

eine gewogene Vorlage mündete, etwas über seinen Schmelzpunkt; die Badtemperatur lag daher im allgemeinen zwischen 150° und 220°. 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.

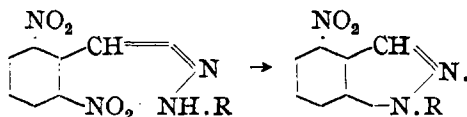
In der Dissertation des einen von uns findet man genaue Angaben über sämtliche Spaltversuche einschließlich der Kontrollversuche: über die Mengen der verarbeiteten Salze, der erhaltenen Spaltbasen und der zugesetzten Pikrinsäure; über die Gewichte der einzelnen Niederschläge, ihre Schmelzpunkte, die 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 Reich<sup>1)</sup> 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.NH<sub>2</sub>) 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.

<sup>1)</sup> Reich und Gaigailian, B, 46, 2380 [1913].

Unsere daraufhin angestellten Versuche haben leider bis jetzt keinen Erfolg gehabt. Ließ man auf das genannte Semicarbazon oder auf das Benzoyl-hydrazon oder auf das Carboxäthyl-hydrazon des nitrierten Aldehyds Alkali in der Kälte oder in der Wärme kürzere oder längere Zeit einwirken, so blieben diese Verbindungen entweder unverändert, oder sie zersetzten sich dabei, ohne daß jemals in dem Reaktionsgemisch salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte, während dies im Falle der Bildung eines Indazols stets ohne Schwierigkeit gelingt. Da somit diese Umwandlungsprodukte keine Bedeutung für uns besaßen, haben wir auf ihre Untersuchung verzichtet.

Die Tatsache, daß Hydrazone mit Säure-Resten weniger zu Ringschlüssen neigen als gewöhnliche Alkyl- und Aryl-hydrazone, ist auch bei anderen Arbeiten im hiesigen Institut hervorgetreten, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die genannten Arten von Hydrazonen sind jedoch nicht die einzigen, die sich dem Ringschluß zum Indazol-Derivat widersetzen. Auch aus dem Pikryl-hydrazon des 2.6-Dinitro-benzaldehyds vermochten wir nicht salpetrige Säure abzuspalten, und dieselbe Erfahrung machten wir beim 2.4-Dinitrophenyl-hydrazon des Aldehyds. Dagegen liefern das *o*- und *p*-Mononitrophenyl-hydrazon nach Reich mit Leichtigkeit Indazole, wovon wir uns im Fall der *para*-Verbindung durch einen eigenen Versuch überzeugten. Befinden sich in 2.4-Stellung statt der beiden Nitrogruppen 2 Methylene, so ist der Ringschluß wieder möglich; denn aus dem *as.-m*-Xylyl-hydrazon des Dinitro-benzaldehyds gewannen wir, ebenso wie aus dem *o*- und *p*-Tolyl-hydrazon, mit größter Leichtigkeit die entsprechenden Indazole. Schließlich stellten wir noch einen Versuch mit dem Methyl-hydrazon des Aldehyds an: auch in diesem Fall verlief die Umwandlung in das Indazol-Derivat glatt; für das Benzyl-hydrazon hat dies bereits Reich festgestellt, und wir können seine Angaben bestätigen.

