom Schmp. 148—150°. Auf dem Wasserbad und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure färbte sich die Substanz braunrosa, doch verschwand die Farbe sehr schnell, wenn das Jodid wieder an die Luft kam oder sich abkühlte. Der Jodgehalt wurde auch bei diesem Körper erheblich zu hoch gefunden (38.9% und 39.2%, statt 33.0%); die Natur oder Beschaffenheit des Präparates bleibt daher zweifelhaft.

1-Methyl-2-[*p*-chlor-benzyl]-indazoliumjodid: Weiße, federartige Kristalle aus stark verd. Alkohol. Schmp.: 183—183,5°.

0.2460 g Sbst.: 0.1501 g AgJ. — $C_{15}H_{14}N_2ClJ$. Ber. J 33.0. Gef. J 33.0.

1-Methyl-2-[*o*-nitro-benzyl]-indazoliumjodid: Derbe, gelbe, sternförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 164°. Die Ausbeute betrug in diesem Fall nur 24 % d. Th., da der größte Teil des Materials in Perjodid verwandelt war.

0.1122 g Sbst.: 0.0665 g AgJ. — $C_{15}H_{14}O_2N_2J$. Ber. J 32.1. Gef. J 32.0.

1-Methyl-2-[*p*-nitro-benzyl]-indazoliumjodid: Citronengelbe, farnkrautartig verwachsene Nadeln aus 25-proz. Alkohol. Schmp.: 188°.

0.2638 g Sbst.: 0.1563 g AgJ. — $C_{15}H_{14}O_2N_2J$. Ber. J 32.1. Gef. J 32.0.

1-Äthyl-2-propyl-indazoliumjodid: Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 150°.

0.4303 g Sbst.: 0.3185 g AgJ. — $C_{12}H_{17}N_2J$. Ber. J 40.1. Gef. J 40.0.

1-Äthyl-2-allyl-indazoliumjodid: Feine, weiße, büschelförmig verwachsene Nadeln. Schmp.: 152°.

0.0200 g Sbst.: 0.0149 g AgJ. — $C_{12}H_{16}N_2J$. Ber. J 40.4. Gef. J 40.3.

1-Propyl-2-methyl-indazoliumjodid: Weiße Blättchen und Nadeln vom Schmp. 131—132°.

0.2154 g Sbst.: 0.1678 g AgJ. — $C_{11}H_{16}N_2J$. Ber. J 42.0. Gef. J 42.1.

1-Propyl-2-äthyl-indazoliumjodid: Kleine, weiße Nadelchen. Das Präparat schmolz unscharf zwischen 81° und 86°.

0.2381 g Sbst.: 0.1765 g AgJ. — $C_{12}H_{17}N_2J$. Ber. J 40.2. Gef. J 40.1.

1.2-Dipropyl-indazoliumjodid: Kurze, weiße Nadeln vom Schmp. 120—121°.

0.2642 g Sbst.: 0.1883 g AgJ. — $C_{13}H_{19}N_2J$. Ber. J 38.4. Gef. J 38.5.

1-Allyl-2-methyl-indazoliumjodid: Derbe, weiße Nadeln und Blättchen vom Schmp. 137°. Die Ausbeute betrug nur 53 % d. Th., da sich viel dunkelbraunes Harz gebildet hatte.

0.2504 g Sbst.: 0.1960 g AgJ. — $C_{11}H_{15}N_2J$. Ber. J 42.3. Gef. J 42.3.

1-Allyl-2-äthyl-indazoliumjodid: Büschelförmig verwachsene, feine, weiße Nadeln. Schmp.: 131—132°.

0.8162 g Sbst.: 0.6120 g AgJ. — $C_{12}H_{16}N_2J$. Ber. J 40.4. Gef. J 40.5.

1-Allyl-2-propyl-indazoliumjodid: Breite, weiße Nadeln vom Schmp. 126—127°.

0.1296 g Sbst.: 0.0928 g AgJ. — $C_{13}H_{17}N_2J$. Ber. J 38.7. Gef. J 38.7.

1.2-Dibenzyl-indazoliumjodid: Kleine, weiße Nadelchen aus Wasser. Schmp.: 150°.

0.4551 g Sbst.: 0.2483 g AgJ. — $C_{21}H_{19}N_2J$. Ber. J 29.8. Gef. J 29.5.

1-[*o*-Chlor-benzyl]-2-methyl-indazoliumjodid: Große, derbe, weiße Kristalle aus absol. Alkohol. Schmp.: 167°.

0.4000 g Sbst.: 0.2435 g AgJ. — $C_{15}H_{14}N_2ClJ$. Ber. J 33.0. Gef. J 32.9.

