

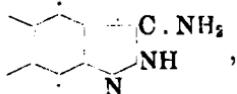
270. Eug. Bamberger: Ueber eine neue Klasse von Diazo-  
verbindungen (Triazolene).

[XXX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

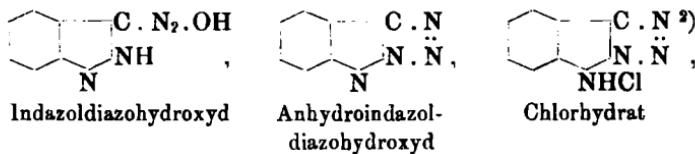
Nachdem ich das experimentelle Studium der Diazoverbindungen schon vor geraumer Zeit unterbrochen hatte, bin ich durch die Beschäftigung mit den Iz-Amidoindazolen<sup>1)</sup> veranlasst worden, neuerdings wieder für einige Zeit zu dem alten Arbeitsgebiet zurückzukehren. Die Amidoindazole verhalten sich nämlich so eigenartig gegen salpetrige Säure, dass man an dieser Reaction nicht achilos vorübergehen konnte. Das Studium derselben führte zur Entdeckung einer neuen Körperklasse, welche auch deswegen von Interesse sein dürfte, weil in ihr jenes Formelbild tatsächlich verwirklicht ist, welches dem Altmeister der Diazochemie, Peter Griess, als Symbol des freien Diazobenzols vorgeschwobt hat.

Alle bisher untersuchten Iz-Amidoindazole,



verhalten sich gleichartig beim Diazotiren; ich greife als Beispiel den einfachsten Vertreter, das Amidoindazol selbst, heraus, da es am leichtesten zugänglich und am eingehendsten studirt worden ist.

Dasselbe verwandelt sich unter der Einwirkung salpetriger Säure — je nach der Versuchsanordnung — in drei verschiedene Substanzen:



von welchen die erste kürzlich in einer in den Ann. d. Chem. erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> genau charakterisiert ist, während die beiden anderen den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen bilden.

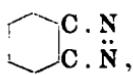
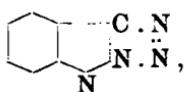
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 305, 289.

<sup>2)</sup> Ueber die Formel dieses Salzes s. unten. Ich benutze die Triazolenshydrochloridformel, obwohl ich das Diazoniumsymbol,

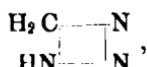


durchaus nicht für unwahrscheinlich halte.

**Das Anhydrid des Indazoldiazohydroxyds — ein Analogon des hypothetischen »Diazobenzols« von Peter Griess —**

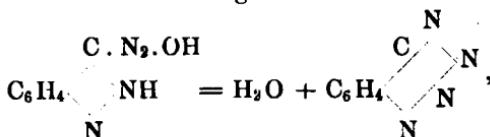


stellt die Combination eines Indazolmoleküls mit einem viergliedrigen Ringsystem,



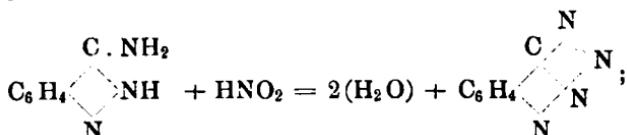
dar; ich bezeichne letzteres als Triazolen und demgemäß das tricyclische Gebilde als Indazoltriazolen. Dass diesem die in obigem Symbol zum Ausdruck gebrachte Constitution<sup>1)</sup> eigen ist, ergiebt sich, wie mir scheint, aus seiner Entstehungsart und aus der Gesamtheit seiner gleich zu schildernden, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit einem solchen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass eine besondere Discussion der Formel unnöthig ist.

Das Indazoltriazolen lässt sich aus dem Indazoldiazohydrat auf sehr einfache Weise dadurch herstellen, dass man das letztere kurze Zeit mit Wasser aufkocht; unter diesen Umständen anhydrisirt sich ein Theil im Sinne der Gleichung:



während ein anderer, recht erheblicher in amorphe, braune Zersetzungsprouducte übergeht. Die Anhydrisirung findet auch statt, wenn man das Indazoldiazohydrat in verdünnter Salzsäure löst und darauf Kaliumacetat hinzufügt; es scheidet sich alsdann Indazoltriazolen ab.

Die bequemste Darstellungsmethode besteht in der directen Diazotirung des Amidoindazols; unter den im experimentellen Theil angegebenen Versuchsbedingungen vollzieht sich dieselbe quantitativ, entsprechend den Zeichen:



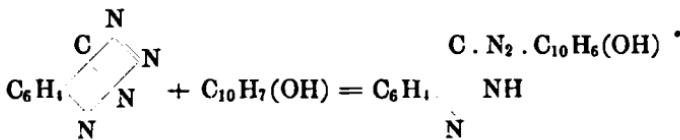
der prächtig glimmernde Krystallbrei, welcher auf Zusatz von Kaliumacetat zu einer diazotirten Amidoindazollösung ausfällt, ist analysenreines Indazoltriazolen.

<sup>1)</sup> Der Constitutionsbeweis ist für das Amidoindazol in der erwähnten Annalen-Abhandlung geführt worden.

Das durch grosse Mannichfaltigkeit ausgezeichnete Bild, welches das chemische Verhalten dieses eigenartigen Körpers darbietet, setzt sich aus einer Reihe einzelner Züge zusammen, deren jeder zwar bekannten Körperklassen entlehnt ist, deren Gesamtheit sich aber in keiner mir bekannten Verbindung vereint findet.

Zunächst erinnert das Indazoltriazolen an seine Stammsubstanzen, an das Amidoindazol und das Indazol, indem es wie diese mit Silbernitrat und Sublimat äusserst schwer lösliche Doppelverbindungen und mit Bromwasser ein alsbald ausfallendes Bromproduct erzeugt.

Es erinnert aber vor allem an «echte» Diazoverbindungen, denn es kuppelt nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler und alkalischer Lösung, und zwar mit solcher Geschwindigkeit und eventl. auch Wärmeentwickelung, dass seine alkoholische Lösung beispielsweise bei Zusatz von  $\alpha$ -Naphtol in lebhaftes Aufsieden gerath und der sich abscheidende Azofarbstoff empfindlich leidet, wenn man die Ingredientien nicht langsam und unter Eiskühlung mischt. Die Combinationsproducte zeigen die der Gleichung



entsprechende Zusammensetzung<sup>1)</sup>; einzelne von ihnen erleiden unter der Einwirkung gewisser Solventien eine interessante, in der nachfolgenden Mittheilung behandelte Veränderung.

Es giebt wohl keine Körperklasse, welche sich in so eleganter Weise mit aromatischen Basen oder Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lässt wie die Triazolene; man braucht die (z. B. alkoholischen) Lösungen derselben nur mit solchen von  $\beta$ -Naphtol oder Dimethylanilin zu vermischen, um die farbigen Producte alsbald prächtig krystallisiert, von tadelloser Reinheit und in quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Bemerkenswerth ist die relativ grosse Beständigkeit der neuen Diazoverbindungen; sie lassen sich in reinem und trocknem Zustande viele Monate lang<sup>2)</sup> — vermutlich unbegrenzte Zeit — ohne wahrnehmbare Veränderung aufbewahren. Im Glühröhrchen erhitzt, verpuffen sie zwar, aber nur schwach<sup>3)</sup>. Von siedendem Wasser werden

<sup>1)</sup> Bisher wurden nur der  $\beta$ -Naphtol- und der Dimethylanilin-Farbstoff analysirt.

<sup>2)</sup> Ich bewahre ein Präparat jetzt bald ein Jahr auf, ohne dass es sich verändert hätte.

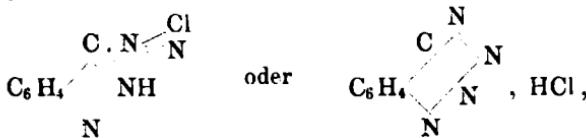
<sup>3)</sup> Indazoltriazolen-Silbernitrat dagegen explodiert beim Erhitzen mit scharfem Knall.

sie bei kurzer Berührung kaum verändert, sodass man sie bei vorsichtiger Behandlungsweise daraus umkristallisieren kann; bei andauerndem Kochen findet allerdings vollständige Zersetzung statt, indem so langsam, dass beispielsweise die Kuppelungsfähigkeit des Indazoltriazolens gegenüber  $\alpha$ -Naphtolat noch nach sechsständigem lebhaftem Sieden der wässrigen Lösung recht intensiv war.

