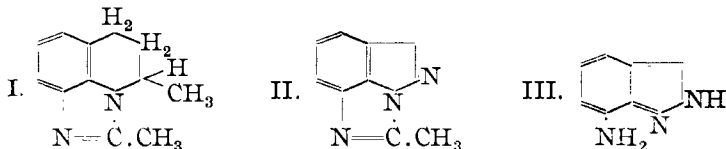


## 86. K. v. Auwers und E. Frese:

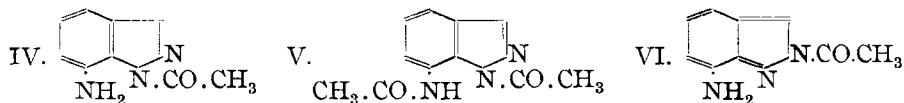
## Über 5-Methyl-7-amino-indazol und 2-Methyl-7(4)-amino-benzimidazol.

(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Kocht man *o*-Amino-*Py*-tetrahydrochinaldin mit Eisessig, einigen Tropfen Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat, so erhält man die tricyclische Anhydrobase I<sup>1)</sup>. Nach Analogie sollte aus



dem 7-Amino-indazol die Verbindung II entstehen; denn selbst wenn das Amino-indazol der Formel III entsprechen sollte, ist doch anzunehmen, daß daneben die desmotrope Form mit Wasserstoff in 1-Stellung vorkommt oder sich bei Umsetzungen bilden kann, so daß nach erfolgter Acetylierung die Abspaltung von Wasser möglich ist. Der gleiche Körper sollte sich aus einem 1-Acetylderivat des freien oder acetylierten 7-Amino-indazols (IV und V)



durch Austritt von Wasser oder Essigsäure bilden, während ein 2-Acetylderivat, z. B. VI, zu dieser Reaktion unfähig sein sollte. Entsprechendes gilt natürlich für beliebige andere Acylverbindungen.

Gelang es daher, aus jenem Amino-indazol nach den üblichen Methoden stabile und labile Formen von Acylderivaten zu gewinnen, so war nach der alten Auffassung dieser Substanzen zu erwarten, daß sie als stereoisomere 2-Derivate keine Anhydroverbindungen liefern würden. Lagen jedoch in der einen oder anderen Form 1-Derivate vor, so sollte aus ihnen die Bildung jener tricyclischen Körper möglich sein. Allerdings war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß etwa ein labiles 1-Derivat leichter in das stabile 2-Isomere übergehen als unter Wasseraustritt den neuen Ring bilden würde.

Die unter diesen Gesichtspunkten mit Acetylderivaten des 5-Methyl-7-amino-indazols unternommenen Versuche haben im wesentlichen Folgendes ergeben: Als man die Base stundenlang mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid kochte, entstand keine Anhydroverbindung, sondern ein Triacetylderivat vom Schmp. 148°. Bei Wasserbad-Temperatur trat statt seiner eine Diacetylverbindung auf, die bei etwa 151° schmolz; diese Substanz konnte auch in Pyridinlösung oder aus dem Silbersalz des Amino-indazols mit Acetylchlorid gewonnen werden. Bei der Destillation spaltete der Körper keine Essigsäure ab, sondern verwandelte sich in ein Isomeres vom Schmp. 126–127°.

Durch vorsichtige Behandlung mit Säure oder Alkali ließ sich das höher schmelzende Diacetat zu einer Monoacetylverbindung verseifen, die bei 135° schmolz. Das gleiche Produkt entstand, wenn man das Amino-indazol

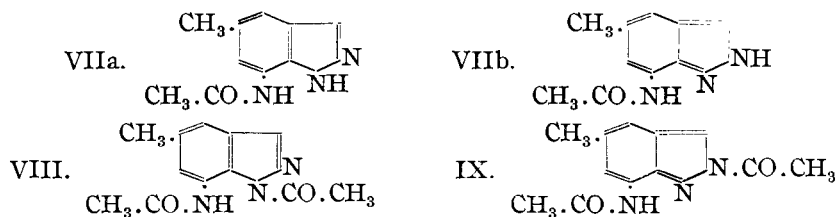
<sup>1)</sup> Bamberger und Wulz, B. 24, 2051 [1891].

mit Essigsäure-anhydrid in der Kälte stehen ließ. Daß in dieser Substanz das Acetyl sich in der Aminogruppe des Benzolkerns befindet, ist schon an sich beinahe selbstverständlich; bewiesen wurde es überdies dadurch, daß sich der Körper im Gegensatz zum freien Amino-indazol nicht mit *p*-Nitrobenzaldehyd kondensieren ließ.

Nachdem dieses Acetylderivat bereits mehrfach dargestellt und dabei aus verschiedenen Mitteln umkrystallisiert worden war, lagerte es sich bei einem neuen Versuch plötzlich in eine isomere Verbindung vom Schmp. 199<sup>0</sup> um. Die Umwandlung erfolgte, als man die benzolische Lösung der Substanz über freier Flamme kochte, während man sie bis dahin nur auf dem Wasserbad erwärmt hatte. Doch war zuvor eine andere Probe wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisiert worden, ohne sich zu verändern. Nachdem das hochschmelzende Produkt einmal entstanden war, blieben alle Versuche, nach den angeführten Methoden das niedrigschmelzende Isomere wiederzugewinnen, erfolglos. Man machte also dieselben Erfahrungen, wie seinerzeit beim 5-Chlor- und 5-Brom-indazol<sup>2)</sup>, und es sei daher auf die damals angestellten Betrachtungen verwiesen. Selbst als nach einer Pause von vielen Monaten die Versuche zur Darstellung des Körpers vom Schmp. 135<sup>0</sup> wieder aufgenommen wurden, entstand regelmäßig sofort das bei 199<sup>0</sup> schmelzende Isomere. Ob immer noch Keime von früher her vorhanden waren, oder andere Zufälligkeiten die Ursache waren, läßt sich nicht entscheiden.

Daß auch die partielle Verseifung des isomeren Diacetats (Schmp. 127<sup>0</sup>) zu der Verbindung vom Schmp. 199<sup>0</sup> führte, braucht kaum ausdrücklich bemerkt zu werden.

Wider Erwarten spaltete dieses Monoacetat bei der Destillation kein Wasser ab, und ebensowenig konnte es durch wasserentziehende Mittel in eine Anhydrobase übergeführt werden. Um noch einen letzten Versuch zur Gewinnung der tricyclischen Verbindung zu machen, kochte man das Amino-indazol einen ganzen Tag mit reinem Eisessig, da in anderen Fällen auf diese Weise die Anhydroverbindungen besonders glatt entstehen, jedoch erhielt man wiederum das Monoacetat vom Schmp. 199<sup>0</sup>.



Versuche, ein nur im Pyrazol-Kern, und zwar in 1-Stellung, acetyliertes Derivat des Amino-indazols zu gewinnen, schlugen fehl, da die Verseifung der zu diesem Zweck dargestellten Acetylverbindung des Methyl-*p*-nitrobenzal-amino-indazols nicht so geleitet werden konnte, daß nur der Aldehyd-Rest abgespalten wurde.

Wollte man sich auf den Standpunkt stellen, daß ein Acetylderivat von der Formel VIIa nach dem Vorbild des entsprechenden Tetrahydrochinaldin-Derivats eine Anhydrobase liefern muß, und daß das gleiche auch für ein Diacetat nach dem Schema VIII gilt, so würden die mitgeteilten Tatsachen

<sup>2)</sup> Auwers und Lange, B. 55, 1151 [1922].

zu dem Schluß zwingen, daß die stabile Monoacetylverbindung (Schmp. 199<sup>0</sup>) der Formel VIIb entspricht, und sein Isomeres VIIa vom Schmp. 135<sup>0</sup> sich umlagert, bevor es zur Wasserabspaltung kommt, wenn man nicht etwa beide Verbindungen als Raumisomere, die beide nach Schema VIIb gebaut sind, ansehen will. Ganz entsprechende Schlußfolgerungen würden sich hinsichtlich der Struktur der Diacetate ergeben. Da aber die oben gemachte Voraussetzung nicht zuzutreffen braucht, läßt sich wegen des unerwarteten Ausbleibens der Bildung tricyclischer Substanzen die Konstitution der fraglichen Verbindungen auf diesem Wege überhaupt nicht erschließen.

