

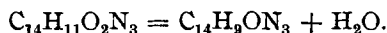
56. Arnold Reißert und Friedrich Lemmer:

Das *o*-Nitrophenyl-anilino-acetonitril und seine Umwandlungen.

(Eingegangen am 15. Januar 1926.)

v. Walther und Hübner¹⁾, welche zuerst versuchten, das Nitril der Formel I aus *o*-Nitro-benzaldehyd, Anilin und Blausäure herzustellen, geben an, daß es nicht gelungen sei, auf dem Wege über die Bisulfitverbindung des *o*-Nitrobenzyliden-anilins zu diesem Körper zu gelangen, weshalb sie sich genötigt sahen, die Reaktion in der Weise auszuführen, daß sie den Aldehyd in Eisessig lösten und diese Lösung mit Anilin und Cyankalium zur Einwirkung brachten. Wir fanden im Gegensatz dazu, daß man das Nitril in befriedigender Ausbeute erhält, wenn man eine Lösung der Bisulfitverbindung des *o*-Nitrobenzyliden-anilins bei gewöhnlicher Temperatur mit einer wäßrigen Cyanalkalium-Lösung versetzt.

Die Untersuchung des so gewonnenen Körpers zeigte, daß in ihm die Cyangruppe eine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen verseifende Agenzien besitzt, so daß es uns nicht gelang, die dem Nitril entsprechende Säure herzustellen. Während nämlich Mineralsäuren eine tiefgreifende Zersetzung der Verbindung hervorrufen, erleidet sie durch Alkalien eine eigentümliche Umwandlung, welche unter teilweiser Reduktion der Nitrogruppe zu einem Ringschluß führt und einen Körper liefert, welcher der Indazol-Reihe angehört. Die Reaktion stellt sich summarisch als Abspaltung von 1 Mol. Wasser dar:

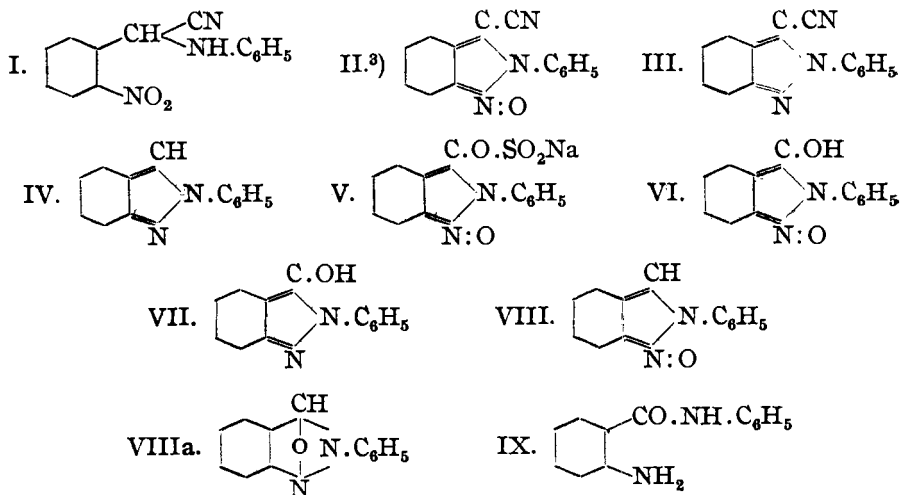


Sie verläuft bei höherer Temperatur mit außerordentlicher Leichtigkeit. Nicht nur Alkalien und ihre Carbonate, sondern auch die unlöslichen Carbonate der Erdalkalien vermögen sie zu bewirken; so tritt sie z. B. ein, wenn man eine wäßrige Suspension des Nitrils mit Kreide kocht.