Die Indazoltriazolene lassen sich sogar — wenn auch unter theilweise Zersetzung — mit Wasserdampf destillieren; man findet den Diazokörper im Condensat und kann aus demselben durch Hinzufügung von Aminbasen oder Phenolaten Azofarbstoffe herstellen!

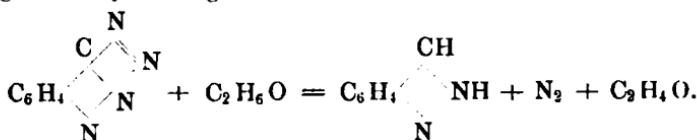
Aetzlaugen wirken auch in starker Verdünnung und ohne Wärmezufuhr rasch verändernd auf die neuen Körper; welcher Natur die sich in voluminösen Flocken abscheidenden, in Wasser fast unlöslichen Metallverbindungen sind, vermag ich nicht anzugeben, da es nicht möglich war, sie in eine, die Analyseureinheit hinreichend verbürgende Form zu bringen; vielleicht handelt es sich um Verbindungen der Indazoltriazolene oder der Indazoldiazohydroxyde ( $R \cdot CN_2OH$ ) mit Aetzkali. Dass die fraglichen Substanzen in nahen Beziehungen zu den Indazoltriazolenen stehen, geht daraus hervor, dass sie leicht in diese zurückverwandelt werden können (vgl. den experiment. Theil).

Mineralsäuren lösen Indazoltriazolen auch bei Gegenwart von viel Wasser momentan auf; Acetate oder auch Alkalien (letztere, wie aus Obigem hervorgeht, sind weniger zweckmässig) scheiden es unverändert wieder ab. Welcher Art das in der salzauren Lösung vorhandene Chlorhydrat ist, ob Indazoldiazoniumchlorid oder Indazoltriazolenhydrochlorid:



wage ich nicht zu entscheiden; mir dünkt letzteres wahrscheinlicher<sup>1)</sup>), da das in Form gelblich-weißer, glänzender Nadeln isolirbare Salz sich in Wasser mit tiefgelber Farbe und stark saurer Reaction auf-löst — beides Anzeichen hydrolytischer Dissociation.

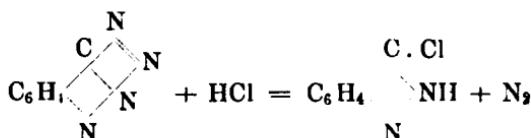
Alkohol führt Indazoltriazolenchlorhydrat schon bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Stickstoffentwickelung und unter gleichzeitiger Aldehydbildung in Indazol über:



<sup>1)</sup> Ich mache aber ausdrücklich auf die frühere Fussnote aufmerksam.

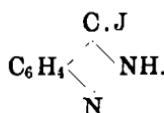
In gleicher Weise wirkt siedendes Wasser bei langer, vielstündiger Reactionsdauer; doch wird die Indazolbildung in diesem Falle von der Entstehung amorpher brauner Zersetzungspredkte so stark überwuchert, dass sie ganz in den Hintergrund tritt.

Concentrirt Salzsäure zerlegt Indazoltriazolen beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Kupferchlorür (bezw. Kupferpulver) in der Kälte in Stickstoff und Chlorindazol:



eine prächtig krystallisirende, in verdünnten Aetzlaugen und concentrirten Mineralsäuren lösliche Substanz, von welcher im experimentellen Theil nur flüchtig die Rede ist, da sie in den Ann. der Chem.<sup>1)</sup> bereits abgehandelt wurde.

Jodwasserstoffsäure erzeugt das analoge Jodindazol,



Sehr complicirt ist die Wechselwirkung zwischen siedender Bromwasserstoffsäure und Indazoltriazolen; sie führt unter lebhafter Stickstoffentwickelung zu sieben (oder wohl noch mehr) verschiedenen Einwirkungsproducten, von welchen fünf in analysenfähigen Zustand gebracht werden konnten. Auf die Reindarstellung der übrigen verzichtete ich, da dieselben einen der Bedeutung des Gegenstandes nicht entsprechenden Aufwand an Zeit und Mühe erfordert haben würde.

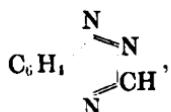
Nach einer im experimentellen Theil dargelegten, recht mühsamen Trennungsmethode liessen sich folgende Körper abscheiden:

- 1) Indazol,
  - 2) Bz-Monobromindazol,
  - 3) Bz-Dibromindazol,
  - 4) Pentabromdiindazol,
  - 5) Iz-Bromindazol(?),
  - 6) Saurer und basischer Körper vom Schmp. 118—119°(?),
  - 7) Stark saurer Körper vom Schmp. 213°.

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Bromwasserstoffäsäure ringspaltend und zugleich wie ein Gemisch von Wasserstoff und Brom wirkt; reducirend und bromirend.

<sup>1)</sup> 305, 356; s. auch S. 332.

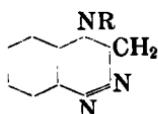
In seinen physikalischen Eigenschaften lehnt sich das Indazoltriazolen an gewisse Azine, etwa an  $\alpha$ -Phentriazin,



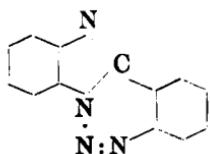
an; wie dieses ist es von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, von gelber Farbe, leicht löslich nicht nur in der Mehrzahl organischer Solventien, sondern auch in heissem Wasser, mit Dampf flüchtig und von eigenartigem, beim Erwärmen der wässrigen Lösung hervortretendem Geruch.

Seine gelbe Farbe geht bei directer Sonnenbelichtung rasch in missfarbiges Braun über.

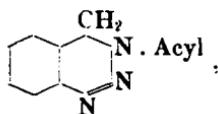
Ein in jeder Hinsicht passendes Vergleichsobject dürfte sich für das Indazoltriazolen kaum finden lassen; die in einzelnen Punkten ähnlichen Dihydroalkyl- und Arylphentriazine<sup>1)</sup> Busch's,



und ebenso die unlängst<sup>2)</sup> beschriebenen Benzimidazolazimide von Niementowski's



zeigen in wesentlichen Zügen, wie ich durch directen Vergleich<sup>3)</sup> feststellen konnte, sehr erhebliche Abweichungen. Ihrem Chemismus nach sind vielleicht die Dihydroacylphentriazine



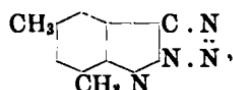
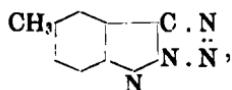
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 445; Journ. f. prakt. Chem. 51, 121, 132, 138, 260; 52, 379, 384, 393, 399, 405; 55, 367, 373.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 314.

<sup>3)</sup> Der mir durch die Liebenswürdigkeit der genannten Herren ermöglicht wurde.

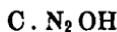
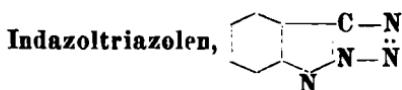
welche Busch<sup>1)</sup>) kennen gelehrt hat, den nachfolgend beschriebenen Substanzen am nächsten verwandt.

Nach Art des Amidoindazols verhalten sich auch seine Homologen gegenüber salpetriger Säure; ich habe unter Benützung der oben bezeichneten Methoden sowohl die methylirten Indazoltriazolene:



welche sich im Grossen und Ganzen wie ihre Stammsubstanz verhalten, als auch die zugehörigen Diazohydroxyde, R . C . N<sub>2</sub> OH, darstellen können. Letztere sind in den Ann. d. Chem.<sup>2)</sup> beschrieben; erstere werden nachfolgend abgehandelt.

### Experimenteller Theil.



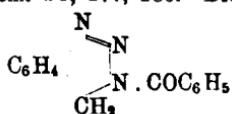
lässt sich aus Indazoldiazohydroxyd, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH, dessen Darstellung



lungsart aus der mehrfach citirten Annalen-Arbeit zu ersehen ist, sehr einfach bereiten, indem man das aus 1 g Amidoindazol gewonnene, noch filterfeuchte Präparat mit etwa 10 ccm siedendem Wasser wenige Minuten in Berührung lässt. Die von braunen, amorphen Zersetzungssproducten kochend filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten — nötigenfalls auf Zusatz von Kochsalz — glänzende gelbe Nadeln von nahezu reinem Indazoltriazolen ab. (Schmp. 104°).

Derselbe Effect lässt sich dadurch erzielen, dass man das Diazo-hydrat 8—10 Minuten mit doppeltnormaler Salzsäure durchschüttelt und die filtrirte Lösung mit Kaliumacetat versetzt.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 277, 280. Die Verbindung



ist weiss, während die drei bisher bekannten Indazoltriazolene gelb sind.