Dagegen ergibt sich ihre Struktur aus den Beobachtungen, die zur Aufklärung des Isomerie-Verhältnisses der beiden Reihen von Acyl-indazolen geführt haben<sup>3)</sup>. Das weniger beständige Diacetat (Schmp. 151<sup>0</sup>) ist darnach das 2.7-Derivat (IX), das bei hoher Temperatur in das stabile 1.7-Isomere (Schmp. 127<sup>0</sup>) (VIII) übergeht. Dieser Auffassung entspricht das verschiedene Verhalten der beiden Verbindungen in ätherischer Lösung gegen Chlorwasserstoff; denn nur das labile Produkt wird unter diesen Bedingungen verseift. Die Isomerie der durch partielle Verseifung aus den Diacetaten entstehenden Monoacetylverbindungen wird man strukturchemisch kaum anders als durch die Formeln VIIa und VIIb erklären können, die sich ungezwungen aus der Konstitution der zweifach acetylierten Substanzen ergeben und auch der auffallenden Umlagerungstendenz der Verbindung vom Schmp. 135<sup>0</sup> Rechnung tragen. Denn es ist, wie bereits früher<sup>4)</sup> bemerkt wurde, verständlich, daß Substanzen vom Typus VIIb bestrebt sein werden, in die Isomeren mit geschlossenem Benzolkern überzugehen. Daß aus dem Silber-salz des stabilen Monoacetats (Schmp. 199<sup>0</sup>) und Acetylchlorid das labile Diacetat (Schmp. 151<sup>0</sup>) gebildet wird, steht gleichfalls im Einklang mit sonstigen Beobachtungen. Wie die weitere Acetylierung des labilen Monoacetats verläuft, konnte leider wegen der Unbeständigkeit jener Substanz noch nicht geprüft werden. Hervorgehoben sei schließlich die Tatsache, daß das labile Diacetat auch durch kurzes Kochen der Monoverbindung mit Essigsäure-anhydrid gewonnen werden kann, also unter Bedingungen, unter denen im allgemeinen sofort die stabilen 1-Derivate entstehen. Dies und die auch sonst hervortretende bemerkenswerte Beständigkeit des 2.7-Diacetats ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Raumerfüllung des umfänglichen Substituenten in 7-Stellung den Übertritt des Acetyls aus der 2-Stellung an das 1-Stickstoffatom erschwert (vergl. unten).

Ergänzt und in vollem Umfang bestätigt wurden die besprochenen Beobachtungen durch eine Untersuchung der Benzoylderivate des Methyl-amino-indazols. Ein bei 186–187<sup>0</sup> schmelzendes Dibenzooat wurde bereits von Gabriel und Stelzner<sup>5)</sup> nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren erhalten. Die eine der beiden Benzoylgruppen wird durch verseifende Mittel sehr leicht abgespalten; man darf deshalb zum Umkrystallisieren nur wasserfreie Medien benutzen; auch der in der Literatur empfohlene Essigester eignet sich wenig dazu, wenn er nicht besonders gereinigt ist. Daß der Körper auch in trockenem Äther durch Chlorwasserstoff glatt zu einem Monobenzoylderivat verseift wird, war darnach zu erwarten. Bei allen Verseifungsversuchen entstand das gleiche Monobenzooat vom Schmp. 164–165<sup>0</sup>; Anzeichen für das Bestehen einer labilen Form, wie bei den Acetylverbindungen

<sup>3)</sup> Auwers, B. 58, 2081 [1925].

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 2084.

<sup>5)</sup> B. 29, 308 [1896].

wurden nicht beobachtet. Das salzsaure Salz dieses Körpers schmilzt bei etwa 200°, sein Pikrat bei 189°.

Auch bei diesen Benzoylverbindungen scheiterten alle Bemühungen zur Gewinnung einer Anhydrobase, wie bei der Beschreibung der Versuche näher ausgeführt werden wird. Bei hoher Temperatur destillierte das Monoderivat unter vermindertem Druck zum Teil unverändert über, ein Teil zersetzte sich. Das Diderivat aber lagerte sich unter den gleichen Bedingungen — ebenfalls unter teilweiser Zersetzung — in ein Isomeres um, das bei 139–140° schmilzt. Dieses Dibenzoat wird in ätherischer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff nicht angegriffen. Wird das Monobenzoylderivat in Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht das hochschmelzende Diderivat; ebenso gewinnt man es aus dem Silbersalz der Monoverbindung und dem Säurechlorid.

Ein Versuch, durch Reduktion des 1-Benzoyl-5-methyl-7-nitro-indazols ein nur im Pyrazol-Ring benzoiliertes Amino-indazol darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Auf Wiederholungen verzichtete man wegen der Schwierigkeit, das erforderliche Material in hinreichender Menge zu beschaffen. Anfänglich wollte die Darstellung eines *N*-Benzoylderivats des Methyl-nitro-indazols überhaupt nicht gelingen; denn bei den unter den üblichen Bedingungen angestellten Versuchen erhielt man regelmäßig das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Schließlich gewann man aber bei besonderer Arbeitsweise nach der Pyridin-Methode das 2-Benzoat, das bei 200–201° schmilzt, sehr leicht verseift wird, sich aber erst bei hoher Temperatur in das stabile 1-Derivat vom Schmp. 151–152° umlagert; dieser Körper wird in ätherischer Lösung von Chlorwasserstoff nicht angegriffen.

Die Schwierigkeit der Acetylierung des 5-Methyl-7-nitro-indazols beruht darauf, daß seine 2-Acetyl-derivate ungewöhnlich leicht verseifbar sind, die Nitrogruppe aber, ähnlich wie das Radikal  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  in dem obigen Beispiel, die Wanderung des Benzoyls an das 1-Stickstoffatom hemmt, so daß es zu einer Wiederabspaltung des zunächst eingetretenen Säurerestes kommt. Ganz ähnliche Beobachtungen sind am 7-Nitro-indazol gemacht worden, wöber in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Über die Struktur der einzelnen Benzoylderivate des Methyl-amino-indazols kann nach dem, was über die Acetate gesagt wurde, kein Zweifel bestehen. Die Monoverbindung (Schmp. 165°) ist nach dem Schema VIIa gebaut; bei weiterer Benzoylierung geht sie in das bei 187° schmelzende Dibenzoat von der Form IX über, das sich bei hoher Temperatur in das dem Schema VIII entsprechende Isomere (Schmp. 140°) umlagert. Bemerkenswert ist, daß die in 2-Stellung befindliche Benzoylgruppe des hochschmelzenden Dibenzoats, obwohl sie durch verseifende Mittel äußerst leicht abgespalten wird, nur schwer in die 1-Stellung gebracht werden kann (siehe oben). Da in diesem Fall der in 7-Stellung befindliche Substituent noch umfangreicher ist als in dem entsprechenden Diacetat, setzt er dem Übertritt des Benzoyls einen noch größeren Widerstand entgegen, und so kommt es, daß dieses „labile“ Acyl-derivat eine für ein 2-Benzoyl-indazol ganz ungewöhnliche Beständigkeit besitzt.