Die Formulierung der Verbindung II (2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd) ergibt sich daraus, daß sie bei der Einwirkung reduzierender Mittel mit der größten Leichtigkeit ihren Sauerstoff abgibt und in einen neuen Körper der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3$ (2-Phenyl-3-cyan-indazol, III) übergeht, welcher nach der Verseifung der Cyangruppe und Abspaltung der dadurch entstandenen Carboxylgruppe das bekannte 2-Phenyl-indazol²⁾ (IV) liefert. Die Sauerstoffabgabe beim Übergang der Verbindung II in III erfolgt so leicht, daß sie sich unter gewissen Bedingungen schon ohne Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln vollzieht, z. B. bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid, welches dabei in Phosphoroxychlorid übergeht. Ja, schon die

¹⁾ J. pr. [2] 93, 119 [1916]. ²⁾ Paal, B. 23, 2640 [1890].

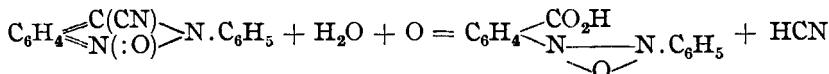
Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung des sauerstoffhaltigen Körpers genügt, um diesem den Sauerstoff zu entreißen, der dann vermutlich zur Oxydation des Alkohols verbraucht wird.



Auch das Ergebnis der Oxydation der Verbindung II steht mit dieser Auffassung ihrer Konstitution in Einklang. In der 2-Stellung arylierte Indazole liefern bei der Oxydation allgemein *o*-carboxylierte Azokörper⁴⁾, z. B.:



Unser Körper geht bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch unter Aufnahme von einem Sauerstoffatom und Abspaltung von Blausäure in die Azoxybenzol-*o*-carbonsäure über:



Gelegentlich von Versuchen zur Reduktion des Nitrils I wurde eine weitere interessante Umwandlung des 2-Phenyl-3-cyanindazol-*N*¹-oxyds (II) beobachtet. Da die Reduktion in saurer Lösung zu keinem faßbaren Körper führte, versuchten wir die Einwirkung von neutralem Sulfit. Wie zu erwarten war, geht das Nitril dabei zunächst in das Indazoloxyd-Derivat II über, und dieses liefert unter Ersatz der Cyangruppe durch den Rest $-\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Na}$ neben Cyannatrium das Natriumsalz des sauren Schwefligsäureesters des 2-Phenyl-3-oxy-indazol-*N*¹-oxyds (V). Aus der Reaktionsflüssigkeit scheidet Mineralsäure die freie Bisulfitverbindung ab. Beim mehrtägigen Stehen ihrer Mutterlauge krystallisiert in geringer Menge eine zweite Verbindung aus, welche sich als identisch erwies mit dem von Heller⁵⁾ dargestellten 2-Phenyl-3-oxy-indazol (VII). Diese Verbindung

³⁾ Bezüglich der hier (in den Formeln II—VIII) benutzten „*o*-chinoiden“ Indazol-Formeln vgl. v. Auwers, A. 437, 70 [1924].

⁴⁾ Paal, B. 24, 3060 [1891]. ⁵⁾ B. 49, 2769 [1916].

ist offenbar in der Weise entstanden, daß zunächst durch Verseifung des sauren Schwefligsäureesters das 2-Phenyl-3-oxy-indazol-*N*¹-oxyd (VI) entstanden und dieses dann durch die schweflige Säure zu der Hellerschen Verbindung reduziert worden ist. In der Tat konnte in der Reaktionsflüssigkeit Schwefelsäure nachgewiesen werden.

In ähnlicher Weise, aber unter Bildung eines anderen Endprodukts, verläuft die Verseifung der Schwefligsäureverbindung, wenn man sie für sich oder in Lösung oder Suspension erwärmt. Hierbei spaltet sie sich in Schwefelsäure und einen mit dem 2-Phenyl-3-oxy-indazol isomeren Körper, welchen wir als das 2-Phenyl-indazol-oxyd der Formel VIII oder VIIIa auffassen, ohne jedoch einen schlüssigen Beweis für diese Auffassung geben zu können. Im Gegensatz zu der Verbindung der Formel II ist der mehrfach erwähnte Schwefligsäureester durch Reduktionsmittel leicht aufspaltbar, und zwar findet die Aufspaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen statt, indem sich das Anilid der Anthranilsäure (IX) bildet.