1-[*p*-Chlor-benzyl]-2-methyl-indazoliumjodid: Büschelförmig verwachsene, weiße Nadeln. Schmp.: 164°.

0.2130 g Sbst.: 0.1297 g AgJ. — $C_{15}H_{14}N_2ClJ$. Ber. J 33.0. Gef. J 32.9.

1-[*o*-Nitro-benzyl]-2-methyl-indazoliumjodid: Derbe, orange-gelbe Platten aus 25-proz. Alkohol. In den meisten organischen Mitteln schwer löslich. Schmp.: 202°.

0.3187 g Sbst.: 0.1880 g AgJ. — $C_{15}H_{14}O_2N_2J$. Ber. J 32.1. Gef. J 31.9.

1-[*p*-Nitro-benzyl]-2-methyl-indazoliumjodid: Kurze, derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 179,5°. Schwer löslich in Wasser.

0.1535 g Sbst.: 0.0903 g AgJ. — $C_{15}H_{14}O_2N_2J$. Ber. J 32.1. Gef. J 31.8.

Spaltung der Indazoliumsalze.

Bei sämtlichen Spaltungsversuchen erhitzte man das betreffende Salz unter 12 mm Druck in einem kleinen Siedekölbchen, dessen Abflußrohr in

eine gewogene Vorlage mündete, etwas über seinen Schmelzpunkt; die Badtemperatur lag daher im allgemeinen zwischen 150^o und 220^o. Die erhaltenen Spaltbasen wurden in stark verdünnter ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Fiel sofort ein Niederschlag aus, so zeigte dies an, daß ein 2-Derivat vorlag. Diese Pikrate waren meist sogleich rein. Beim Einengen des Filtrates schieden sich zunächst in der Regel Gemische isomerer Pikrate aus, deren ungefähre Zusammensetzung sich aus ihren Schmelzpunkten und den Misch-Schmelzpunkten der Isomeren ergab. Dann folgten meist die reinen Pikrate der 1-Derivate. Aus den letzten Mutterlaugen erhielt man wiederum Gemische, meist mit etwas Pikrinsäure, doch war die Menge dieser Produkte stets sehr unbedeutend.

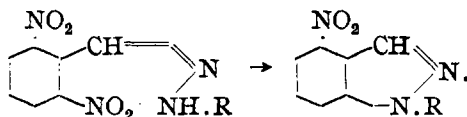
In der Dissertation des einen von uns findet man genaue Angaben über sämtliche Spaltversuche einschließlich der Kontrollversuche: über die Mengen der verarbeiteten Salze, der erhaltenen Spaltbasen und der zugesetzten Pikrinsäure; über die Gewichte der einzelnen Niederschläge, ihre Schmelzpunkte, die in Betracht kommenden Misch-Schmelzpunkte und die erforderlichen Berechnungen. Außerdem sind die wesentlichen Daten aller Spaltversuche in Tabellenform zusammengestellt. Da dieses umfangreiche Zahlenmaterial die Grundlage für die Tabelle im theoretischen Teil dieser Arbeit bildet, wäre seine Wiedergabe auch an dieser Stelle erwünscht, jedoch muß aus Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum davon abgesehen und auf die Dissertation verwiesen werden.

Marburg, Chemisches Institut.

251. K. v. Auwers und H. Frese: Über die Bildung von Indazolen aus den Hydrazon-Derivaten des 2,6-Dinitro-benzaldehyds.

(Eingegangen am 16. Mai 1925.)

Zur Aufklärung der Struktur- und Isomerie-Verhältnisse der *N*-Acyl-indazole wäre es erwünscht, diese Körper nach Methoden herstellen zu können, aus denen sich die Konstitution der Reaktionsprodukte unmittelbar ergibt. Nun hat Reich¹⁾ an einigen Phenyl-hydrazonen und dem Benzyl-hydraxon des 2,6-Dinitro-benzaldehyds festgestellt, daß diese Substanzen durch Laugen unter Abspaltung von Nitrit in 1-Derivate des 4-Nitro-indazols verwandelt werden:



Läßt sich diese Reaktion auch bei solchen Hydrazonen durchführen, in denen R einen Säure-Rest bedeutet, so ist damit ein Weg gegeben, der zu 1-Acyl-indazolen führen müßte. Allerdings hat sich Reich vergeblich bemüht, das Semicarbazon des Dinitro-benzaldehyds (R = CO.NH₂) in ein Indazol-Derivat überzuführen; aber es schien nicht ausgeschlossen, daß bei anderen Acyl-hydrazonen oder unter anderen Bedingungen sich vielleicht die Reaktion verwirklichen ließe.

¹⁾ Reich und Gaigailian, B, 46, 2380 [1913].