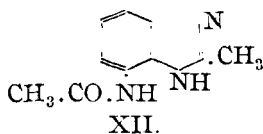
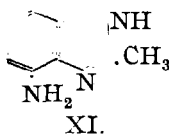
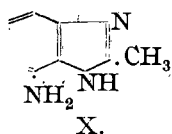
Erwähnt sei noch, daß das 2,7-Dibenzoat, wie schon Gabriel und Stelzner<sup>6)</sup> angeben, schwefelgelb aussieht und die entsprechende Acetyl-

<sup>6)</sup> B. 29, 308 [1896].

verbindung gelblich gefärbt ist, die stabilen 1,7-Derivate dagegen völlig farblos sind. Auf diesen, namentlich bei Abkömmlingen von nitrierten Indazolen häufig auftretenden, charakteristischen Unterschied wurde bereits früher<sup>7)</sup> hingewiesen.

Versuche, durch Kondensation von 5-Methyl-7-amino-indazol mit Harnstoff oder vom 1-Carbonsäure-äthylester jenes Amino-indazols aus zu tricyclischen Verbindungen zu gelangen, wurden abgebrochen, da die sehr hoch schmelzenden, amorphen Reaktionsprodukte nicht zur weiteren Untersuchung einluden.

Um zu prüfen, ob die Abneigung gegen die Bildung von Anhydrobasen auf das Amino-indazol beschränkt ist, oder bei ähnlich gebauten Körpern wiederkehrt, stellte man einige Versuche mit dem 2-Methyl-7(4)-amino-benzimidazol an, das in den desmotropen Formen X und XI gedacht werden



kann. Man gewann den Körper einmal durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung, das andere Mal auf bereits bekanntem Wege aus dem *vic.* Triamino-benzol, desgleichen sein Acetylderivat von der Formel XII. Da Salkowski<sup>8)</sup> angibt, daß diese Acetylverbindung unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destilliert, war von vornherein wenig Aussicht vorhanden, zu einem tricyclischen Körper vom Schema XIII zu gelangen. In der Tat konnte diese Substanz weder durch Erhitzen jener Acetylverbindung, noch durch andauerndes Kochen des Triamino-benzols oder seines Triacetylderivates mit Eisessig oder Essigsäure-anhydrid oder einem Gemisch von beiden erhalten werden. Das Amino-benzimidazol verhält sich also in dieser Beziehung wie das Amino-indazol.

Die in der Literatur<sup>9)</sup> sich findende Ansicht, daß *ortho*-Diamine beim Kochen mit Eisessig Anhydrobasen liefern, mit Essigsäure-anhydrid dagegen Diacetylverbindungen, trifft nach unseren Beobachtungen nicht allgemein zu. Mehr als das Mittel ist die Zeit von Bedeutung; denn bei genügend langer Einwirkung entstehen regelmäßig die Anhydrobasen, allerdings nicht in allen Fällen glatt. Während beispielsweise *o*-Phenylendiamin durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid vollkommen in die Äthylenverbindung vom Schmp. 175° umgewandelt wurde, war aus *vic.* Triamino-benzol nach 8-stdg. Erhitzen mit dem Anhydrid ein Gemisch von Anhydrobase und Triacetylderivat entstanden, während man bei Anwendung von Eisessig die erste Verbindung allein erhielt.

Unsere Erfahrungen über die mangelnde Neigung des 5-Methyl-7-amino-indazols und des 2-Methyl-7-amino-benzimidazols zur Bildung tricyclischer Substanzen sind im Einklang mit Beobachtungen, die Lindemann und Mühlhaus<sup>10)</sup> kürzlich am 3,6-Dibrom- und 3,6,8-Tribrom-1-amino-carbazol machten; denn auch die Acetylivate dieser beiden Basen ließen sich nicht in Benzimidazole überführen. In all diesen Fällen handelt es sich

<sup>7)</sup> Auwers und Allardt, A. 438, 15 [1924].

<sup>8)</sup> B. 10, 1692 [1877].

<sup>9)</sup> vergl. Meyer-Jacobson II, 230 [1894].

<sup>10)</sup> B. 58, 2371 [1925].

um einen Fünfring, der nicht zustande kommt. Einen sechsgliedrigen Ring konnten dagegen die genannten Autoren ohne Schwierigkeit herstellen, indem sie die Chloracetyl-Derivate der gebromten Amino-carbazole mit Alkali behandelten. Um zu prüfen, ob dies auch beim Methyl-amino-indazol möglich ist, führten wir entsprechende Versuche mit einem Mono- und einem Di-chloracetyl-Derivat dieser Base aus, konnten aber keine besondere Neigung zur Bildung des erwarteten Sechsrings feststellen; denn trotz milder Versuchsbedingungen wurde der größte Teil des Materials einfach verseift. Ob in einem alkali-löslichen Nebenprodukt etwa die gesuchte tricyclische Verbindung vorlag, konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht entschieden werden. Auf Wiederholung und weitere Ausdehnung dieser Versuche verzichteten wir wegen der schwierigen Materialbeschaffung; die angeschnittene Frage bleibt daher vorläufig noch offen.

Beiläufig sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß Phenmorpholone aus den Chloracetylderivaten von *o*-Amino-phenolen nach demselben Verfahren sehr leicht gewonnen werden können. Über eigentümliche Schmelzpunkts-Erscheinungen, die beim *N*-Chloracetyl-*o*-amino-phenol beobachtet wurden, vergl. im experimentellen Teil.

Da Bildung und Nichtbildung von Ringen nach allgemeiner Anschauung in erster Linie durch räumliche Verhältnisse bedingt sind, darf man aus den besprochenen Beobachtungen den Schluß ziehen, daß das starre System des Indazols, Benzimidazols und Carbazols aus sterischen Gründen die Angliederung eines Fünfrings nicht gestattet, während die biegsamere Kette eines hydrierten Sechsrings, zum mindesten in bestimmten Fällen, angeschlossen werden kann, ebenso wie im Fall des Tetrahydro-chinaldins die hydrierte Hälfte des Moleküls beweglicher als die andere zu denken ist, und vermutlich dadurch der Ringschluß zustande kommt. Voraussagen lassen sich auf diesem Gebiet zur Zeit kaum machen, da die Existenz von Verbindungen wie des 1.2-*o*-Benzoylen-pyrolons-(4), des *o*-Benzoylen-benzimidazols, der zahlreichen Perimidine, der Naphthsultame usw. beweist, daß tricyclische aromatische Substanzen verschiedenster Art ohne Mühe hergestellt werden können, während auf der anderen Seite nicht selten ähnliche Ringschlüsse nicht erzwungen werden können.

Wesentlich erleichtert wurde die Durchführung der im Vorstehenden skizzierten Versuche durch die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, die uns zu wiederholten Malen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Verfügung stellte. Wir sagen der Direktion hierfür unseren wärmsten Dank.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. 5-Methyl-7-amino-indazol und Derivate<sup>11)</sup>.

Die Darstellung des genannten Indazols erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Gabriel und Stelzner<sup>12)</sup>, jedoch mit einigen Abänderungen. Bei der Umwandlung des Ausgangsmaterials, des *o*-Nitro-*as*-*m*-xylylidins (1.3-Dimethyl-4-amino-5-nitro-benzols) in das entsprechende Nitro-indazol erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung der Diazoverbindung zum Schluß

<sup>11)</sup> Einige einleitende Versuche wurden von Hrn. Dr. Allardt ausgeführt. Die von ihm zuerst dargestellten Körper sind durch (A.) bezeichnet.