Es ist anzunehmen, daß sich hierbei zunächst das 2-Phenyl-indazol-oxyd (VIII oder VIIIa) bildet; denn auch dieses geht bei der Reduktion in Anthranilsäure-anilid über. Oxydationsmitteln gegenüber zeigt das Phenyl-indazol-oxyd gleichfalls ein Verhalten, welches von dem anderer Indazolverbindungen abweicht, es wird nämlich durch diese nicht in eine Azo- oder Azoxyverbindung verwandelt, sondern bleibt — z. B. beim Kochen mit Chromsäure-Gemisch — unverändert.

Reduktion sowie Oxydation der als Phenyl-indazol-oxyd angesehenen Verbindung verlaufen also in durchaus anderer Weise, als wir es sonst bei 2-arylierten Indazolen gewohnt sind; denn diese werden umgekehrt wie die vorliegende Verbindung durch Oxydation gespalten, sind dagegen beständig gegen Reduktionsmittel. Dieser Befund scheint uns dazu zu zwingen, der neuen Verbindung eine Konstitution zuzusprechen, welche von der anderer Indazole prinzipiell verschieden ist, was auch deshalb als gegeben erscheint, weil die Bildung des Anthranilsäure-anilids bei der Reduktion nur dann verständlich wird, wenn man in dem Ausgangskörper bereits eine Bindung des Sauerstoffatoms an den Kohlenstoff der 3-Stellung annimmt. Es bleibt danach und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Körper vom Phenyl-oxy-indazol Hellers und der Verbindung derselben Zusammensetzung, welche von Freundler⁶⁾ entdeckt wurde, verschieden ist, unserer Ansicht nach keine andere Wahl, als die, in der fraglichen Verbindung ein brückenartig gebundenes Sauerstoffatom entsprechend der Formel VIIIa anzunehmen⁷⁾.

Ob auch der Schwefligsäureverbindung der Formel V eine analoge Konstitution beizulegen ist, muß bei der Zersetzlichkeit dieses Körpers zunächst noch unentschieden bleiben.

Beschreibung der Versuche.

o-Nitrophenyl-anilino-acetonitril (I).

30.2 g *o*-Nitro-benzaldehyd werden durch Erwärmen mit 18.6 g Anilin auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Schmelzen in die Benzyliden-

⁶⁾ C. 1911, II 874.

⁷⁾ Es ist dabei vorausgesetzt, daß die Hellersche und die Freundlersche Verbindung in der Tat, wie Heller annimmt, die Lactam- und Lactimform des Phenyl-oxy-indazols darstellen.

verbindung verwandelt und diese, fein gepulvert, mit etwa 50 ccm konz. Bisulfitlösung verrieben und der entstandene dicke Brei unter zeitweisem Verreiben 1 Stde. stehen gelassen.

Wenn alles in Wasser löslich geworden ist, fügt man 150–200 ccm Wasser zu, wobei die Bisulfitverbindung in Lösung geht, filtriert nötigenfalls und versetzt die Lösung mit einer wäßrigen Lösung von 11.0 g Cyannatrium. Das Reaktionsgemisch läßt man bei Zimmertemperatur stehen. Nach kurzer Zeit beginnt es sich zu trüben, indem sich das Reaktionsprodukt zunächst ölig abscheidet und dann in feine, gelbliche Nadelchen übergeht. Nach 24-stdg. Stehen ist die Reaktion beendet.

Meistens bildet sich etwas Nitrobenzyliden-anilin zurück, das sich in einer festen Kruste am Boden des Gefäßes absetzt und daher leicht von dem Nitril mechanisch getrennt werden kann. Kleine Mengen des letzteren bleiben jedoch in der Krystallkruste zurück und können daraus durch Lösen der Benzylidenverbindung in kaltem Benzol isoliert werden. Die Ausbeute an Nitril beträgt 80–90% (d. Th.), der Rest wird als Nitrobenzyliden-anilin quantitativ zurückgewonnen.