Constitutionell erinnern die Indazoltriazolene an die Azimide, in ihren chemischen Eigenschaften haben sie nicht die geringste Aehnlichkeit mit letzteren.

<sup>2)</sup> 305, 327 und 369.

Sehr viel bequemer stellt man Indazoltriazolen — unter Umgehung des Diazohydroxyds — unmittelbar aus Amidoindazol dar. 3.2 g<sup>1)</sup> des Letzteren, gelöst in 38 ccm verdünnter ( $\frac{2}{1}$ -norm.) + 8 ccm concentrirter Salzsäure + 60 g Wasser, werden unter äusserer Eiskühlung mit 17 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Die zunächst bemerkbare, spärliche Ausscheidung des Diazohydrats verschwindet beim Rühren innerhalb einiger Augenblicke unter Hinterlassung winziger Ferrihydroxyd ähnlicher Flöckchen, welche durch Filtration beseitigt werden. Versetzt man nun die weingelbe Flüssigkeit mit einer Lösung von 35 g Kaliumacetat in 16 g Wasser, so bleibt sie anfangs klar, scheidet aber sehr bald — namentlich beim Rühren mit dem Glasstab — prächtig goldgelbe, jodbleihähnliche, stark flimmernde Nadelchen ab, welche analysenreines Indazoltriazolen im Gewicht von 2.7 g darstellen; das mit gepulverter Soda vom grössten Theil der Säure befreite (oder auch schwach alkalisirte) Filtrat liefert auf Zusatz von Kochsalz eine weitere Ausscheidung A; den in der Mutterlauge verbleibenden Rest gewinnt man durch vier- bis fünf-malige Chloroformextraction. Man lässt das Chloroform unter Lichtabschluss freiwillig verdunsten, vereinigt den krystallinischen Rückstand mit A und reinigt beide Antheile, indem man sie in gepulvertem Zustand gründlich mit wenig normaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur verreibt, von geringen Mengen gelbbrauner Flöckchen filtrirt und mit gesättigter Kaliumacetatsolution fällt. Das so isolirte Product ist fast analysenrein. Das Filtrat des letzteren enthält so minimale Quantitäten Indazoltriazolen, dass es kaum der Mühe lohnt, dieselben mit Chloroform auszuziehen.

Die Gesamtausbeute an reinem Präparat beziffert sich auf 3.35 g, während die Rechung 3.46 g verlangt.

Indazoltriazolen — hell goldgelbe, atlasglänzende, platte Nadeln vom Schmp. 105.5—106° — löst sich spielend in Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Alkohol, leicht in kaltem Alkohol, mässig in Aether (1 g in etwa 90 ccm), schwierig in kaltem Ligroin, sehr leicht in heissem und ziemlich leicht — namentlich in frisch gefälltem Zustand — in kaltem Wasser. Chlornatrium wirkt aussalzend. Zum Umkrystallisiren, wozu sich Alkohol, Wasser oder noch besser kochendes Ligroin eignen, verwende man nur geringe Substanzmengen (reagenzglasweise), da andernfalls erhebliche Zersetzung zu befürchten ist. Als einmal unreinere Partien aus siedendem Petroläther umgelöst werden sollten, trat plötzlich (wohl in Folge allzulangen Er-

<sup>1)</sup> Sehr viel grössere Mengen auf einmal zu diazotiren, möchte ich nach den Erfahrungen, die bei einem mit 14 g angestellten Versuch gemacht wurden, nicht empfehlen.

wärmens) innerhalb der Flüssigkeit Verpuffung und Entwickelung mächtiger Dampfwolken ein. Auf alle Fälle ist das oben erwähnte Reinigungsverfahren — Lösen in kalter verdünnter Salzsäure und Wiederabscheidung durch concentrirte Kaliumacetatsolution — am empfehlenswerthesten.

Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Dämpfe, welche tief eingethmet bei vielen Personen Kratzen im Schlund und Hustenreiz erzeugen; die trockne Substanz reizt sehr zum Niesen. Dass sich Indazoltriazolen zum Theil unzersetzt mit Wasserdämpfen verflüchtigt, wurde bereits in der Einleitung erwähnt.

0.1162 g Sbst.: 0.2492 g CO<sub>2</sub>, 0.0321 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.33, H 2.77.

Gef. » 58.48, » 3.06.

Aetherische Jodlösung wird durch das Präparat nicht entfärbt.

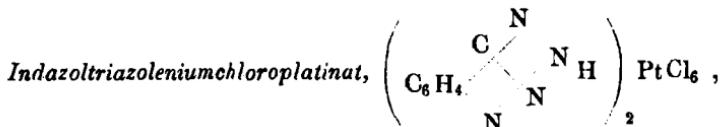
Indazoltriazolen — lichtempfindlich in trockenem Zustand — löst sich in den verdünntesten Mineralsäuren momentan schon in der Kälte auf, um auf Zusatz von Acetaten (weniger zweckmässig Aetzalkalien, welche rasch verändernd einwirken) wieder zu erscheinen. Die tiefgelben Lösungen des reinen Chlorhydrats enthalten, wie ihre Farbe und ihr Verhalten gegen Lakmus zeigen, neben dem Salz auch Triazolen und frei Säure.

Das Hydrochlorid lässt sich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die gekühlte ätherische Lösung des Indazoltriazolens oder aber direct aus Amidoindazol erhalten, wenn man letzteres (2 g) in concentrirter Salzsäure (20 ccm) unterer äusserer Eiskühlung mit der erforderlichen Menge einer starken Nitritlösung diazotirt. Jeder Tropfen der letzteren ruft eine kaum bemerkbare, sofort wieder verschwindende Fällung (jedenfalls des Diazohydroxyds) hervor. Nach Eintragung sämmtlichen Nitrits hat sich die schon Anfangs beginnende Ausscheidung der weisslich-gelben, fast farblosen, atlasglänzenden Nadelchen des Chlorhydrats so vermehrt, dass der Gefässinhalt zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Das Salz wurde nach viertelstündigem Stehen abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und über Kali und Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ausbeute = 1.97 g. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest verwendete man zur Darstellung des  $\beta$ -Naphtolfarbstoffs.

Das Hydrochlorid — in festem Zustand kaum gefärbt — löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf und krystallisiert in Form gelblich-weisser, glänzender Nadeln auf Zusatz concentrirter Salzsäure wieder aus. Es schmilzt bei 201.5° unter Zersetzung (Aufschäumen). Sein Staub reizt zum Husten.

In der Lösung des Indazoltriazolens in (überschüssiger) verdünnter Salzsäure erzeugt Jodwismuth-Jodkalium eine reichliche,

scharlachrothe, Jod-Jodkalium eine grünschwarze, metallisch glänzende (Perjodid?), Phosphorwolframsäure eine voluminöse, weisse, in viel kochendem Wasser lösliche Fällung.

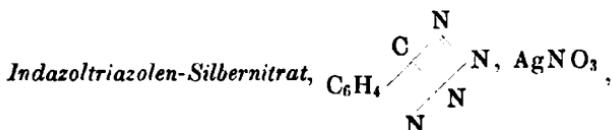


scheidet sich sofort als weissgelber, glänzend krystallinischer Niederschlag aus, wenn man einer Lösung von Indazoltriazolen (0.3 g) in stark verdünnter Salzsäure eine wässrige zehnprozentige Lösung von Chloroplatinusäure (6 ccm) hinzufügt. Ausbeute 0.69 g. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig löslich; ist bei 300° noch ungeschmolzen, aber längst vorher geschwärzt.

Das Salz wurde erst nach wochenlangem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure gewichtsconstant, dürfte also Krystallwasser enthalten. Da es beim Erhitzen verpufft, wurde es zum Zweck der Metallbestimmung nach der von Volhard für explosive Silbersalze empfohlenen Methode<sup>1)</sup> auf dem Wasserbad im Rose'schen Tiegel mit Schwefelammonium eingedampft und dann im Wasserstoffstrom geglüht.

0.2709 g Sbst.: 0.0775 g Pt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 27.92. Gef. Pt 28.6.



fällt als hellgelber Niederschlag im Gewicht von 0.58 g aus, wenn eine wässrige Lösung von 0.3 g Indazoltriazolen mit 0.35 g Silbernitrat versetzt wird. Nach einmaligem Aufkochen ist die Fällung feukrystallinisch und gut filtrirbar. Auch in siedendem Wasser recht schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Krystallisiert aus Wasser in äusserst dünnen, mikroskopischen Nadelchen von ganz schwach gelblicher Farbe. Explodirt, in ein auf 190° angeheiztes Bad getaucht, bei 210—211° mit scharfem Knall; der Explosionspunkt variiert übrigens etwas mit der Art des Erhitzens; auf offenem Platinblech verbrennt die Substanz schnell, aber ohne Detonation.