Überlegt man, wovon das Gelingen oder Versagen der besprochenen Reaktion abhängen kann, so liegt der Gedanke nahe, daß für den Austritt der salpetrigen Säure eine gewisse Lockerung sowohl der Nitrogruppe wie des Imido-Wasserstoffs erforderlich sein wird. Das Verhalten der einzelnen Hydrazone spricht aber nicht für die Richtigkeit dieser Vermutung. Dazu paßt einmal die Tatsache nicht, daß das Phenyl- und das Benzyl-hydrazon des Dinitro-benzaldehyds zu der gleichen — zum Ringschluß fähigen — Gruppe von Hydrazonen gehören, obwohl Phenyl und Benzyl hinsichtlich ihrer Valenz-Beanspruchung sehr starke Gegensätze bilden, und der Imido-Wasserstoff in diesen beiden Hydrazonen entsprechend ungleich fest an den Stickstoff gebunden sein wird. Auch dem chemischen Charakter der Substituenten im Hydrazin-Rest kann man keinen ausschlaggebenden Einfluß beimessen; denn wenn auch in sämtlichen, nicht zum Ringschluß befähigten Hydrazonen die Imidogruppe mit saueren Resten verbunden ist, so befinden sich doch darunter so schwache wie  $-\text{CO.NH}_2$  und  $-\text{COOR}$ , andererseits fehlt es auch in der zweiten Gruppe der Hydrazone nicht an solchen mit negativen Substituenten, wie vor allem das Beispiel des *o*-Nitrophenyl-hydrazons beweist. Rätselfhaft ist ferner, daß Abspaltung von salpetriger Säure unter Ringschluß bis jetzt nur bei Hydrazonen des 2.6-Dinitro-benzaldehyds beobachtet worden ist, nicht aber bei den gleichen Derivaten des 2.4-Dinitro- oder des 2.4.6-Trinitro-benzaldehyds. Namentlich das Ausbleiben der Reaktion

bei den Hydrazonen des letztgenannten Aldehyds fällt auf, da im allgemeinen mit der Zahl der am Benzolkern haftenden Nitrogruppen auch deren Beweglichkeit zunimmt.

Bei dieser Sachlage drängt sich die Frage auf, ob etwa das verschiedene Verhalten der Hydrazone des 2.6-Dinitro-benzaldehyds durch ihre ungleiche Konfiguration bedingt ist. Daß der Ringschluß nur dann möglich ist, wenn der Hydrason-Rest dem Benzolkern zugewandt ist, leuchtet ein, und rein formell könnte man in dieser Hypothese eine Erklärung für die beobachteten Unterschiede erblicken. Aber befriedigend ist auch sie nicht, da man vorläufig keinen kausalen Zusammenhang zwischen der Natur der Substituenten und der gedachten Verschiedenheit der Konfiguration zu erkennen vermag.

Erwähnt sei schließlich noch, daß das 1-Methyl- und 1-Benzyl-4-nitro-indazol nicht nur durch Ringschluß, sondern auch durch Methylierung bzw. Benzylierung des Stammkörpers dargestellt wurden. Dabei entstanden in üblicher Weise je 2 Isomere. Da zwei von ihnen identisch mit den auf anderem Weg gewonnenen Substanzen waren, mußten sie 1-Derivate, die beiden anderen aber 2-Verbindungen sein. Da nur für wenige *N*-Alkyl-indazole direkte Strukturbeweise vorliegen, die Formeln der meisten dieser Körper vielmehr auf Analogieschlüssen beruhen, ist es von Wert, daß durch diese Versuche ein neuer Beweis für die Richtigkeit der früher für die verschiedenen Alkyl-indazole aufgestellten Formeln erbracht worden ist. Man wird darnach mit noch größerer Sicherheit als zuvor auf Grund der chemischen und physikalischen Eigenschaften entscheiden können, ob ein Alkyl-indazol zur 1- oder 2-Reihe gehört.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Umwandlung des als Ausgangsmaterial dienenden 2.6-Dinitro-toluols<sup>2)</sup> in das 2.6-Dinitro-benzylbromid erhitzten wir, in Abänderung der verschiedenen Vorschriften<sup>3)</sup>, je 10 g des nitrierten Toluols mit etwas mehr als 3 ccm Brom und einigen Tropfen Pyridin 8—10 Stdn. im Rohr auf 140—150°. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in das entsprechende Anilinderivat verwandelt und dieses nach Vorschrift in alkoholfreiem Aceton durch Kaliumpermanganat zum Anil oxydiert; hierbei wendete man zweckmäßig das Auderthalbfache der berechneten Menge des Oxydationsmittels an. Um das Anil zum 2.6-Dinitro-benzaldehyd zu verseifen, erwärmte man es etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad. Aus 20 g Ausgangsmaterial wurden auf diese Weise 7 g Dinitro-aldehyd gewonnen; Angaben über die Ausbeute nach den anderen Arbeitsweisen finden sich in der Literatur nicht. Die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen fanden wir den Beschreibungen entsprechend.