Nach 1–2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Nitril bei 140°. v. Walther und Hübner⁸⁾ konnten den Schmelzpunkt durch 3–4-maliges Umkrystallisieren nur auf 132–133° erhöhen.

0.1216 g Sbst.: 0.2938 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 729.4 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. C 66.38, H 4.38, N 16.62. Gef. C 65.92, H 4.62, N 16.55.

2-Phenyl-3-cyan-indazol-N¹-oxyd (II).

5 g Nitril werden mit 20–30 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Sodalösung etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Verlust seiner Krystallstruktur färbt sich der Körper etwas dunkler. Die Ausbeute an der neuen Verbindung beträgt 95% (d. Th.). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man feine, schwach gelbe Nadelchen vom Schmp. 190°.

Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man die Soda in obigem Versuch durch die entsprechende Menge Calciumcarbonat ersetzt. Mit Natronlauge ist die Ausbeute geringer, weil diese gleichzeitig zersetzend auf das Reaktionsprodukt einwirkt. Auch mehrstündiges Stehen einer Lösung des Nitrils in konz. Schwefelsäure bewirkt die gleiche Umwandlung.

Um direkt reines Phenyl-cyan-indazol-oxyd aus dem rohen Nitril zu erhalten, löst man letzteres in siedendem Alkohol, setzt einige Tropfen Sodalösung zu und kocht kurze Zeit. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert das Indazolderivat fast ganz rein aus. Die Ausbeute beträgt 80–90% (d. Th.).

Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und Säuren sowie in Wasser, sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol oder Benzol in der Wärme, schwerer in Äther.

0.0964 g Sbst.: 0.2536 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.0940 g Sbst.: 14.9 ccm N (13.5°, 724 mm).

C₁₄H₉ON₃. Ber. C 71.49, H 3.83, N 17.87. Gef. C 71.77, H 4.13, N 17.99.

Eine kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung ergab:

0.1538 g Sbst.: 14.6530 g Eisessig, Erniedrigung 0.18°.

C₁₄H₉ON₃. Ber. Mol.-Gew. 235. Gef. Mol.-Gew. 227.

⁸⁾ l. c.

2-Phenyl-3-cyan-indazol (III).

7.8 g des Indazol-oxyds werden in Alkohol suspendiert, 2.2 g Eisenpulver zugesetzt und unter Erwärmen auf 50–60° konz. Salzsäure zugetropft, bis alles in Lösung gegangen ist. Man steigert nun die Temperatur auf 70–80° und läßt erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in feinen, farblosen Nadelchen aus, der Rest wird mit Wasser aus der Mutterlauge ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt 65–70% (d. Th.).

Das 2-Phenyl-3-cyan-indazol ist leichtlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren. In heißer konz. Salzsäure ist es löslich. Es schmilzt bei 106–107°.

0.1148 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 727 mm).

C₁₄H₉N₃. Ber. C 76.61, H 4.11, N 19.13. Gef. C 76.76, H 4.29, N 18.99.

Die Reduktion des 2-Phenyl-3-cyan-indazol-oxyds durch Einwirkung von Phosphortrichlorid gestaltet sich folgendermaßen:

Zu 6 g in einem Destillierkölbchen befindlichem Trichlorid setzt man 8 g gut getrocknetes Phenyl-cyan-indazol-oxyd in kleinen Portionen und unter guter Kühlung, da die Reaktion unter starker Wärme-Entwicklung vor sich geht. Wenn alles eingetragen ist, werden überschüssiges Trichlorid und das gebildete Oxychlorid abdestilliert und der zurückbleibende Krystallkuchen mit heißem Alkohol herausgelöst. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 7.8 g 2-Phenyl-3-cyan-indazol, was einer quantitativen Ausbeute entspricht. Das aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Produkt zeigte alle Eigenschaften der mittels Eisens und Salzsäure hergestellten Verbindung.