0.2033 g Sbst.: 0.2001 g  $\text{CO}_2$ , 0.0252 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.1940 g Sbst.: 0.0671 g Ag.

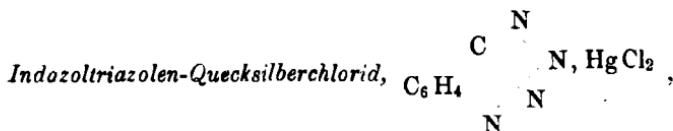
$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{AgNO}_3$ . Ber. C 26.75, H 1.27, Ag 34.39.

Gef. » 26.84, » 1.38, » 34.58.

Die Metallbestimmung wurde wiederum nach der Volhard'schen Methode ausgeführt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 19.

Bei Anwesenheit verdünnter Salpetersäure ist die Fällung der Silberverbindung noch reichlicher und direct gut filtrirbar. Aus 0.3 g wurden 0.64 g erhalten.

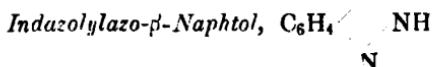
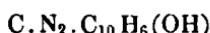


erscheint in schwach gelblichen, feinen, mikroskopischen Nadeln, wenn man den vorhergehenden Versuch wiederholt unter Ersatz des Silbernitrats durch 0.56 g Sublimat. Ausbeute 0.8 g. In kochendem Wasser schwer, in kaltem äusserst wenig löslich. Schmilzt — in ein 160° heißes Bad gesenkt — bei 170—171° unter starker Zersetzung; auch hier ist die Geschwindigkeit des Erhitzen von bemerkbarem Einfluss.

0.3162 g Sbst.: 0.2150 g AgCl und 0.1777 g HgS.

0.4178 g Sbst.: 0.2727 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{HgCl}_2$ . Ber. Cl 17.11, Hg 48.19.  
Gef. » 16.82, 16.15, » 48.45.



Indazoltriazolen kuppelt mit aromatischen Basen und mit Phenolen unter allen nur möglichen Versuchsbedingungen — zuweilen, wie in der Einleitung erwähnt wurde, mit fast explosionsartiger Heftigkeit. Der in der Ueberschrift bezeichnete Farbstoff entsteht in berechneter Menge und im Zustand tadelloser Reinheit, wenn man 0.5 g Indazoltriazolen und 0.5 g  $\beta$ -Naphtol — jedes in 4 bis 5 ccm Alkohol gelöst — mit einander mischt; die sich sofort dunkel orangeroth färbende Lösung beginnt nach wenigen Minuten das Reactionsproduct abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen ist der Gefässinhalt in ein steifes Krystallmagma verwandelt. Der abgesaugte Farbstoff, welcher ohne Weiteres zur Analyse verwendet werden kann, wiegt 0.95 g. Der Fehlbetrag von 0.05 g ist der Mutterlauge zu entnehmen.

0.1695 g Sbst.: 30.42 ccm N (19°, 725 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ . Ber. N 19.44. Gef. N 19.61<sup>1)</sup>.

Indazolylazo- $\beta$ -naphtol krystallisiert in leuchtend rothen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, deren durchschnittlich bei 250° liegender Schmelzpunkt stark von der Erhitzungsart abhängig ist; man kann ihn mehrere Grade tiefer, aber auch erheblich höher — bis zu 257° hinauf — finden. Der Schmelzprocess findet unter völliger Zersetzung der Substanz statt.

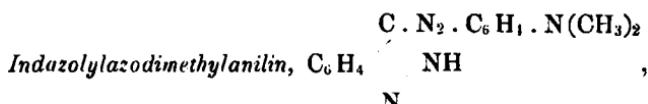
<sup>1)</sup> Vollständige Analyse in Ann. d. Chem. 305, 354.

Der Farbstoff löst sich in Aethylalkohol, noch mehr in Amylalkohol und in Xylol bei der Siedetemperatur — wenn auch nicht gerade leicht — auf und krystallisiert beim Erkalten zum weitaus grössten Theil wieder aus. Concentrirt Schwefelsäure nimmt ihn mit sehr intensiver, blauvioletter Farbe auf, welche auf Zusatz einiger Salpeterkrystallchen zunächst in Fuchsinsrot, dann in Himbeerrot umschlägt. Kaliumbichromat bewirkt ein Abbllassen des Blauviolets zu Hellgelb.

Indazolylazonaphthol ist stärker sauer, als man von einem  $\beta$ -Naphtolfarbstoff erwarten sollte; es löst sich in 6—7-procentiger Natronlauge, wenn dieselbe in genügendem Ueberschuss angewendet wird, vollständig mit dunkelrother Farbe auf; das Natriumsalz lässt sich durch Kochsalz in Form violet-rothbrauner Flocken abscheiden; durch Wasser wird es hydrolytisch zerlegt.

Die Löslichkeit des Farbstoffs in wässrigen Aetzlaugen, durch welche er sich von den gewöhnlichen  $\beta$ -Naphtolfarbstoffen erheblich unterscheidet, ist zu berücksichtigen, wenn man ihn — was leicht ausführbar ist — durch Eingießen einer diazotirten Amidoindazollösung in alkalisches  $\beta$ -Naphtol herstellt; die Fällung ist in diesem Falle wegen des beigemengten Farbsalzes dunkel, grün schimmernd und violetstichig; durch Zusatz von Säuren oder von viel Wasser nimmt sie die heller rothe Farbe des freien Farbstoffs an.

Ich habe die Eigenschaften dieses Körpers ausführlich geschildert mit Rücksicht auf den Umstand, dass er sich durch Erhitzen mit gewissen Solventien in eine heller gefärbte Substanz umwandeln lässt, welche chemisch und physikalisch wesentlich anderes Verhalten zeigt. Ich gehe auf die hier nur angedeutete Erscheinung in der nachfolgenden Mittheilung näher ein.



ist das quantitativ und sofort analysenrein erzeugte Combinationsprodukt von Indazoltriazolen (0.5 g) und Dimethylanilin (0.46 g). Die alkoholische Lösung beider setzt den Farbstoff beim Stehen in Form dunkelgelber, diamantglänzender, prächtig violett leuchtender Nadeln ab, welche, nach etwa zwölfstündigem Stehen abgesaugt, 0.84 g wiegen und ohne Weiteres zur Analyse benutzt werden können; die fehlenden 0.12 g findet man in der Mutterlauge.

0.1665 g Sbst.: 0.4126 g CO<sub>2</sub>, 0.0838 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 67.92, H 5.67.

Gef. » 67.58, » 5.59.

Alkohol löst bei Siedetemperatur schwer, noch sehr viel schwerer in der Kälte; kochender Amylalkohol leicht, kalter sehr viel schwerer; siedendes Xylo ziemlich leicht, kaltes sehr schwer. Aus allen diesen Solventien krystallisiert der Farbstoff in prachtvollen, hell orangegelben Nadeln, welche — in ein 200° heißes Bad getaucht — bei 256—257° schmelzen und von englischer Schwefelsäure mit brandrother, auf Zusatz von festem Bicbromat erst dunkel (violettrot), dann missfarbig grünbraun werdender Farbe aufgenommen werden.

Heisse, doppelt normale Salzsäure löst den Farbstoff mit intensiv violetter Farbe vollständig auf und setzt das Hydrochlorid beim Erkalten in dunkel stahlblauen, fast schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln ab, welche durch säurefreies Wasser hydrolytisch zerlegt werden.

#### *Indazoltriazolen und Kalilauge.*

Eine Lösung von 0.5 g Indazoltriazolen in 40 ccm Wasser färbt sich auf Zusatz von 12 ccm doppelnormaler Lauge bald tiefer und scheidet beim Stehen chamoisgelbe, metallisch schimmernde, anscheinend amorphe Flocken ab, welche sich so schnell vermehren, dass die Flüssigkeit nach drei- bis vier-stündigem Stehen zu einem Magma erstarrt. Sie wurde mit 40 g Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat kuppelte noch intensiv mit  $\alpha$ -Naphtol. Der Niederschlag wurde sehr gründlich ausgewaschen (nachdem das Waschwasser bereits neutral reagirte, noch mit mehr als einem Liter Wasser), über Schwefelsäure und Aetzkali so gut wie möglich<sup>1)</sup> im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht und dann analysirt. In Anbetracht der unverbürgten Reinheit des Materials — es liess sich auf keine Weise krystallisiert erhalten — haben die Analysenzahlen nur den Werth ungefährer Orientirung:

0.1144 g Sbst.: 0.0253 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0.1142 g Sbst.: 32.7 ccm N (15.5°, 726 mm).