<sup>12)</sup> B. 29, 303 [1896].

noch  $\frac{1}{4}$  Stde. über freier Flamme zu erhitzen, vor allem aber die harzigen Rückstände wiederholt mit großen Mengen Wasser auszukochen und die Auszüge über Nacht stehen zu lassen, da das Nitro-indazol sich nur langsam vollständig abscheidet. So wurden aus 45 g Nitro-xylidin statt 20–25 g 32 g rohes Indazol gewonnen, das weiter verarbeitet werden konnte. Die Ausbeute an reinem 5-Methyl-7-nitro-indazol vom Schmp.  $192.5^{\circ}$  betrug 27 g.

Zur Reduktion erhitzen wir je 10 g des Nitrokörpers mit 200 ccm einer bei  $0^{\circ}$  gesättigten alkohol. Schwefelammonium-Lösung in Flaschen, die mit Gummiring und durchlöcherter Asbestplatte verschlossen waren, 4 Stdn. im Wasserbad. Nach dem Verjagen des Schwefelammoniums säuerte man mit Salzsäure an, filtrierte vom abgeschiedenen Schwefel ab, dampfte zur Trockne, nahm mit wenig kalter Salzsäure auf, filtrierte abermals und fällte nunmehr die Base mit Ammoniak. Der Rest wurde dem Filtrat durch Äther entzogen. Die Menge des Rohprodukts betrug 5–6 g. Zur völligen Reinigung krystallisierte man den Körper aus siedendem Wasser und zum Schluß aus Schwerbenzin um. Die Ausbeute sank dabei auf 3 g. Den Schmelzpunkt des 5-Methyl-7-amino-indazols fanden wir bei  $166^{\circ}$  statt  $172^{\circ}$ .

#### 1-Acetyl-5-methyl-7-diacetylamino-indazol (A.).

Man kochte eine kleine Menge des Amino-indazols 10 Stdn. mit über-schüssigem Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, gab in eiskalte Sodalösung, preßte das nach einiger Zeit erstarrte Reaktionsprodukt auf Ton ab und krystallisierte es aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Kleine Nadelchen vom Schmp.  $147.5-148.5^{\circ}$ . Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther.

6.590 mg Sbst.: 0.9236 ccm N ( $26^{\circ}$ , 740 mm). —  $C_{14}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 15.4. Gef. N 15.6.

#### 2-Acetyl-5-methyl-7-acetylamino-indazol (A.) (IX).

a) Man erwärmte das Amino-indazol  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad, arbeitete in ähnlicher Weise wie bei dem vorhergehenden Versuch auf und krystallisierte das Rohprodukt aus Methylalkohol unter Zugabe von heißem Wasser um.

b) Zu einer Lösung von 1.5 g des Amino-indazols in eiskaltem Pyridin ließ man 1.8 g Acetylchlorid, das mit absol. Äther verdünnt war, tropfen und gab nach einiger Zeit in verd. Schwefelsäure. Das ausfallende Diacetyl-derivat war fast rein, die Ausbeute theoretisch.

c) Auch als man das Silbersalz des Methyl-amino-indazols in absol. ätherischer Aufschlammung bei  $-5^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  mit säurefreiem Acetylchlorid behandelte, entstand das gleiche Diacetat.

Lange, feine Nadeln; besonders schön aus siedendem Benzin. Der Körper schmilzt, je nach der Art des Erhitzens, zwischen  $149-150^{\circ}$  und  $152-153^{\circ}$ . Leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, etwas schwerer in Äthylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther. Von konz. Salzsäure wird die Verbindung aufgenommen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich, soweit sie nicht verseift ist, wieder ab. Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Substanz, so fällt das salzsaure Salz des 5-Methyl-7-acetylamino-indazols aus.

0.0925 g Sbst.: 0.2121 g  $CO_2$ , 0.0494 g  $H_2O$ . — 0.0538 g Sbst.: 8.83 ccm N ( $22^{\circ}$ , 746 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N_3$ . Ber. C 62.3, H 5.7, N 18.2. Gef. C 62.5, H 6.0, N 18.1.

## 1-Acetyl-5-methyl-7-acetylamino-indazol (VIII).

1 g des eben beschriebenen Diacetylderivats ließ man 5 Min. unter vermindertem Druck sieden und destillierte dann. Sdp.<sub>18</sub> etwa 250°. Eine geringe Menge Harz blieb im Kolben zurück. Das sofort erstarrende Destillat krystallisierte aus verd. Alkohol in prächtigen, langen, farblosen Nadeln und schmolz bei 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Benzin. Gegen wäßrige Salzsäure verhält sich die Substanz wie das Isomere; von trockenem Chlorwasserstoff wird sie in ätherischer Lösung nicht verändert.

0.1245 g Sbst.: 0.2825 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.0671 g Sbst.: 10.6 ccm N (12°, 751 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.3, H 5.7, N 18.2. Gef. C 61.9, H 5.8, N 18.4.

Das gleiche Diacetat entstand auch, als man das Amino-indazol 1 Tag mit einem Gemisch von 4 Tln. Essigsäure-anhydrid und 1 Tl. Eisessig sieden ließ.

## lab. 5-Methyl-7-acetylamino-indazol (A.) (VIIb).

a) 1.4 g Methyl-amino-indazol ließ man mit 0.84 g Essigsäure-anhydrid 1/2 Stde. bei Zimmertemperatur stehen. Die erhaltene zähe, braune Masse erstarrte beim Verreiben mit Benzol und Petroläther und wurde darauf 2-mal aus heißem Wasser und 1-mal aus Benzol umkrystallisiert. Schmp 134—136°.

b) 0.3 g der Diacetylverbindung vom Schmp. 152° ließ man über Nacht in konz. Salzsäure stehen, verdünnte mit Wasser, gab Ammoniak im Überschuß zu und zog mit Äther aus. Das beim Verdunsten zurückbleibende Produkt wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 135°.

c) 0.3 g des gleichen Diacetats schlämmte man in viel absol. Äther auf und leitete 1 1/2 Stdn. trocknen Chlorwasserstoff ein. Dabei entstand allmählich das salzsaure Salz der Monoacetylverbindung, die mit Ammoniak in Freiheit gesetzt wurde und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 135° schmolz.

d) Zu einer Lösung von 0.5 g der Diacetylverbindung (Schmp. 152°) in heißem Alkohol ließ man n/10-Natronlauge tropfen, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb, dampfte darauf zur Trockne, verrieb den Rückstand mit Methylalkohol und krystallisierte ihn aus Benzol um. Schmp. 135°. Dies war die beste Methode zur Darstellung des Körpers.

0.0619 g Sbst.: 0.1434 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.0768 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 63.5, H 5.9, N 22.2. Gef. C 63.2, H 6.1, N 22.4.

Aus Wasser krystallisiert der Körper in kleinen, derben Nadeln und Plättchen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Von gewöhnlicher verd. Salzsäure wird die Substanz leicht aufgenommen, bei längerem Stehen oder beim Kratzen scheidet sich das salzsaure Salz der Base aus, das beim Verdünnen wieder in Lösung geht. In wäßrigen Laugen ist die Substanz unlöslich.

## stab. 5-Methyl-7-acetylamino-indazol (VIIa).

Über die Bildung dieses Körpers ist im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden. Hinzugefügt sei nur, daß man das durch 1-tägiges Kochen des Methyl-amino-indazols mit Eisessig erhaltene Rohprodukt in Soda koß



und die abgeschiedene dunkle Masse mit Xylol auskochte. Aus dem Filtrat schied sich das Monoacetat in reinem Zustand ab. Farblose, kleine Nadeln aus Xylol. Schmp. 199°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Toluol und Xylol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Von verd. Säuren wird die Substanz aufgenommen. Ihr Pikrat krystallisiert aus Alkohol in langen, spitzen Spießeln und schmilzt bei 167—168°.

0.0526 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 757 mm). —  $C_{10}H_{11}ON_3$ . Ber. N 22.2. Gef. N 22.0.