Von den Versuchen Reichs wiederholten wir die Darstellung des Phenyl- und *p*-Nitrophenyl-hydrazone und des Semicarbazons des Aldehyds sowie die Umwandlung der ersten beiden Substanzen in die betreffenden Indazole. Das Semicarbazon, das nach Reich ein gelbes, krystallinisches

<sup>2)</sup> Für gütige Überlassung dieses Präparates sagen wir der Direktion der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron unseren besten Dank.

<sup>3)</sup> Reich, B. 45, 805 [1912]; Reich und Rheinhold, Bl. [4] 21, 118 [1917]; Barrow, Griffith und Bloom, Soc. 121, 1716 [1922].

Pulver vom Schmp. 207—208° sein soll, erhielten wir aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 217° schmolzen. Ferner fanden wir den Schmelz- und Zersetzungspunkt des *p*-Nitrophenylhydrazons bei 223—225° (statt 207—208°) und den Schmelzpunkt des 1-[*p*-Nitro-phenyl]-4-nitro-indazols bei 264° (statt 261°). Im übrigen stimmen unsere Beobachtungen mit den Angaben Reichs überein.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[2'.4'-dinitrophenyl-hydrazon].

Gleiche Gewichtsteile der beiden Komponenten wurden in alkohol. Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich das Hydrazon in gelben Nadelchen ausschied. Der Körper wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 233—235°. Schwer löslich in Aceton und Eisessig, in den meisten sonst gebräuchlichen Mitteln fast oder ganz unlöslich.

Die violette Farbe der Lösung des Körpers in alkohol. Lauge blieb selbst bei längerem Kochen unverändert.

0.0477 g Sbst.: 9.35 ccm N (15°, 746 mm). — C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 22.3. Gef. N 22.4.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[pikryl-hydrazon].

Man erwärmte 0.4 g Aldehyd und 0.5 g Pikryl-hydrazin in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig, dem man ein paar Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt hatte, 1 Tag auf dem Wasserbad. Das Hydrazon fiel in derben, kleinen, gelben Platten aus; aus Aceton krystallisierte es auf Zusatz von Wasser in feinen Nadeln aus. Schmp.: 219—220° unter Verpuffen. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

0.0705 g Sbst.: 14.3 ccm N (13°, 745 mm). — C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>10</sub>N<sub>7</sub>. Ber. N 23.3. Gef. N 23.4.

In heißem alkohol. Alkali löst sich der Körper mit bordeauxroter Farbe.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[*o*-tolyl-hydrazon].

Äquimolekulare Mengen von Aldehyd und *o*-Tolyl-hydrazin wurden in alkoholisch-eisessigsaurer Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Es schieden sich prächtige, bordeauxrote Nadeln aus, die sich aus Eisessig oder Aceton unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser umkrystallisieren ließen. Die Ausbeute war quantitativ. Schmp.: 193° (unter Zersetzung). Im allgemeinen schwer löslich.

0.1073 g Sbst.: 17.25 ccm N (12°, 745 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 18.7. Gef. N 18.6.

#### 1-*o*-Tolyl-4-nitro-indazol.

Da das Hydrazon von Alkohol kaum aufgenommen wird, löste man es in heißem Pyridin, gab etwas Natronlauge hinzu und kochte. Nach 3—5 Min. hellte sich die anfangs tiefrote Lösung auf. Man fällte darauf das Indazol durch viel Wasser aus und krystallisierte es aus verd. Alkohol um. Schwach gelbgefärbte Nadelchen vom Schmp. 92—94°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol und Ligroin.