K 9.91, N 31.89 pCt.

Kocht man die Substanz kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so geht sie bis auf ganz geringe Mengen rothbrauner Flocken mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz von Kaliumacetat scheidet sich reines Indazoltriazolen in wohlkrystallisirter Form aus.

#### *Indazoltriazolen und kochendes Wasser.*

Eine Lösung von 3 g des ersten in warmem Wasser wurde von geringen Mengen brauner Zersetzungspoducte filtrirt und nach Verdünnung auf etwa 200 ccm 12 Stunden im Sieden erhalten; nach dieser Zeit war die Kuppelungsfähigkeit erloschen. nach 6 Stunden war sie

---

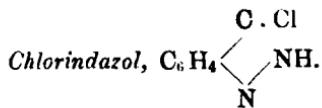
<sup>1)</sup> Die Substanz nahm längere Zeit beständig an Gewicht ab, wurde schliesslich annähernd constant, um dann wieder ein klein wenig zuzunehmen.

noch sehr stark. Die anfänglich klare, gelbe Flüssigkeit trübe sich sehr bald und schied einen sich rasch vermehrenden, zum Schluss reichlichen, amorphen, braunen, äusserst feinkörnigen und daher kaum filtrabaren Niederschlag ab (1.6—1.8 g), welcher trotz wiederholter Versuche nicht in krystallinische Form zu bringen war. Neben ihm fand sich Indazol vor (0.02 g), das durch Dampfdestillation abgeschieden und durch mehrmalige Krystallisation aus siedendem Ligroin (Thierkohle) gereinigt wurde. Es wurde durch den Schmelzpunkt, sowie alle übrigen, charakteristischen Kennzeichen genau identifiziert.

Siedende, einfach normale Schwefelsäure (25 ccm) wirkt auf Indazol-triazolen (1 g) ähnlich ein wie reines Wasser; die Kuppelungsfähigkeit war unter diesen Umständen noch nach 15 Stunden deutlich constatirbar und erst nach 20 Stunden ganz erloschen. Neben dem amorphen, braunen Hauptproduct (0.81 g) fand sich auch hier eine mit Dampf flüchtige, aus Ligroin oder Wasser in weissen Nadeln krystallisirende Substanz vor — indess in so minimaler Menge, dass ihre Identität mit Indazol nicht mit voller Sicherheit feststellbar war.

Zwanzigprozentige Schwefelsäure wirkte nicht anders als normale.

Indazoltriazolen und Salzsäure.



Die schwach gelbe Lösung von (0.2 g) Indazoltriazolen in (20 ccm) concentrirter Salzsäure zersetzt sich auch bei lebhaftem Sieden nur sehr langsam; nach vierstündigem Kochen liess sich noch unverändertes Ausgangsmaterial mittels alkalischer  $\alpha$ -Naphtolösung nachweisen; erst nach 6 Stunden blieb die Reaction aus. Aus der nach dieser Zeit durch Glaswolle von wenig Harz abfiltrirten Flüssigkeit kry-  
stallisierten beim Erkalten geringe Mengen Chlorindazol, welche sich durch Verdünnen mit Wasser reichlich vermehrten. Rohproduct 0.14 g vom Schmp. 143.5°, der sich durch einmalige Krystallisation aus siedendem Ligroin auf die constant bleibende Höhe von 148—148.5° bringen liess. Mehrere Centimeter lange, weisse, seideglänzende, mit Dampf flüchtige, verfilzte Nadeln, sowohl in concentrirten Mineralsäuren als in Aetzlauge unter Salzbildung löslich. Analyse und Eigenschaften dieser Verbindung sind aus der mehrfach citirten Abhandlung in Liebig's Annalen zu entuehmen.

Die gleichartige Zersetzung der concentrirt salzsäuren Lösung des Indazoltriazolens lässt sich schon in der Kälte herbeiführen, wenn man ihr Kuprochlorid oder Kupferpulver hinzufügt. Beide bewirken sofortige, lebhafte Stickstoffentwickelung. Nach Beendigung derselben wurde durch die mit Wasser verdünnte und mit Soda abgestumpfte

Flüssigkeit ein Dampfstrom gesendet, welcher das Iz-Chlorindazol mit sich führte. Nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin war es rein.

Auch verdünnte Salzsäure (20 ccm einfache normale) verwandelt Indazoltriazolen (1 g) bei lange andauerndem Kochen in Chlorindazol; wie die Naphtolreaction zeigte, war ersteres erst nach 7 — 8-stündigem Sieden völlig zerstört; ausser einem ferrihydroxydartigen Schlamm entstehen in diesem Falle reichliche Harzmengen. In den allerletzten wässrigen Mutterlaugen des Chlorindazols fand sich eine durch Aether extrahirbare und in heissem Wasser leicht lösliche Substanz, welche durch Eisenchlorid intensiv violetroth gefärbt wird. Ob hier ein Phenol der Indazolreihe vorliegt, konnte bei den winzigen Substanzmengen nicht festgestellt werden.

*Indazoltriazolen und Jodwasserstoff.*

C. J

*Jodindazol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH.*

N

0.5 g Indazoltriazolen wurden in stark verdünnter Salzsäure gelöst und die klare (eventuell filtrirte) Flüssigkeit mit 0.7 g Jodkalium versetzt. Der sich alsbald ausscheidende gelbe Niederschlag des Jodids verwandelt sich ziemlich rasch unter Gasentwicklung in eine schnell dunkler werdende, harzige Masse. Nachdem die Flüssigkeit zur Bindung freien Jods mit etwas schwefliger Säure versetzt und zwei Tage sich selbst überlassen war, wurde sie (nach Hinzufügung von mehr Wasser) kurze Zeit unter Rückfluss gekocht und siedend vom Harz filtrirt, welches überdies noch bis zur Erschöpfung mit kochendem Wasser extrahirt wurde. Die lichtgelben Filtrate schieden beim Erkalten hell grünlich-gelbe, feine Kryställchen ab (Schmp. circa 115°) neben rein weissen, auf der Oberfläche schwimmenden Nadeln (Schmp. 138.5°); letztere sind fast reines, erstere stark verunreinigtes Jodindazol. Die wässrige Lösung zeigte den für Iz-Halogenindazole charakteristischen, phenolartigen Geruch.

Die Reinigung erfolgt zweckmäßig durch siedendes Ligroin; unter Hinterlassung nicht ganz unbeträchtlicher Mengen einer hellgelben (wegen Substanzmangel nicht untersuchten) Substanz geht das Jodindazol in Lösung, um sich beim Abkühlen in schönen, glänzenden, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallrosetten wieder abzuscheiden; sollten dieselben noch schwach gefärbt sein, so ist die Behandlung mit Ligroin zu wiederholen.

Jodindazol schmilzt bei 139—140°, ist in kaltem Wasser außerordentlich wenig, in siedendem ziemlich schwer, in kochendem Ligroin mäßig leicht, in kaltem schwer und in Aether oder Alkohol leicht

löslich. Natronlauge, in hinreichender Menge angewendet, löst Jodindazol auf, um es auf Zusatz von Säuren wieder abzuscheiden. Auch rauchende Salzsäure nimmt es auf; Wasser zerlegt das Chlorhydrat.

Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich Jodindazol sublimiren.

0.0767 g Sbst.: 8.05 ccm N (15.5°, 728 mm).

0.0967 g Sbst.: 0.0914 g AgJ.

$C_7H_5N_2J$ . Ber. N 11.47, J 52.05.

Gef. • 11.73, • 51.28.

#### *Indazoltriazolen und Bromwasserstoff.*

Die Menge der Säure, welche stets in Form des constant siedenden, käuflichen Präparates verwendet wurde, ist auf die Gesamtmenge der Einwirkungsprodukte ohne wesentlichen Einfluss; so wurden aus 5 g Triazolen und 200 ccm Bromwasserstoffsäure erhalten 6.74 g, aus 300 ccm — 6.74 g und aus 650 ccm — 6.3 g. Im Folgenden beschreibe ich nur einen, unter Anwendung von 200 ccm ausgeführten Versuch.