Als man den Körper in Pyridin nach dem üblichen Verfahren mit Acetylchlorid behandelte, erhielt man ein Produkt, das roh bei 146°, nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 148—150° schmolz und mit dem Diacetat (Schmp. 152°) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab. Dieselbe Substanz entstand auch, als man das Monoacetat kurz mit Essigsäure-anhydrid kochte.

Eine Probe der Monoacetylverbindung (Schmp. 199°), ging, nachdem sie 10—15 Min. unter 13 mm Druck gesiedet hatte, bei 250° unzersetzt über. Bei einem zweiten Versuch ließ man das Acetat  $\frac{1}{2}$  Stde. unter vermindertem Druck sieden, bis stärkere Zersetzungserscheinungen auftraten. Aus dem Rückstand konnte durch Auskochen mit Xylol unverändertes Ausgangsmaterial isoliert werden, das durch seinen Schmelzpunkt und sein Pikrat identifiziert wurde.

Um auf andere Weise aus dem Körper vom Schmp. 199° Wasser abzuspalten, kochte man eine Probe 2 Stdn. mit Phosphoroxchlorid und erhitzte eine andere 1 Stde. mit Kaliumbisulfat auf 210°. In beiden Fällen entstanden gefärbte, amorphe Produkte, aus denen keine gut charakterisierte Substanz herausgearbeitet werden konnte.

#### 5-Methyl-7-[*p*-nitrobenzal-amino]-indazol.

Äquimolekulare Mengen von Indazol und von *p*-Nitro-benzaldehyd wurden in alkohol. Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, worauf man die ausgeschiedenen Krystalle aus wäßrigem Aceton umkrystallisierte. Orangefarbene Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei 247—248° schmolzen. In den meisten Mitteln schwer löslich.

0.0658 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 750 mm). —  $C_{15}H_{12}O_2N_4$ . Ber. N 20.0. Gef. N 19.7.

Eine Probe, die man 2 Min. mit ein paar Tropfen konz. Salzsäure stehen ließ, war nach dieser Zeit in die Ausgangsmaterialien zurückverwandelt.

Kochte man das Kondensationsprodukt mit Essigsäure-anhydrid auf, so ging es erst in Lösung, jedoch fiel darauf sofort eine Acetylverbindung aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit heißem Aceton bei 231—232° schmolz. Die gleiche Substanz entstand, als man die Benzalverbindung in Pyridin mit Acetylchlorid behandelte. Der Körper schied sich aus Pyridin in goldgelben Nadelchen aus, die nach dem Auskochen mit Äther unscharf bei 232—234° schmolzen. In den meisten Mitteln unlöslich oder sehr schwer löslich.

0.0850 g Sbst.: 12.95 ccm N (18°, 749 mm). —  $C_{17}H_{14}O_3N_4$ . Ber. N 17.4. Gef. N 17.3.

Durch tropfenweisen Zusatz von stärkerer oder schwächerer Salzsäure zum festen Acetylderivat oder zu seiner heißen alkoholischen Lösung versuchte man den Aldehyd-Rest allein abzuspalten. Es trat jedoch entweder vollständige Verseifung ein, oder der Körper blieb unverändert, oder es entstanden Mischprodukte, aus denen keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

## 2-Benzoyl-5-methyl-7-benzoylamino-indazol.

Wird am besten nach der Pyridin-Methode dargestellt und aus Aceton oder Schwerbenzin umkrystallisiert. Kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 186—187°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

## 1-Benzoyl-5-methyl-7-benzoylamino-indazol.

Als das eben erwähnte Dibenzoat im Vakuum erhitzt wurde, ging es unter 16 mm Druck bei ungefähr 245° über. Benzoesäure wurde dabei nicht abgespaltet, auch nicht, wenn man die Substanz  $\frac{1}{4}$  Stde. unter vermindertem Druck sieden ließ. Das Umlagerungsprodukt schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 139—140° und bildete kleine, rhombenförmige Krystalle. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, schwer in Benzin. Die Ausbeute war infolge teilweiser Zersetzung nur mäßig.

0.0794 g Sbst.: 0.2167 g CO<sub>2</sub>, 0.033 g H<sub>2</sub>O. — 0.0625 g Sbst.: 6.55 ccm N (17°, 749 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.3, H 4.8, N 11.8. Gef. C 74.4, H 4.7, N 11.9.

Eine ätherische Lösung des Körpers, die man mit Chlorwasserstoff gesättigt hatte, war nach 3-stdg. Stehen noch vollkommen klar und hinterließ beim Eindunsten das unveränderte Ausgangsmaterial.

## 5-Methyl-7-benzoylamino-indazol.

Diese Verbindung gewinnt man, wenn man zur Lösung des Dibenzoats (Schmp. 187°) in heißem Eisessig ein paar Tropfen Salzsäure gibt, oder — besser — wenn man zu einer Aufschlammung der Substanz in wenig Alkohol  $n/_{10}$ -Natronlauge tropfen läßt, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt, und dann mit Wasser versetzt. In derselben Weise läßt sich auch das isomere Dibenzoat (Schmp. 140°) glatt zur Monoverbindung verseifen. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert der Körper in langen, farblosen, büschelförmig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Säuren und Laugen.

0.1116 g Sbst.: 0.2924 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 71.7, H 5.2. Gef. C 71.5, H 5.4.

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin entstand das Dibenzoat vom Schmp. 187°, die Umsetzung des Silbersalzes mit Benzoylchlorid verlief nicht glatt, und das eben erwähnte Dibenzoat konnte nur in unreinem Zustand gewonnen werden.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Monobenzoats schied sich sein salzsaures Salz aus, das bei 199—202° schmolz. Das gleiche Salz entstand, als man das Dibenzoat vom Schmp. 187° in derselben Weise behandelte. Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in verfilzten Nadeln und schmilzt bei 189°.

Bei einer Destillation im Vakuum ging die Substanz, zum größten Teil unverändert über; ein kleiner Teil zersetzte sich. Ebenso blieb sie unverändert, als man sie 1 Stde. mit Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbad erwärmte oder kochte, oder ebenso lange mit Kaliumbisulfat auf 170—180° erhitzte.

Gegenversuche mit Monobenzoyl-*o*-phenylendiamin zeigten, daß dieser Körper von Phosphoroxchlorid schon bei Wasserbad-Temperatur in das bei 280° schmelzende Benzenyl-*o*-phenylendiamin verwandelt wird, desgleichen beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat oder Phosphorpentoxyd auf etwa 160°. Auch als man das Monobenzoat mit Eisessig und ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure einige Stunden kochte, entstand die Anhydro-

base. Daß das Dibenzoylderivat des *o*-Phenylendiamins ebenfalls in die Anhydrobase übergeht, wenn man es einige Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, hat schon Bamberger<sup>13)</sup> festgestellt, und wir können seine Beobachtung bestätigen.

Die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen entsprachen den Angaben in der Literatur; nur fanden wir den Schmelzpunkt des Monobenzoylphenylendiamins bei 150°, während er nach Mixer<sup>14)</sup> 10° tiefer liegen soll.

5-Methyl-7-indazyl-harnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix} \text{N}$ .

Eine kleine Menge des Amino-indazols wurde mit dem halben Gewicht Harnstoff  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 145° erhitzt, wobei sich Ammoniak entwickelte. Das Reaktionsprodukt zog man zur Entfernung überschüssigen Harnstoffs mit Wasser aus, löste darauf in Alkohol, filtrierte und verdampfte den Alkohol langsam. So erhielt man ein mikrokristallines Pulver, das, in ein Bad von 210° eingetaucht, bei 216—218° unter Entwicklung von Ammoniak schmolz. Erhitzt man die Substanz von Zimmertemperatur an, so begann die Abspaltung von Ammoniak bereits bei 130°, und das Schmelzen fand erst bei 280° statt. Der Körper ist mäßig löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Von starker Salzsäure wird er aufgenommen und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0.0504 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 761 mm).  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_4$ . Ber. N 29.5. Gef. N 29.1.