Wird das 1-Phenyl-3-cyan-indazol-oxyd mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt, so entsteht neben dem sauerstoff-freien Körper das weiter unten beschriebene Amid der 2-Phenyl-indazol-carbonsäure-3. Man verfährt folgendermaßen:

5 g Phenyl-cyan-indazol-oxyd werden in 25 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas gesättigt. Aus der bis auf die Hälfte eingedampften Lösung fällt Wasser das Gemisch der beiden Reaktionsprodukte aus. Zu ihrer Trennung wird das Reaktionsgemisch mit kalter konz. Salzsäure extrahiert, welche das entstandene Phenyl-cyan-indazol ungelöst läßt. Aus der salzsauren Lösung scheidet Wasser das Säureamid ab. Die Ausbeute ist quantitativ, und zwar besteht das Gemisch aus etwa 2 Tln. Nitril und 1 Tl. Amid.

Es konnte festgestellt werden, daß die Reduktion nach dem Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas noch nicht stattgefunden hat. Sie tritt erst beim Eindampfen der Lösung oder bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein.

2-Phenyl-indazol-carbonsäureamid-3 und
2-Phenyl-indazol-carbonsäure-3.

5 g des Phenyl-cyan-indazols werden mit alkohol. Natronlauge 4 Stdn. gekocht. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Säureamid in farblosen, feinen Nadelchen ab. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 243–244°, sie löst sich in Alkohol, Äther und Benzol und ist unlöslich in Alkalien, verd. Mineralsäuren und Wasser. Die Menge des so erhaltenen Amids betrug 4.2 g (78% d. Th.).

0.1158 g Sbst.: 0.3000 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1062 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 729 mm).

C₁₄H₁₁ON₃. Ber. C 70.89, H 4.64, N 17.70. Gef. C 70.68, H 4.96, N 17.95.

Aus der Mutterlauge des Amids wird durch Salzsäure etwa 1 g der Säure ausgefällt. Sie löst sich in organischen Lösungsmitteln leichter als das zu-

gehörige Amid, in Mineralsäuren und in Wasser ist sie unlöslich. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wird sie in feinen, farblosen Krystallblättchen erhalten, welche bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

0.0738 g Subst.: 0.1914 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂N₂. Ber. C 70.59, H 4.20. Gef. C 70.75, H 4.54.

Wie aus obigem Verseifungsversuch ersichtlich ist, findet der Übergang des Amids in die Säure nur sehr langsam statt. Selbst bei einer Steigerung der Reaktionsdauer auf 8 Stdn. konnten nur 30% des Nitrils in Säure verwandelt werden. Da auch Säuren nur sehr geringe Einwirkung ausübten, wurde zur Darstellung größerer Mengen der Säure auf die Methode von Bouveault⁹⁾ zurückgegriffen: 5 g Phenyl-indazol-carbonsäureamid werden unter Kühlung portionsweise in 30 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei allmähliche Lösung eintritt. Man läßt darauf unter weiterer Kühlung eine Lösung der berechneten Menge Nitrit (bis zur Jodkaliumstärke-Reaktion) zutropfen, wärmt etwas an und gießt auf Eis, wobei sich die Säure abscheidet. Diese wird durch Umlösen in Soda von Spuren unveränderten Amids getrennt und so in fast quantitativer Ausbeute gewonnen.

Zur Darstellung des Methylesters werden 3 g Säure in 15 ccm Methylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt und auf das halbe Volumen eingedampft. Der mit Wasser gefällte und aus verd. Alkohol umkrystallisierte Ester bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 169–170° und ist leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in verd. Mineralsäuren, Alkalien und Wasser. Durch Natronlauge wird er leicht verseift.

0.1046 g Subst.: 0.2716 g CO₂, 0.04 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂N₂. Ber. C 71.03, H 4.76. Gef. C 70.84, H 4.84.

2-Phenyl-indazol (IV).

Man erhitzt vorsichtig im Schwefelsäurebade die Phenyl-indazol-carbonsäure über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist, und extrahiert die erkaltete Schmelze mit heißem Alkohol. Das mit Wasser gefällte und nochmals aus verd. Alkohol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 81–82° und zeigte das von Paa¹⁰⁾ angegebene Verhalten. Ein durch Reduktion von *o*-Nitrobenzyl-anilin hergestelltes Produkt erwies sich als mit obiger Verbindung identisch.