Beim Vermischen dieser Quantität mit 5 g Indazoltriazolen scheidet sich zunächst das hübsch krystallisierte Hydrobromid der Base aus, welches bei vorsichtigem Anwärmen allmählich in Lösung geht. Nach vor Erreichung des Siedepunktes beginnt die bald lebhafte werdende und lange andauernde Stickstoffentwickelung; im Kühler condensieren sich Bromtröpfchen. Nach etwa  $2\frac{1}{4}$ -stündigem Sieden ist die Einwirkung beendigt, wie das Ausbleiben der Kuppelungerscheinung bei Zusatz von  $\alpha$ -Naphtolat zeigt; bei dieser Prüfung tritt eine blauviolette Färbung auf, welche, ohne Beziehung zum Naphtol, nur durch das dabei verwendete Aetzalkali verursacht wird (s. unten).

Die Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt; dabei fallen thonerde-ähnliche Flocken aus, welche bei 100° getrocknet 2.53 g wiegen (A).

Das Filtrat setzt, mit gepulverter Soda übersättigt, eine anfangs harzige, an den Wandungen haftende Fällung, dann grauweisse Flocken ab; beide werden filtrirt (B). Gewicht 3.36 g. Dem Filtrat lassen sich durch öftere (etwa 6-malige) Aetherextraction 0.5 g einer kry stallinischen Substanz (E) entziehen.

Die hinterbleibende wässrige Schicht giebt nach dem Uebersäuern an Aether (bei 8—9-maligem Ausziehen) 0.35 g eines krystallisirenden Körpers (S) ab. Gesamtausbeute demnach 6.74 g.

#### *Dibromindazol und Pentabromdiindazol.*

A lässt sich in diese beiden Körper zerlegen, am zweckmäßigsten mittels verdünnter (1.5-normaler) Natronlauge; man extrahirt damit drei Mal in der Wärme und filtrirt jedesmal nach dem Erkalten; der bromärmere Bestandtheil findet sich auf dem Filter, der andere in

der Lauge. Der gleiche Effect — wenn auch weniger bequem — wird durch fractionirtes Auskochen von A mit Ligroin erzielt; der erste Extract (circa 100 ccm) enthält fast nur das Diindazolderivat.

Dibromindazol wird, um die letzten Beimengungen des Begleiters zu entfernen, mit etwas Ligroin ausgekocht und dann des öfteren aus siedendem Toluol umkrystallisiert, welches die gelöste Substanz beim Abkühlen fast vollständig wieder absetzt. Haarfeine, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 243.5°, beim Erhitzen fast unzersetzt in feinen, glänzenden Nadeln sublimirend; in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kochender, verdünnter Aetzlauge dagegen leicht löslich; aus letzterer krystallisiert es beim Abkühlen reichlich wieder aus. Löslichkeit:

Wasser: kochend — ziemlich schwer, kalt — äusserst wenig. Alkohol: kalt — leicht, heiss — sehr leicht. Ligroin: kalt — fast garnicht, heiss — schwer. Aether: kalt — ziemlich leicht. Chloroform: kalt — ziemlich schwierig, heiss — mässig. Rauchende Salzsäure: ziemlich schwierig. Wasser fällt wieder aus. Nitrit färbt die salzaure Lösung gelb.

0.1969 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0290 g H<sub>2</sub>O.

0.2771 g Sbst.: 0.3780 g Ag Br.

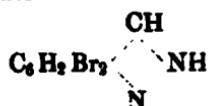
0.1615 g Sbst.: 15.65 ccm N (19°, 710.5 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 30.43, H 1.45, N 10.14, Br 57.97.  
Gef. » 30.78, » 1.63, » 10.37, » 58.02.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die Iz-Halogen-C. Hal-

indazole C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH sich in verdünnten kalten Aetzlaugen auflösen  
N

(s. oben), das vorliegende Dibromindazol aber nicht, kommt man zu dem Schluss, dass die Bromatome des letzteren sich im Benzolkern befinden, wie es die Formel



zum Ausdruck bringt.

E. Fischer und Tafel<sup>1)</sup> haben ein Dibromindazol vom Schmp. 239—240° beschrieben, welchem sie zwar vermutungsweise die Formel C.Br

C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br—NH beilegen, welches sich aber dennoch mit dem oben  
N

beschriebenen vom Schmp. 243.5° identisch erwies. (Direchter Vergleich mit einem von Hrn. Tafel gütigst übersandten Präparat, das,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 312.

einmal aus Ligroin umkristallisiert, wie das meinige bei 243.5° schmolz; ebenso verhielt sich die Mischung beider.)

Pentabromdiindazol fällt beim Ansäuern der vom Dibromindazol filtrirten Lauge aus. Nochmals in einfachnormalem Aetznatron gelöst, von ganz wenig Flocken filtrirt, durch Säure wieder abgeschieden, dann 6 Mal aus kochendem Ligroin umkristallisiert — war es trotz des anscheinend constanten Schmelzpunktes von 197—198° noch nicht ganz rein, denn derselbe erhöhte sich bei weiterer Krystallisation aus Alkohol noch um 3°, um nun erst auch bei nochmaligem Umlösen aus heissem Ligroin unverändert zu bleiben. Im Wiederholungsfalle würde man besser thun, von vornherein Alkohol als Krystallisiermittel anzuwenden. Durch die vielen Reinigungsprocesse war die Substanzmenge so zusammengeschrumpft, dass man gerade eine vollständige Analyse ausführen konnte.

0.1290 g Sbst.: 0.1273 g CO<sub>2</sub>, 0.0180 g H<sub>2</sub>O.

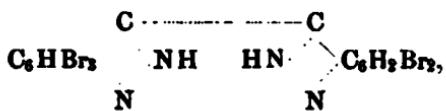
0.1255 g Sbst.: 0.1910 g Ag Br.

0.1105 g Sbst.: 9.55 ccm N (19.5°, 723.5 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 26.71, H 0.80, Br 63.60, N 8.90.

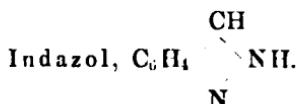
Gef. » 26.91, » 1.55, » 64.70, • 9.41.

Obwohl die Analysenzahlen an Schärfe zu wünschen übrig lassen, glaube ich — zumal bei Berücksichtigung ihrer Entstehungsbedingungen — die Substanz mit Bestimmtheit als fünffach gebromtes Diindazol,



ansprechen zu dürfen; die Vertheilung der Halogenatome in dieser Formel ist ganz willkürlich, da Substanzmangel es nicht zuließ, experimentelle Anhaltspunkte für diese Frage aufzusuchen.

Das Pentabromdiindazol krystallisiert aus Alkohol, der es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte ziemlich leicht aufnimmt, in farblosen, seideglänzenden, pilzartig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 200—200.5°, ist in heissem Ligroin mässig, in kaltem sehr schwer, leicht in verdünnter Natronlauge und nicht in verdünnter Salzsäure (wenigstens nicht mehr, als in Wasser) löslich.



B (s. oben) wurde mit einem Ueberschuss an kochender, halbnormaler Salzsäure aufgekocht und heiß filtrirt. Der harzige, bald fest werdende Filterrückstand heißer H. Das Filtrat setzt beim Erkalten zunächst etwas bald erstarrendes Oel, dann allmählich weisse

Flocken ab (C). Aus der von C getrennten Flüssigkeit fällt durch Pottasche ein fast weißer, kristallinischer Niederschlag (2 g) D aus, welcher mit dem bereits erwähnten E im Wesentlichen identisch ist und daher mit ihm vereinigt wird. Vor der Vereinigung reinige man E durch Aufnahme in verdünnter Salzsäure (es ist darin fast ganz löslich) und Wiederabscheidung durch Kaliumcarbonat.

D und E sind Indazol; es kristallisiert beim Erkalten der kochenden, mit wenig Kalilauge versetzten Lösung in weißen seideglänzenden Büscheln<sup>1)</sup> aus, welche, nochmals aus Wasser und dann aus Ligroin umgelöst. rein sind und durch Schmelzpunkt und alle sonstigen charakteristischen Eigenschaften identifiziert wurden. (Direkter Vergleich mit einem Typ.)

0.1473 g Sbst.: 0.3801 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

0.0993 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 721 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.18, H 5.08, N 23.71.

Gef. » 70.37, » 5.20, » 23.66.

CH

Bz - Bromindazol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br NH.

N

Die Substanz C (s. oben unter Indazol) liess sich durch Wasserdampf in eine leicht mit diesem flüchtige C<sub>1</sub>, und eine viel schwieriger flüchtige R zerlegen.