Auf die nähere Untersuchung des hochschmelzenden Zersetzungsproduktes wurde verzichtet.

#### 5-Methyl-7-amino-indazol-1-carbonsäure-äthylester.

Das entsprechende Nitroderivat (siehe unten) wurde in heißem Alkohol mit Aluminium-Amalgam reduziert. Nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. war die Reaktion beendet, was man daran erkannte, daß die anfangs tiefrotbraune Lösung hellgelb geworden war, und eine herausgenommene Probe sich beim Zusatz von Wasser nicht trübte. Man filtrierte darauf vom Aluminiumschlamm ab, kochte ihn mehrfach mit Alkohol aus, verdampfte die Filtrate zur Trockne, nahm den Rückstand in kalter verd. Salzsäure auf, filtrierte und versetzte mit Ammoniak. Das Amin fiel in Flocken aus; eine weitere Menge wurde durch Ausäthern des Filtrates gewonnen. Da die Substanz sich nicht umkristallisieren ließ, wurde sie zur Reinigung mehrfach in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt.

0.0848 g Sbst.: 14.75 ccm N (20°, 756 mm). —  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ . Ber. N 19.2. Gef. N 19.7.

Der Körper ist in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig leicht löslich, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther und Benzol. Mit Quecksilberchlorid gibt er eine Doppelverbindung, die aber auch nicht in kristallisiertem Zustand erhalten werden konnte. Erhitzt man das Amin in der gewöhnlichen Weise, so ist die Probe im Röhrchen bei 300° noch nicht geschmolzen; taucht man sie in ein Bad von 235°, so schmilzt sie zusammen; bei 170—180° wird sie nur zähflüssig.

Als man 0.5 g  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf 200—220° erhitzte, erhielt man ein graues Pulver von schwach basischen Eigenschaften, das über 300° schmolz. Dieses Produkt war nicht identisch mit der aus dem Harnstoff-Derivat erhaltenen Substanz. Näher untersucht wurde es nicht.

<sup>13)</sup> A. 373, 347 [1893]. <sup>14)</sup> Beilstein, 3. Aufl., 4, 561.

## 5-Methyl-7-chloracetyl-amino-indazol.

Der Körper wurde zuerst durch Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf das Indazol in Pyridin gewonnen, jedoch waren die Ausbeuten unbefriedigend. Besser war die Claisensche Arbeitsweise: Man löste das Indazol in viel absol. Äther, gab geglühte Pottasche hinzu und ließ nun zur siedenden Lösung das doppelte Gewicht an Säurechlorid zutropfen. Nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen filtrierte man von der Pottasche und etwas unverändertem Ausgangsmaterial ab und dunstete das Filtrat auf ein Drittel ein, wobei sich ein gelb gefärbtes Salz ausschied. Durch Behandeln mit Alkohol und Wasser setzte man aus ihm die Base in Freiheit und krystallisierte sie schließlich mehrfach teils aus verd. Alkohol, teils aus Benzol um. Kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther und Schwerbenzin. Der Körper besitzt saure und schwach basische Eigenschaften.

0.0498 g Sbst.: 8.25 ccm N (17°, 742 mm). 0.0636 g Sbst.: 2.8<sub>3</sub> ccm  $n_{D10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Cl. Ber. N 18.8, Cl 15.9. Gef. N 18.7, Cl 15.9.

Durch weiteres Eindampfen der ätherischen Lösung erhielt man ein zweites Produkt, das sich bei der Analyse als ein 5-Methyl-*N*-chloracetyl-7-chloracetyl-amino-indazol erwies.

0.0642 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 741 mm). C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 14.0. Gef. N 14.2.

Seidenglänzende, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 146–147°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzin. Wird in der Kälte weder von Basen noch von Säuren aufgenommen.

Als man diese Di-chloracetyl-Verbindung in warmem Alkohol mit der berechneten Menge  $n_{1/5}$ -Natronlauge versetzte, erhielt man das oben beschriebene Mono-chloracetyl-Derivat in besonderer Reinheit, denn das so gewonnene Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sogleich bei 168°; gelegentlich wurde der Schmelzpunkt sogar noch etwas höher gefunden. 0.5 g des Monoderivates ließ man mit der äquivalenten Menge Ätznatron in wäßrig-alkoholischer Lösung über Nacht stehen. Da eine nennenswerte Umsetzung nicht eingetreten war, erwärmte man das Gemisch etwa 20 Min. auf dem Wasserbad und verdünnte darauf mit Wasser. Es fiel eine geringe Menge unverändertes Ausgangsmaterial aus; das Filtrat, das schwach angesäuert wurde, hinterließ beim Eindampfen einen Rückstand, der zum größten Teil aus salzsaurem 5-Methyl-7-amino-indazol bestand. Die daneben in geringer Menge vorhandenen braunen Flocken konnten nicht identifiziert werden.

## 2. Derivate des 5-Methyl-7-nitro-indazols.

## 2-Benzoyl-5-methyl-7-nitro-indazol.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Aufschlammung des Silbersalzes vom Methyl-nitro-indazol in absol. Äther erhielt man beim Aufarbeiten das freie Indazol und Chlorsilber, auch als man bei einem zweiten Versuch jede Spur von Chlorwasserstoff und Feuchtigkeit sorgfältig auszuschließen suchte. Ähnliche Beobachtungen sind gelegentlich auch bei analogen Umsetzungen gemacht worden, jedoch kaum in so ausgeprägter Art.

Ebenso wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, als man das Indazol mit frisch destilliertem Benzoylchlorid kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt oder mit Benzoesäure-anhydrid 2 Stdn. auf 150° erhitzte. Bei diesen Versuchen wurde vermutlich primär gebildetes Benzoylderivat wieder verseift.

Auch nach der Pyridin-Methode ließ sich zunächst keine Benzoylierung erreichen; als aber der Versuch unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholt wurde, kam man endlich zum Ziel. Man löste 1 g des Indazols in wenig trockenem Pyridin, gab 2 g frisch destilliertes Benzoylchlorid hinzu, ließ den entstandenen rotgelben Brei unter mehrfachem tüchtigem Durchkneten 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, gab dann in eiskalte verd. Schwefelsäure, vertrieb den gelben Niederschlag mit kaltem Aceton und kristallisierte schließlich den Rückstand aus trockenem Aceton um. Gelbe, lanzenförmige Stäbchen, die bei 200—201° schmelzen, wenn man die Probe in ein Bad von wenig tieferer Temperatur eintaucht; bei der gewöhnlichen Art des Erhitzens beginnt die Substanz schon von etwa 188° ab langsam zu schmelzen. Schwer löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzin.

0.08<1 g Sbst.: 11.3 ccm N (13°, 744 mm).  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 15.0. Gef. N 15.3

In benzolischer Lösung wird der Körper durch trocknen Chlorwasserstoff sofort zur Stammsubstanz verseift.

#### 1-Benzoyl-5-methyl-7-nitro-indazol.

Man kochte eine Lösung des 2-Benzoats in Nitrobenzol 2 Stdn., destillierte darauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, löste den Rückstand in Benzol und fällte mit Petroläther aus. Wasserhelle, kleine Blättchen aus verd. Methylalkohol oder Benzol + Petroläther. Schmp. 151—152°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, unlöslich in Benzin.

0.0589 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 735 mm).  $C_{15}H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 15.0. Gef. N 15.2.