0.0702 g Sbst.: 10.35 ccm N (16°, 745 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 16.6. Gef. N 16.8.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[*p*-tolyl-hydrazon].

Wurde wie die *ortho*-Verbindung dargestellt. Dunkelrote Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 157.5—158.5°. Der Körper ist auffallenderweise erheblich löslicher als das Isomere, beispielsweise leicht löslich in Benzol, Eisessig und Aceton.

0.0860 g Sbst.: 14.25 ccm N (17°, 744 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 18.7. Gef. N 18.7.

1-*p*-Tolyl-4-nitro-indazol.

Man erhitzte das Hydrazon kurze Zeit mit alkohol. Lauge, bis die anfangs tiefe Färbung in ein schwaches Gelbrod umgeschlagen war, und krystallisierte die Substanz aus Methylalkohol um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 155° bis 156°. Ausbeute: theoretisch. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren. 0.0607 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 745 mm). —  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.7.

2.6-Dinitro-benzaldehyd-[*as*-*m*-xylyl-hydrazon].

Gleiche Mengen Aldehyd und salzsaures Xylyl-hydrazin erwärmte man 1/2 Stde. in Eisessig auf dem Wasserbad; die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und aus 75-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Rotbraune Blättchen mit metallischem Oberflächenglanz. Schmp.: 174°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzol.

0.0453 g Sbst.: 6.9 ccm N (10°, 748 mm). —  $C_{18}H_{14}O_4N_4$ . Ber. N 17.8. Gef. N 17.9.

1-*as*-*m*-Xylyl-4-nitro-indazol.

Versetzt man die heiße alkohol. Lösung des Hydrazons mit Natronlauge, so färbt sich im ersten Augenblick die Flüssigkeit dunkler, hellt sich aber bei weiterem Erhitzen nach einiger Zeit wieder etwas auf. Nach dem Abkühlen fällt auf Zusatz von Wasser das Indazol in gelben Flocken aus, die man aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 112—113°. Im allgemeinen ziemlich leicht löslich.

0.0669 g Sbst.: 9.2 ccm N (11°, 747 mm). —  $C_{18}H_{13}O_2N_3$ . Ber. N 15.7. Gef. N 16.0.

## 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazon].

Als man eine alkohol. Lösung von 0.4 g Aldehyd und 0.32 g Benzoyl-hydrazin kochte, fiel nach kurzer Zeit das Hydrazon in weißen Nadelchen aus, die sich aus Aceton oder Eisessig umkrystallisieren ließen. Schmp.: 234—236°. In den meisten Mitteln schwer löslich oder unlöslich.

0.0311 g Sbst.: 4.85 ccm N (15°, 745 mm). —  $C_{14}H_{10}O_2N_4$ . Ber. N 17.8. Gef. N 17.8.

Erwärmte man die rotgefärbte Lösung des Körpers in alkohol. Lauge kurze Zeit, so fiel er beim Ansäuern unverändert aus; bei längerem Erhitzen wurde Benzoessäure, jedoch keine salpetrige Säure abgespalten.

## 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[carbäthoxy-hydrazon].

Wurde ähnlich wie die vorhergehende Verbindung gewonnen. Farblose Nadeln aus Methyl- oder Äthylalkohol. Die Substanz schmilzt — nicht ganz scharf — bei 219—220° unter Braunfärbung und Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Eisessig, im übrigen schwerlöslich.

0.0652 g Sbst.: 11.3 ccm N (13°, 744 mm). —  $C_{10}H_{10}O_6N_4$ . Ber. N 19.9. Gef. N 19.9.

Verhielt sich gegen Natronlauge ähnlich wie das Benzoylderivat.