C<sub>1</sub>, in weißen voluminösen Flocken übergehend, kristallisierte aus erkaltetem Wasser oder Ligroin in weißen, wärzchenartig gruppierten Nadelchen. In beiden Medien in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Ich kann weder für die Constanze des Schmelzpunktes. noch für die Homogenität des nur in sehr, sehr geringer Menge vorliegenden Körpers einstehen. Er löst sich spielend in verdünnter Natronlauge oder Salzsäure; letztere Lösung scheidet auf Nitritzusatz prächtige weissgelbe Krystallflocken (eines Nitrosamins?) aus; die heiße wässrige Lösung zeigt den für Jz-Halogenindazole charakteristischen (schwachen) Phenolgeruch. C<sub>1</sub> löst sich in kaltem Benzol leicht, in Chloroform und Essigester sehr leicht, in Aceton spielend, in kaltem Ligroin schwer auf.

Der nach Entfernung von C<sub>1</sub> hinterbleibende Dampfdestillationsrückstand R setzte beim Erkalten ziemlich reichlich feine, weiße, wollige Nadeln ab, welche, nochmals aus heißem Wasser und Ligroin umkrystallisiert, constant bei 124—125° schmolzen. Glänzende Rosetten, in kaltem Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in Chloroform

<sup>1)</sup> Das Filzt ist himmelblau gefärbt und setzt beim Stehen violetrothe Flocken ab. Diese Beimengung ist im Wesentlichen in E enthalten und mit der oben erwähnten identisch.

leicht, in Aceton spielend, in Ligroin oder Wasser in der Hitze mässig, in der Kälte sehr schwer löslich.

Die zur Verfügung stehende Analysensubstanz war so minimal, dass man sich mit Näherungswerten begnügen musste:

0.0638 g Sbst.: 8.9 ccm N (16.5°, 720 mm).

0.0704 g Sbst.: 0.1076 g CO<sub>2</sub>, 0.0178 g H<sub>2</sub>O.

0.1210 g Sbst.: 0.1174 g Ag Br.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrN<sub>2</sub>. Ber. C 42.46, H 2.54, Br 40.61, N 14.22.

Gef. » 41.68, » 2.81, » 41.23, » 15.31.

Das Bromindazol enthält das Halogenatom im Benzolkern, denn es löst sich in (stark verdünnter) Aetzlauge in der Kälte nicht merkbar auf, wohl aber — wenn auch schwierig — in 1.5-fach normaler Salzsäure. Es erinnert in seinem ganzen Charakter durchaus an das Indazol selbst, auch darin, dass die mineralsaure Lösung auf Zusatz von Nitrit ein prächtig krystallinisches, citronengelbes Nitrosamin abscheidet, welches sich anfangs wieder löst und erst nach theilweiser Abstumpfung der Säure nicht mehr verschwindet. Wie Indazol, so ist auch dieses Bromderivat mit Wasserdampf ziemlich langsam flüchtig und wie Indazol sublimirt es bereits auf dem Wasserbad.

Soweit man aus der Beschreibung des von E. Fischer und Tafel aus Bromindazolcarbonsäure dargestellten Bromindazols<sup>1)</sup> ersehen kann, ist dieses mit dem von mir aus Indazoltriazenen erhaltenen identisch.

Ein Theil des letzteren wurde übrigens ferner noch aus dem oben als H (s. unter Indazol) bezeichneten Antheil gewonnen. Die aus diesem resultirenden Dampfdestillate (1.5—2 L) wurden von H abfiltrirt und mit Sublimat ausgefällt. Der mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension entquecksilberte Niederschlag wurde von dem noch darin enthaltenen H durch Krystallisation aus normaler Kalilauge getrennt und erwies sich dann als reines Bromindazol (Schmp. 124—125°).

Aus H eine sicher reine Substanz zu isoliren, war bei den geringen Mengen nicht möglich. Das harzige Rohproduct gibt an einen hindurchgesendeten Dampfstrom weisse Krystallflocken ab, welche aus erkaltetem Wasser oder Ligroin in verfilzten, weissen Nadelchen vom Schmp. 130—131° krystallisiren. Löst man dieselben wiederholt in kalter, verdünnter Kalilauge (ein Theil bleibt ungelöst), fällt sie jedesmal wieder mit Säure aus und krystallisiert sie dann sehr oft aus siedendem Wasser um, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf 144°. Ich wage indess nicht zu behaupten, dass dieser dem ganz reinen Präparat eigenthümlich ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 311.

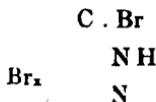
Chloroform, Benzol, Eisessig lösen leicht, Aceton spielend, heisses Wasser mässig, kaltes sehr schwer, kalte verdünnte Aetzlaugen ziemlich leicht, verdünnte Mineralsäuren nicht merkbar. Diese Eigenschaften und der schwache, phenolartige Geruch, welcher beim Erhitzen mit Wasser bemerkbar wird, lassen vermuthen, dass es sich



um ein Iz-Bromindazol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \text{ NH}$ , handelt.



Endlich noch einige Worte über den in zwei Bestandtheile  $S_1$  und  $S_2$  zerlegbaren Körper  $S$  (s. oben);  $S_1$  wurde in analysesreinem Zustand isolirt, aber in so geringer Menge, dass seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Seine stark sauren Eigenschaften legen es nahe, ihn als ein im Benzolkern mehrfach und zugleich im Azolring bromirtes Indazolderivat,



anzusprechen.

Er zeichnet sich vor sämmtlichen seiner Begleiter durch die Löslichkeit in allen alkalischen Agentien — einschliesslich Soda und Ammoniak — aus. Durch fractionirtes Auskochen mit Wasser, in welchem das Rohproduct  $S$  auch bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich ist ( $S_1$  findet sich in den ersten Auszügen), dann durch oft wiederholtes Umkristallisiren aus warmem Benzol, von dem es mässig leicht aufgenommen wird, gelang es endlich, ein analysesreines Präparat vom constanten Schmelzpunkt<sup>1)</sup>  $213^\circ$  herzustellen, leider nur 5—6 Centigramm. Seideglänzende, bromhaltige, farblose Nadelchen, deren wässrige Lösung Lakmus röthet und mit Sublimat eine auch bei Siedehitze schwer lösliche, krystallinische Fällung gibt.

Aus den späteren Wasserextracten des Rohproducts  $S$  wurde der zweite, bei etwa  $232^\circ$  schmelzende Körper  $S_2$ , in minimaler Menge herausgeholt.

#### *Indazoltriazolenhydrochlorid und Alkohol.*



0.72 g des salzauren Salzes wurden mit 10 ccm Alkohol erwärmt; sie gehen unter lebhafter, auch nach Entfernung der Flamme

<sup>1)</sup> Es schmilzt unter beginnender Zersetzung (Gasentwickelung); beim Erkalten an der Wandung strahlige Krystalle.

andauernder Stickstoffentwickelung in Lösung; die gelbe Farbe schlägt anfangs in Braunerth um, verblasst aber im Verlauf der Reaction bald zu hellem Weingelb; die heisse Flüssigkeit riecht intensiv nach Acetaldehyd und zugleich schwach aromatisch (Anisol?). Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dickes Oel, welches auf vorsichtigen Zusatz von Wasser erst etwas Harz, dann gelblich-weiße Krystalle abschied, die sich durch Ausäthern des mit Soda abgestumpften Filtrats vermehrten liessen. Durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, erwies sich das Reactionsproduct (0.38 g) als Indazol mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.



4.5 g Dimethyl-Iz-Amidoindazol, welches aus Diazomesidin nach der in der mehrfach erwähnten Annalen-Abhandlung mitgetheilten Vorschrift zu erhalten ist, werden in 45 ccm doppelt normaler + 9 ccm concentrirter Salzsäure + 65 ccm Wasser gelöst und unter äusserer Eiskühlung mit 21 ccm 10-procentiger Natriumnitrit-Lösung (theor.: 19.4) diazotirt. Das zunächst sich ausscheidende Dimethylindazoldi-



azohydroxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}\text{H}$  löst sich bei flüssigem Rühren in



dem Maasse, wie die Zimmertemperatur erreicht wird, vollständig auf. Versetzt man die von einigen unwägbaren Flocken abfiltrirte, klare, gelbe Lösung mit concentrirter Kaliumacetatsolution (33 g Salz enthaltend), so tritt zu allererst eine milchige Trübung ein, welche sich aber im Verlauf weniger Minuten in einen steifen, glänzend gelben Krystallbrei verwandelt. Nach 10 Minuten langem Stehen saugt man ab und trocknet den mit kaltem Wasser gewaschenen Filterinhalt (4.43 g) auf Thon. Den in Lösung verbliebenen Antheil sammelt man durch mehrmalige Aetherextraction; auch hier lasse man die letzten Aetherreste freiwillig bei Lichtabschluss verdunsten. Gesammtausbeute 4.7 g statt der berechneten 4.8. Zur Reinigung wird das Präparat in ganz kleinen Portionen aus siedendem Ligroin umkrystallisiert<sup>1)</sup>.