Azoxybenzol-*o*-carbonsäure aus 2-Phenyl-3-cyan-indazol-oxyd.

10 g Phenyl-cyan-indazol-oxyd werden in 40 ccm Eisessig heiß gelöst und etwas mehr als die, auf Abgabe von einem Sauerstoffatom berechnete Menge Kaliumbichromat zugesetzt. Man kocht 3 Stdn. am Rückflußkühler unter Vorlage eines mit Wasser gefüllten Gefäßes. Zur Abscheidung des Reaktionsproduktes verdünnt man mit Wasser und etwas verd. Salzsäure und läßt stehen, bis die anfangs ölige Fällung fest geworden ist. Ein kleiner Rest läßt sich durch Ausäthern gewinnen. In der Vorlage lassen sich reichliche Mengen von Blausäure nachweisen.

Zur Reinigung wird die Azoxysäure zunächst in Soda aufgenommen, aus der filtrierten Lösung wieder ausgefällt und aus wenig Benzol umkrystallisiert. Wir erhielten die Säure so in derben Blättchen, welche bei

⁹⁾ Bl. [3] 9, 370 [1893].

¹⁰⁾ B. 23, 2640 [1890], 24, 959, 3060 [1891].

105—106⁰ schmolzen, während Freundler¹¹⁾ 110—111⁰ fand. Im übrigen zeigte unsere Verbindung dasselbe Verhalten wie die von dem genannten Forscher durch Kondensation von Nitroso-benzoesäure mit Phenyl-hydroxylamin hergestellte Säure.

0.1168 g Sbst.: 0.2756 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 727 mm).

C₁₃H₁₀O₃N₂. Ber. C 64.46, H 4.13, N 11.57. Gef. C 64.86, H 4.35, N 11.82.

Die Ausbeute beträgt nach unserem Verfahren 85—90% (d. Th.).

Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure

Durch Reduktion in alkalischer Lösung geht die Azoxysäure in die entsprechende Hydrazoverbindung über. Man verfährt folgendermaßen: 2 g Azoxysäure werden in 10 ccm ²/₁-*n*. Natronlauge gelöst, 1.1 g Zinkstaub zugesetzt und bis zum Verschwinden der intermediär auftretenden Färbung erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das schwerlösliche Salz der Hydrazosäure in feinen Blättchen aus. Man löst sie in Wasser und fällt mit Salzsäure.

Die Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 162—163⁰ (Paa1¹²⁾ gibt 165—166⁰ an); sie ist farblos, verfärbt sich aber an der Luft unter Oxydation zur Azosäure. Setzt man zu ihrer alkalischen Lösung Wasserstoffsperoxyd, so findet diese Oxydation sofort statt.

Beim Stehen mit konz. Salzsäure lagert sie sich in die unten beschriebene Benzidin-carbonsäure um.

Benzidin-carbonsäure-2, NH₂.C₆H₄.C₆H₃(NH₂).CO₂H.

Diese Säure erhält man am besten direkt aus der Azoxysäure durch saure Reduktion.

4 g Azoxysäure werden in 50 ccm verd. Essigsäure heiß gelöst und 2.2 g Zinkstaub zugesetzt. Man erhitzt, bis alles Zink verbraucht und die Lösung farblos ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit Salzsäure bis zur Lösung des Niederschlages und fällt aus der filtrierten Lösung die Aminosäure durch Natriumacetat aus.

Zur Reinigung wird die Säure zunächst nochmals in Natronlauge gelöst, mit Essigsäure ausgefällt und darauf aus viel Wasser oder verd. Alkohol umkrystallisiert. Die Säure schmolz bei 211⁰ unter Zersetzung und zeigte alle von Paa1¹³⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.1080 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1244 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 732 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂. Ber. C 68.42, H 5.22, N 12.3. Gef. C 68.61, H 5.49, N 12.5.

Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad geht sie in ihr Diacetylderivat über, farblose Nadelchen vom Schmp. 266—267⁰.

0.1158 g Sbst.: 0.2794 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄N₂. Ber. C 65.38, H 5.13. Gef. C 65.59, H 5.04.

Azobenzol-*o*-carbonsäure aus 2-Phenyl-indazol-carbonsäure-3.

3 g der Indazolverbindung werden in 15 ccm Eisessig gelöst, 2.5 g gepulvertes Kaliumbichromat zugesetzt und ¹/₂ Stde. gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt die Azosäure zunächst ölig aus, wird aber nach einigem

¹¹⁾ C. 1910, I 540.

¹²⁾ B. 24, 3062 [1891].

¹³⁾ B. 24, 3063 [1891].

Stehen fest. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 91—92°, während Paal¹⁴⁾ den Schmelzpunkt zu 95° angibt. In ihrem sonstigen Verhalten stimmt sie mit den Angaben der Literatur überein.

2-Phenyl-3-oxy-indazol-*N*¹-oxyd-Schwefligsäure (V)
und 2-Phenyl-3-oxy-indazol (VII).

2 Gew.-Teile *o*-Nitrophenyl-anilino-acetonitril (I) oder die entsprechende Menge Phenyl-cyan-indazol-*N*¹-oxyd (II) werden mit 1 Gew.-Teil neutralen Natriumsulfits und Wasser auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Beim Versetzen der erkalteten Lösung mit Salzsäure fällt der Schwefligsäureester als weiße voluminöse Masse aus. Da er sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren läßt, reinigt man ihn zweckmäßig durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Säure.

Die Schwefligsäureverbindung schmilzt bei 94—95°; in organischen Lösungsmitteln, Mineralsäuren und Wasser ist sie unlöslich. Bei längerem Liegen an der Luft zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung.

0.1088 g Sbst.: 0.2132 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 10.1 ccm N (13°, 742 mm). — 0.1214 g Sbst.: 0.0965 g BaSO₄.
C₁₅H₁₀O₄N₂S. Ber. C 53.79, H 3.45, N 9.66, S 11.03. Gef. C 53.46, H 3.68, N 9.34, S 10.92.

In der Mutterlauge des Schwefligsäureesters konnte Schwefelsäure nachgewiesen werden. Nach 1—2-tägigem Stehen scheidet sich daraus das 2-Phenyl-3-oxy-indazol ab. Dieses krystallisiert aus wenig Alkohol in Blättchen, welche sich bei 190° zu verfärben beginnen und bei 201° schmelzen. Sie zeigen die von Heller¹⁵⁾ für das Phenyl-oxy-indazol angegebenen Eigenschaften, besonders die Löslichkeit in Natronlauge mit gelber Farbe. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol; auch in heißer Sodalösung ist sie mit gelber Farbe löslich. Sie besitzt kaum basische Eigenschaften.

0.1026 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0452 g H₂O.
C₁₃H₁₀ON₂. Ber. C 74.29, H 4.76. Gef. C 74.03, H 4.93.

Was die Ausbeute an den vorgenannten beiden Substanzen anbetrifft, so ist diese quantitativ, und zwar entstehen etwa 90% an dem Schwefligsäureester neben 10% an Phenyl-oxy-indazol.

Anthranilsäure-anilid (IX) aus dem Schwefligsäureester.

3.36 g Schwefligsäureverbindung werden mit 0.5 g Eisenpulver und Salzsäure auf 50—60° erwärmt, bis alles gelöst ist. Auf Zusatz von Kochsalz scheidet sich das salzsaure Salz der Base aus. Man löst es in Wasser, zersetzt mit Natronlauge und krystallisiert aus Wasser um. Farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 131—132°.

0.1078 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 716 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.60, H 5.66, N 13.21. Gef. C 73.75, H 5.75, N 13.55.