## 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[methyl-hydrazon].

Wurde in theoretischer Ausbeute gewonnen, als man berechnete Mengen Aldehyd, Hydrazinsulfat und Natriumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung erwärmte und nach dem Erkalten das Produkt mit Wasser ausfällte. Kleine, orangefarbene Nadelchen aus verd. Methyl- oder Äthylalkohol. Schmp.: 120° bis 121°. In den meisten Mitteln leicht löslich, etwas schwerer in Äther, schwer in Benzin.

0.0864 g Sbst.: 18.85 ccm N (13°, 741 mm). —  $C_8H_8O_4N_4$ . Ber. N 25.0. Gef. N 25.0.

## 1-Methyl-4-nitro-indazol.

Auf Zusatz von Natronlauge nimmt die alkohol. Lösung des Hydrazons einen dunklen Ton an, der jedoch sofort in Hellgelb umschlägt. Kocht man noch einmal auf und versetzt mit Wasser, so scheidet sich das Indazol in hellgelben Nadeln ab, die man aus viel Wasser oder Benzin vom Sdp. 90° bis 100° umkrystallisieren kann. Schmp.: 138—139°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

0.0508 g Sbst.: 10.55 ccm N (14°, 741 mm). —  $C_8H_7O_2N_3$ . Ber. N 23.7. Gef. N 23.7.

Zur Darstellung eines Vergleichspräparates erhitzte man 2 g 4-Nitro-indazol mit der doppelten Menge Jodmethyl 1 Tag im Rohr auf 100°. Das Reaktionsprodukt, das zum größten Teil aus Perjodiden bestand, kochte man mehrfach mit verd. Salzsäure aus, übersättigte die Auszüge mit Ammoniak und krystallisierte die ausgeschiedenen gelben Flocken aus Wasser um. Es stellte sich aber heraus, daß ein Gemisch von Basen vorlag, die sich durch Umkrystallisieren nicht trennen ließen. Man nahm daher das Produkt in Äther auf und leitete vorsichtig trocknen Chlorwasserstoff ein. Hierbei schied sich das stärker basische 2-Derivat als Chlorhydrat aus, während das 1-Isomere in Lösung blieb. Man setzte darauf aus dem Salz die Base in Freiheit und krystallisierte das 2-Methyl-4-nitro-indazol aus Wasser um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 101—103°.

0.0855 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 743 mm). —  $C_8H_7O_2N_3$ . Ber. N 23.7. Gef. N 23.6.

Das ätherische Filtrat vom salzsauren Salz hinterließ beim Eindunsten in geringer Menge eine Substanz, die ohne weitere Reinigung bei 135—136° schmolz und mit reinem 1-Methyl-4-nitro-indazol keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab, also mit diesem identisch war. Übrigens fällt bei längerem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten ätherischen Lösung der Substanz auch von dieser Base ein Salz aus, das jedoch an der Luft sehr leicht seinen Chlorwasserstoff wieder abgibt. In konz. Salzsäure löst sich das 1-Derivat klar auf und fällt auf Wasserzusatz wieder aus, während das 2-Isomere beim Verreiben mit der Säure ein schwer lösliches Salz liefert.

Noelting<sup>4)</sup> erhielt durch Behandlung des 4-Nitro-indazols mit Kalilauge und Dimethylsulfat ein Methylderivat vom Schmp. 81—82°, das er als 2-Verbindung auffaßte, jedoch rechnete er selber mit der Möglichkeit, daß in dem Produkt ein Gemisch vorliegen könne. Bei der Nacharbeitung dieses Versuchs konnten wir tatsächlich das Rohprodukt mit Hilfe von Salzsäure in die beiden beschriebenen Methylverbindungen zerlegen. Vom 2-Derivat war etwa doppelt soviel entstanden wie vom 1-Isomeren.

Das 2.6-Dinitro-benzaldehyd-[benzyl-hydrazon] (Schmp. 86°) und das 1-Benzyl-4-nitro-indazol (Schmp. 97—98°) stellten wir nach den Vorschriften von Reich dar und können seine Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindungen bestätigen.