Der Körper entsteht auch, wenn man das 2-Isomere etwa 2 Stdn. auf 190° erhitzt; doch muß man dabei auf guten Verschuß des Gefäßes achten, da sonst durch die Luftfeuchtigkeit Verseifung eintritt, was man an dem Sublimieren von Benzoesäure erkennt.

In trockenem Äther wird das 1-Benzoat von Chlorwasserstoff nicht angegriffen, auch kann man es in Alkohol, dem einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt sind, einige Zeit kochen, ohne daß es sich verändert. Dagegen wird es von warmer alkohol. Natronlauge sofort verseift.

Um die Substanz zu reduzieren, behandelte man sie in wäßrigem Alkohol mit Aluminium-Amalgam und dampfte dann das Filtrat vom Aluminiumschlamm nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne. Beim Versetzen mit Ammoniak schieden sich in geringer Menge dunkle Flocken ab, die nicht gereinigt werden konnten.

#### 5-Methyl-7-nitro-indazol-1-carbonsäure-äthylester.

Das Methyl-nitro-indazol wurde 6—7 Stdn. mit überschüssigem Chlorameisensäure-ester gekocht. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich freiwillig ab, ein weiterer auf Zusatz von Äther; der Rest wurde durch Eindampfen des Filtrats gewonnen. Prächtige, gelbe Nadeln aus wäßrigem Aceton oder Methylalkohol. Schmp. 143—145°. In den meisten Mitteln schwer löslich.

0.0698 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 750 mm). —  $C_{11}H_{11}O_4N_3$ . Ber. N 16.9. Gef. N 16.9.

3. Phenmorpholone<sup>15)</sup>.*N*-Chloracetyl-*o*-amino-phenol.

Zu einer wäßrigen Lösung von salzsaurem *o*-Amino-phenol läßt man unter Rühren mit der Turbine erst 2-*n*. Natronlauge allein, dann, sobald alkalische Reaktion eingetreten ist, gleichzeitig Chlor-acetylchlorid langsam zutropfen und sorgt dafür, daß die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dabei in reichlicher Menge ab.

Bei dem ersten, bereits vor mehreren Jahren ausgeführten Versuch dieser Art krystallisierte man das Rohprodukt aus Benzol um und erhielt so den Körper in feinen, zu Drusen verwachsenen, farblosen Nadelchen, die konstant bei 113.5–114.5° schmolzen. Als wir aber jetzt den Versuch wiederholten, schied sich die Substanz, die zuvor gründlich mit verd. Salzsäure gewaschen war, aus konz. benzolischer Lösung in schillernden Blättchen, aus verdünnter in stumpfen Nadeln ab, und beide Arten von Krystallen schmolzen konstant bei 137–138°. Das frühere Präparat behielt beim Umkrystallisieren aus Benzol seinen niedrigen Schmelzpunkt bei; krystallisierte man es aber aus Methyl- oder Äthylalkohol um, so ging es in die hochschmelzende Form über. Gemische der beiden Modifikationen schmolzen bei Temperaturen, die zwischen den Schmelzpunkten der reinen Formen lagen. Impfversuche ergaben, daß die hochschmelzende Form ihren Schmelzpunkt beibehält, wenn man die Krystallisation ihrer benzolischen oder alkohol. Lösung durch kleine Mengen der anderen Form einleitet, die niedrigschmelzende Modifikation dagegen bei umgekehrter Impfung regelmäßig in die hochschmelzende verwandelt wird, auch wenn es sich um Lösungen in Benzol handelt. Nur einmal erhielt man bei einem Versuch, ein Präparat, das bei 135–136° schmolz, durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter zu reinigen, plötzlich die Form vom Schmp. 113–114° zurück. Alle Wiederholungsversuche, bei denen die Krystallisation auf verschiedene Weise hervorgerufen wurde, beispielsweise durch Abschrecken der warmen Lösungen in einer Eis-Kochsalz-Mischung, waren vergeblich; denn man erhielt immer nur die hochschmelzende Modifikation. Diese ist also im allgemeinen die beständigere; worauf das vereinzelte Auftreten der anderen Form beruht, läßt sich nicht sagen.

Der Körper ist in Aceton und Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Leichtbenzin.

0.1379 g Sbst.: 7.45 ccm  $n_{10}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 19.2.

Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Substanz glatt in das bekannte Phenmorpholon über, das bisher auf umständlichere Weise aus der *o*-Nitro-phenoxy-essigsäure gewonnen wurde. Das Rohprodukt ist bereits fast rein; den Schmelzpunkt der einmal aus Alkohol umkrystallisierten Substanz fanden wir in Übereinstimmung mit der Angabe von Wheeler und Barnes<sup>16)</sup> bei 169°.

*N*-Chloracetyl-*o*-amino-*symm.*-*m*-xylolol.

Wird entsprechend dargestellt. Man verreibt das Rohprodukt, um etwa noch vorhandenes Ausgangsmaterial zu entfernen, mit verd. Salzsäure und

<sup>15)</sup> Die Versuche über diese Körper wurden zum Teil von Hrn. W. Schaich ausgeführt.

<sup>16)</sup> Ann. 20, 560 [1898].

krystallisiert den Rückstand aus verd. Methylalkohol um. Weiße Nadelchen vom Schmp. 145—146°.

0.0929 g Subst.: 4.3 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.4.

#### 5.7-Dimethyl-phenmorpholon.

Verreibt man die gechlorte Verbindung mit kalter verd. Natronlauge, so löst sie sich auf; nach kurzer Zeit scheidet sich aber das Phenmorpholon aus, das man aus Methylalkohol umkrystallisieren kann. Weiße, kugelförmig verwachsene Nadelchen vom Schmp. 203—204°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Benzin.

0.1163 g Subst.: 8.0 ccm N (16°, 754 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.9. Gef. N 7.9.

#### 4. *vic.* Triamino-benzol und 2-Methyl-7(4)-amino-benzimidazol.

Als Ausgangsmaterial diente 2.6-Dinitro-1-chlor-benzol, das zunächst in 2.6-Dinitro-anilin verwandelt wurde. Anfangs wurde die Umsetzung nach der Vorschrift von Borsche<sup>17)</sup> im Rohr durchgeführt, wobei die Ausbeute vorzüglich ist. Da man aber nach diesem Verfahren nur kleine Mengen auf einmal verarbeiten kann, leiteten wir später durch eine unter Rückfluß siedende alkohol. Lösung des Dinitro-chlor-benzols 6—8 Stdn. einen lebhaften Strom von Ammoniak. Beim Erkalten schied sich der größte Teil des Reaktionsproduktes aus; der Rest wurde aus der Mutterlauge gewonnen. Die Ausbeuten betragen allerdings nur 65—70% d. Th., doch ist für die Darstellung im großen diese Arbeitsweise aus Gründen der Bequemlichkeit und des Zeitgewinns vorzuziehen.

Die Umwandlung des Dinitro-anilins in das 1.2-Diamino-3-nitro-benzol und weiter in das 2-Methyl-7(4)-nitro-benzimidazol geschah gleichfalls nach den Vorschriften von Borsche, dessen Angaben über Schmelzpunkte und Eigenschaften aller dieser Körper wir bestätigt fanden.

#### 2-Methyl-7(4)-amino-benzimidazol.

Wenn man den Nitrokörper mit der nötigen Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, scheidet sich beim Erkalten die ganze Menge des entstandenen Amins als Zinnsalz aus. Man saugt ab, wäscht mit konz. Salzsäure, zerlegt das Salz in dünner Salzsäure durch Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat vom Schwefelzinn zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Das so erhaltene salzsaure Salz bildet kleine, büschelförmig verwachsene Nadeln und schmilzt über 290°. In Alkohol ist es schwer, in Wasser leicht löslich. Ausbeute 75% der Theorie.