Dimethylindazoltriazolen bildet lange, seideglänzende, lichtempfindliche Nadeln von goldgelber Farbe, welche bei 80—81° schmelzen,

<sup>1)</sup> Wobei geringe Zersetzung (Bildung von in Ligroin unlöslichem Harz und Gasentwicklung) nicht zu vermeiden ist. Auch hier dürfte sich Auflösen in Salzsäure und Wiederausfällung durch Kaliumacetat mehr empfehlen (s. oben).

mit Wasserdampf theilweise unzersetzt<sup>1)</sup>) flüchtig sind und sich bei höherer Temperatur — etwa von 120° an — unter Gasentwickelung zersetzen. Schnell erhitzt, verpuffen sie schwach. In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sind sie sehr leicht, in Essigester leicht, in heissem Ligroin ziemlich, in kaltem schwer löslich; kochendes Wasser nimmt sie sehr reichlich auf und setzt sie beim Erkalten grösstentheils unverändert wieder ab.

Die Substanz zeigt wie das Homologe einen eigenthümlichen (nicht von Jedermann gleich gut wahrnehmbaren) Geruch und erregt Kratzen im Schlund; ihr Staub reizt zum Niesen.

Aetherische Jodlösung wird durch Dimethylindazoltriazolen nicht entfärbt.

0.1519 g Sbst.: 0.3484 g CO<sub>2</sub>, 0.0365 g H<sub>2</sub>O.

0.0856 g Sbst.: 26.2 ccm N (15.5°, 702 mm).

0.0857 g Sbst.: 26.1 ccm N (15°, 706 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. C 62.79, H 4.65, N 32.56.

» 62.55, » 4.16, » 32.96, 33.04.

Dimethylindazoltriazolen löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. In dieser Lösung erzeugt:

Jodwismuth-Jodkalium: einen voluminösen, orangerothen, grünschimmernden Niederschlag,

Jod-Jodkalium: grünschwarze Flocken,

Phosphorwolframsäure: dicke, grünlich-hellgelbe Fällung.

Platinchlorid: je nach der Concentration mehr oder minder bald erfolgende körnige Ausscheidung, aus glänzenden, kleinen Nadelchen bestehend.

Silbernitrat bewirkt in der wässrigen Lösung einen in kaltem Wasser äusserst wenig und auch in kochendem ziemlich schwer löslichen, gelblichen Niederschlag (wahrscheinlich C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> · AgNO<sub>3</sub> s. oben), Sublimat eine ähnlich aussehende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Fällung, welche sich beim Erwärmen zusammenballt und in seideglänzenden, gruppenweis angeordneten Nadelchen krystallisiert.

Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Aetzalkalien bei längerem Stehen dunkle, violetschwarze, metallisch grün schimmernde Flocken in reichlicher Menge ab, welche vermutlich dem oben erwähnten Indazoltriazolenderivat analog sind. Durch schnelles Lösen in warmer Salzsäure und darauffolgenden Zusatz von Kaliumcarbonat lassen sie sich in Dimethylindazoltriazolen zurückverwandeln.

---

<sup>1)</sup> Kochendes Wasser zersetzt nur allmählich, daher die Substanz nach etwa 5 Min. zum weitaus grössten Theil in glänzenden Nadelbüscheln rein auskrystallisierte. Die Abscheidung findet immer erst nach einigem Stehen statt.

Letzteres lässt sich übrigens auch aus dem freien Diazohydroxyd  
 $\text{C} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$

$(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_2$       NH darstellen; man braucht dieses nur (am besten  
 N

in frisch gefälltem Zustand) durch kurzes, einige Minuten dauerndes Schütteln mit mässig verdünnter Mineralsäure in Lösung zu bringen und die von wenigen Flocken filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Kalium zu versetzen; das Triazolen fällt dann schön krystallisiert aus.

$\text{C} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$

*Dimethylindazolylazo- $\beta$ -Naphtol*,  $(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_2$       NH  
 N

Dimethylindazoltriazolen kuppelt mit Phenolen und aromatischen Basen unter den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen. Der  $\beta$ -Naphtolfarbstoff fiel (0.46 g) in dicken, braunen, grünschimmernden Flocken aus, als 0.29 g des in Alkohol gelösten Diazokörpers zu einer alkalischen Lösung von 0.24 g Naphtol gefügt wurden. Durch Kry stallisation aus siedendem Alkohol und dann aus Xylol — beide lösen selbst kochend ziemlich schwer — ist er leicht zu reinigen.

Sehr viel zweckmässiger stellt man ihn ohne Anwendung von Lauge — einfach durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Componenten — dar; zur Vervollständigung der Reaction erwärme man die Flüssigkeit, welche sich sehr bald mit den Farbstoffkristallen erfüllt, noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbad. Das Product entsteht in theoretisch berechneter Menge und bedarf nicht des Umkrystallisirens, denn es ist unmittelbar analysenrein.

Kleine rothbraune Nadeln mit metallisch goldgrünem Oberflächen schimmer, welche, in ein  $180^{\circ}$  heisses Bad getaucht, bei  $266-267^{\circ}$ , langsam erhitzt bis zu  $6^{\circ}$  niedriger (unter Zersetzung) schmelzen. Löslich in englischer Schwefelsäure mit indigoblauer, durch einen Tropfen Wasser in Gelbroth, durch ein Salpeterkristallchen in Fuchsinroth umschlagender Farbe. Die vollständige Analyse des Farbstoffs findet sich in der mehrfach erwähnten Annalen-Abhandlung (pag. 331.)



0.2 g Monomethylamidoindazol, aus diazotirtem, asymmetrischem Xyldin nach den Angaben in Liebig's Annalen<sup>1)</sup> erhältlich, wurden in 2.2 ccm doppelt normaler + 0.5 ccm concentrirter Salzsäure + 3.5 ccm Wasser gelöst und unter äusserer Eiskühlung mit 1.1 ccm

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 305, 366.

10-prozentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Da die dicke eigelbe Fällung des freien Diazohydroxyds auch beim Rühren nicht vollständig in Lösung ging, wurden weitere 0.5 ccm concentrirte Salzsäure nebst 2 ccm Wasser zugefügt. Nach einstündigem, durch öfteres Schütteln unterbrochenem Stehen waren nur noch unwägbare Spuren suspendirt; man filtrirte und schied das Triazolen durch eine concentrirte Lösung von 5 g Kaliumacetat in Form hell chamoisgelber, feiner, atlasglänzender Nadeln ab (0.15 g vom Schmp. 104.5—105.5°). Der Rest wurde durch Aether gesammelt, wobei die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu beachten sind.

Einmal aus hochsiedendem Ligroin durch kurzes Aufkochen umkrystallisiert — man nehme auch hier jeweilen nur kleine Substanzmengen — ist das Methylindazoltriazolen rein. Es erscheint in Aggregaten gelber, rechtwinkliger Krystallplatten, schmilzt bei 105.5—106.5° und gleicht in seinem gauzen Verhalten den beiden Homologen. Aus Wasser krystallisiert es in feinen, federbartartig aneinander gereihten Nadeln.

Es löst sich spielend in Aceton und Chloroform, sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Alkohol und in Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser oder kaltem Ligroin. Mit ersterem gekocht, erzeugt es — ganz wie die Homologen — Kratzen im Schlund und Hustenreiz; doch ist diese Wirkung auch hier individuell verschieden.

Gegen Aetzalkalien verhält sich Methylindazoltriazolen nach Art seines niederen Homologen (s. oben).

Hrn. Dr. Jens Müller danke ich herzlich für seine ebenso hingebungsvolle wie geschickte Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

#### 271. Eug. Bamberger: Ueber Anhydrisirung von $\beta$ -Naphtol-Azofarbstoffen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Beim Umkrystallisiren des in der voraufgehenden Abhandlung beschriebenen Indazolylazo- $\beta$ -naphtols aus Amylalkohol wurde zufällig die Beobachtung gemacht, dass dasselbe in eine heller gefärbte Substanz überzugehen vermag, deren Zusammensetzung sich von der des Naphtolfarbstoffs durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet. Dieser mit unerwarteter Leichtigkeit zu verwirklichende,