## Benzylierung des 4-Nitro-indazols.

2 g 4-Nitro-indazol und 2.5 g Benzylchlorid erhitzte man 1½ Stdn. im Ölbad auf 180—200°, bis keine Salzsäure mehr entwich. Das Reaktionsgemisch preßte man auf Ton ab und entzog ihm durch wenig Petroläther das 1-Derivat. Dieses wurde dann durch fraktionierte Krystallisation aus

4) B. 37, 2583 [1904].

Ligroin vom Sdp. 60—70°, wobei die zuerst ausfallenden Anteile verworfen wurden, weiter gereinigt, bis es konstant bei 97° schmolz. Es erwies sich als identisch mit dem von Reich dargestellten Körper.

Den zunächst ungelöst gebliebenen Anteil krystallisierte man mehrfach aus Ligroin vom Sdp. 80—90° um und erhielt so das reine 2-Benzyl-4-nitro-indazol. Prächtige, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 123—124°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

0.0572 g Sbst.: 8.3 ccm N (12°, 739 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 16.6. Gef. N 16.7.

Bequemer und glatter kann man auch in diesem Fall die Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Basizität trennen. Aus der ätherischen Lösung der beiden Basen scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz des 2-Derivates in reinem Zustand ab, und aus dem Filtrat kann man durch Petroläther das freie 1-Isomere fällen, das gleichfalls sofort rein ist oder nur noch einmal aus Petroläther umkrystallisiert zu werden braucht.

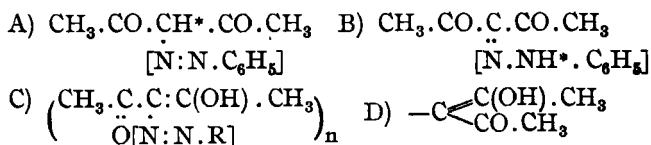
Marburg, Chemisches Institut.

## 252. C. Bülow und W. Spengler: Über [Arylamin-azo]-acetylacetone, ihre Kondensations- und Spaltprodukte.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Bereits im Jahre 1888 haben C. Beyer und Claisen<sup>1)</sup> Acetyl-aceton mit Diazobenzol, [Anilin-azo]-chlorid, kombiniert und so das [Anilin-azo]-acetylaceton erhalten. Durch Behandlung mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung gewannen sie das „[Phenyl-azo]-phenyl-dimethyl-pyrazol“. Dem ersten Kupplungsprodukte schrieben sie die Azo-diketo-Form (A) zu, während v. Pechmann dem gleichen Körper die „Diketo-hydrazon-Formel“ (B) zuerteilt; denn acetyliert man ihn, so tritt die CH<sub>3</sub>.CO-Gruppe an Stelle des Imid-Wasserstoffatoms\* (in B), weil man nach seiner reduktiven Aufspaltung neben anderen Körpern Acetanilid findet.



Dem entgegen besteht nach Bülow und Schlotterbeck<sup>2)</sup> die Tatsache, daß die Kombinationen aromatischer Diazoniumsalze mit geeigneten aliphatischen Komponenten „nicht ausschließlich Hydrazone und nicht ausschließlich ‚gemischte‘ Azoverbindungen bilden; vielmehr ist ihre molekulare Zusammensetzung abhängig von Art und Wirkungsweise der Radikale, die um das mittelständige Kohlenstoffatom gruppiert sind“.

Die folgenden Versuche deuten darauf hin, daß unseren Kombinationen, wie dem ihnen zugrunde liegenden 1,3-Diketon selber (K. H. Meyer), abschließend die Keto-Enol-Formel (C) zuzuerteilen ist.

<sup>1)</sup> B. 21, 1702 [1888].

<sup>2)</sup> Fr. Pietzker, Dissertat., S. 23, Tübingen 1902; C. Bülow und F. Schlotterbeck, B. 35, 2187 [1902].