Durch Diazotieren wurde das Anilid in das bekannte¹⁶⁾ Phenyl-phentriazon verwandelt, welches den Schmp. 150° und die in der Literatur angegebenen Eigenschaften zeigte.

2-Phenyl-indazol-oxyd (VIII od. VIIIa).

Beim Erhitzen des Schwefligsäureesters des 2-Phenyl-3-oxy-indazol-oxyds (V) für sich oder besser mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt

¹⁴⁾ B. 24, 3060 [1891]. ¹⁵⁾ B. 49, 2759 [1916]. ¹⁶⁾ C. 1897, I 413.

ist, zerfällt er quantitativ in Schwefelsäure und einen rotbraunen Körper von der Formel $C_{13}H_{10}ON_2$, der also ein Isomeres des Phenyl-oxy-indazols darstellt. Die neue Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, kaum in Äther und Benzol, leichter in Eisessig. Gegen Säuren und Alkalien ist sie indifferent. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man sie in feinen, gelbbraunen, bei $250-251^{\circ}$ schmelzenden Nadelchen.

0.1224 g Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 13.2 ccm N (18° , 724 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33. Gef. C 74.35, H 4.79, N 13.2.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Methode von Rast¹⁷⁾ ergab:

0.0050 g Sbst.: 0.1076 g Campher, Schmelzpunkts-Erniedrigung 9° .

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. Mol.-Gew. 210. Gef. Mol.-Gew. 206.5.

Durch Kochen mit Chromsäuregemisch wird der Körper nicht verändert, bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure geht er ebenso wie der Schwefligsäureester, aus dem er entstanden ist, in Anthranilsäure-anilid über.

Marburg, Chemisches Institut.

57. A. Miethe und H. Stammreich: Über die Destillation von gold-haltigem Quecksilber.

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Unter diesem Titel erschien kürzlich eine Arbeit¹⁾ von Riesenfeld und Haase, die nähere Angaben zu einer bereits seit längerer Zeit veröffentlichten vorläufigen Mitteilung²⁾ der Verfasser enthält. Wir haben zu den damaligen Ergebnissen ausführlich Stellung genommen³⁾ und sehen heute keine Veranlassung zu einer Korrektur unserer Erklärung des Riesenfeldschen Befundes, die im wesentlichen besagte, „daß jeweils ein kleiner Teil des Goldes, ohne den dampfförmigen Zustand zu passieren, in die Vorlage gelangte und so ein gold-haltiges Ausgangsmaterial ein gold-ärmeres Destillat ergab“. Diesen Vorgang einer „Pseudo-Destillation“ im Gegensatz zur echten Destillation, bei der das Gold durch Kondensation einatomigen Gold-dampfes in die Vorlage gelangen müßte, lehnt Riesenfeld unter Hinweis auf seine Versuchsanordnung ab. Es sei aber daran erinnert, daß durch den Quecksilberdampfstrahl äußerst kleine Amalgamteilchen, die die Bezeichnung „Spritzer“ kaum noch verdienen, von der Oberfläche des „ruhig“ siedenden Quecksilbers abgetrennt und auf lange Wege mitgeführt werden können; die von Riesenfeld benutzte Apparatur 1 (nach Wetzel) bietet nach unseren Erfahrungen mit derartigen Apparaten nur einen beschränkten Schutz. Auch wir haben dauernd unter den gleichen Schwierigkeiten wie Riesenfeld zu leiden und begnügen uns bei unseren Versuchen selbstverständlich nicht, wie er im Gegensatz zu unseren Veröffentlichungen⁴⁾ annimmt, mit einer zweimaligen Destillation, sondern analysieren jedes Versuchsquecksilber und verwenden es nur, wenn sein De-

¹⁷⁾ B. 55, 1051 [1922].

¹⁾ B. 58, 2828 [1925]. ²⁾ Naturwiss. 13, Heft 35 [1925].

³⁾ Z. a. Ch. 149, 263 [1925] und Phys. Ztschr. 26, 843 [1925].

⁴⁾ siehe z. B. Ztschr. f. techn. Phys. 1925, 76.