0.0891 g Subst.: 18.1 ccm N (21°, 748 mm). — 0.1344 g Subst.: 7.1 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, HCl. Ber. N 22.9, Cl 19.3. Gef. N 22.6, Cl 18.7.

Nach der Analyse enthält das Salz 1 Molekül Chlorwasserstoff und ist wasserfrei. Ein von Salkowski auf andere Weise gewonnenes Salz entsprach nach den Angaben dieses Forschers in lufttrocknem Zustand der abweichenden Formel C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, 2 HCl + 1½ H<sub>2</sub>O.

<sup>17)</sup> A. 379, 162 [1911].

## vic. Triamino-benzol.

Diese Verbindung wurde von Salkowski<sup>18)</sup> durch Destillation der 3.4.5-Triamino-benzoesäure erhalten und durch einige Salze charakterisiert. Wir gewannen sie durch Reduktion des 2.6-Dinitro-anilins mit Zinnchlorür und Salzsäure, die so lebhaft vor sich geht, daß man bei Verarbeitung größerer Mengen zweckmäßig die Komponenten unter Kühlung zusammen gibt und erst zum Schluß auf dem Wasserbad erwärmt. Auch in diesem Fall scheidet sich das Reduktionsprodukt vollständig als Zinnsalz in langen Nadeln — aus; die Aufarbeitung geschieht wie oben; das schließlich erhaltene Chlorhydrat krystallisiert man aus verd. Salzsäure um. Ausbeute 75% d. Th. Auch durch Auskochen mit Alkohol kann das Salz gereinigt werden. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.0759 g Subst.: 14.4 ccm N (18°, 746 mm). —  $C_6H_9N_3$ , 2HCl. Ber. N 21.4. Gef. N 21.4

Das Salz ist demnach ein Dichlorhydrat und wasserfrei, was mit den Beobachtungen von Salkowski übereinstimmt.

Als das salzsaure Triamin mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat 4 Stdn. gekocht wurde, entstand keine Anhydroverbindung, sondern ein Triacetylderivat des Triamino-benzols. Zu seiner Gewinnung zerstörte man das überschüssige Anhydrid durch Kochen mit Wasser, dampfte die filtrierte Lösung auf ein kleines Volumen ein, versetzte mit Ammoniak und krystallisierte den Niederschlag aus Alkohol um. Sternförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 252—254°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

0.0668 g Subst.: 10.2 ccm N (19°, 741 mm). —  $C_{12}H_{15}O_3N_3$ . Ber. N 16.9. Gef. N 17.1.

## 2-Methyl-7(4)-acetylamino-benzimidazol.

Durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig wurde die Triacetylverbindung in das Acetylderivat des Amino-benzimidazols verwandelt. Derselbe Körper entstand, als man das salzsaure Salz des Triamino-benzols mit der 5-fachen Menge Eisessig unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 6 Stdn. kochte. Die Flüssigkeit wurde zur Vertreibung der Essigsäure unter gelegentlichem Ersatz des verdampfenden Wassers stark eingeengt und dann mit Ammoniak versetzt. Das acetylierte Amino-imidazol fiel in kleinen Nadelchen aus, die man aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte. Ausbeute 75—80% d. Th. Bei allmählichem Erhitzen schmolz die Verbindung unscharf zwischen 93° und 97°, in ein heißes Bad getaucht, scharf bei 97—98°. Salkowski gibt als Schmelzpunkt 85—90° an. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Von verd. Säuren und Laugen wird die Substanz leicht aufgenommen. In diesem Zustand enthält die Substanz, wie bereits Salkowski fand, 2 Mol. Krystallwasser.

0.0846 g Subst.: 13.9 ccm N (17°, 749 mm). 0.1700 g Subst.: 0.0265 g Verlust.

$C_{10}H_{11}ON_3 + 2H_2O$ . Ber. N 18.7,  $H_2O$  16.0. Gef. N 18.7,  $H_2O$  15.6.

Erhitzt man die Base höher, so gibt sie ihr Wasser ab, erstarrt wieder und schmilzt bei 200—202° zum zweitenmal.

0.0881 g Subst.: 17.5 ccm N (24°, 750 mm).  $C_{10}H_{11}ON_3$ . Ber. N 22.2. Gef. N 22.2.

Als man das Triamino-benzol statt mit Eisessig 8 Stdn. mit Essigsäure-anhydrid kochte, bildete sich gleichfalls die acetylierte Anhydrobase, jedoch war ein großer Teil noch als Triacetylderivat vorhanden. Die beiden Pro-

<sup>18)</sup> A. 163, 23 [1872].



dukte ließen sich durch Aceton trennen, in dem die Anhydrobase leicht, das Triacetat fast gar nicht löslich ist.

Schließlich wurde das Methyl-acetyl-amino-benzimidazol auch noch durch kurzes Kochen der Stammsubstanz mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt.

Wurde die Verbindung im Vakuum destilliert, so ging, ähnlich wie es Salkowski für die Destillation unter gewöhnlichem Druck beschreibt, ein gelbes, dickliches Öl über, das nach einiger Zeit zu einer glasartigen Masse erstarrte. Die Eigenschaften dieses Produktes entsprachen denen des Ausgangsmaterials, namentlich war es löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure und lieferte, wie jenes, mit Quecksilberchlorid in Alkohol eine schwer lösliche Doppelverbindung und mit Pikrinsäure ein Salz, das aus verd. Alkohol in Nadeln krystallisierte. Die aus dem Destillat gewonnene Probe schmolz bei  $237-240^{\circ}$ , das reine Salz bei  $245-247^{\circ}$ , ein Gemisch beider bei  $242-244^{\circ}$ .

Marburg, Chemisches Institut.

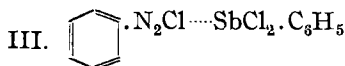
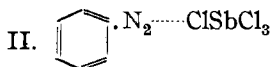
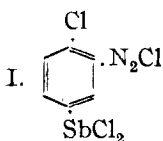
**87. Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann:**  
**Über innere Diazobenzolchlorid-stibinchlorür-Komplexsalze<sup>1)</sup>**  
**(Über aromatische Antimonverbindungen, IX.<sup>2)</sup>)**

[Aus d. Organ. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Diazotiert man amino-substituierte Arylverbindungen des dreiwertigen Antimons vom Typus  $\text{NH}_2(\text{HCl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbCl}_2$ , so entstehen satt gelb bis orange gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindungen, die in mehrfacher Hinsicht von Interesse sind.

Isoliert und zur Analyse gebracht wurde der aus *p*-Chlor-*m*-amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat, 3-NH<sub>2</sub>(HCl)-4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1-SbCl<sub>2</sub>, durch Diazotieren gebildete und aus der stark salzsauren, wäßrigen oder alkohol. Lösung gleich ausfallende Körper, der sich durch verhältnismäßige Stabilität auszeichnet. Die analogen, aus *m*- und *p*-Amino-phenylstibinchlorür beim Diazotieren entstehenden, ebenfalls tiefgelben, krystallinen Verbindungen sind so labil, daß sie nicht getrocknet und zur Analyse gebracht werden konnten.



Die intensive Färbung und die Löslichkeitsverhältnisse (z. B. die Unlöslichkeit in der wäßrigen Herstellungslösung oder in Alkohol) zeigen, daß diese Körper nicht einfach als Diazoniumchloride wie in Formel I für die erstgenannte Verbindung zu formulieren sind. Vielmehr sind sie von dem von P. May<sup>3)</sup> beschriebenen Doppelsalzen vom Typus II abzuleiten. Als

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Friedrich Hoffmann, Dresden 1925.

<sup>2)</sup> VIII. Mitteilung, A. 429, 149 [1922].

<sup>3)</sup> Soc. 101, 1037 [1912]; C. 1912, II 1019.