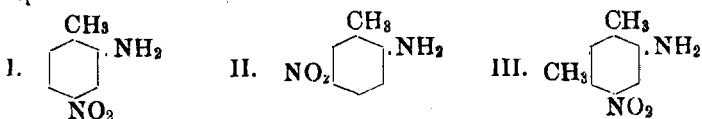


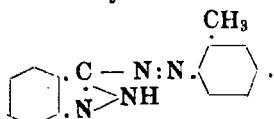
383. E. Noelting: Ueber Bildung von Indazolen aus nitrirten orthomethylirten Aminen.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Witt, Noelting und Grandmougin haben in den Jahren 1890—1892 gezeigt, dass beim Verkochen der Diazoverbindung des bei 107° schmelzenden Nitrotoluidins (Formel I) neben dem Nitrokresole Nitroindazol entsteht, und sie haben diesen Körper sowie eine Anzahl seiner Abkömmlinge eingehend studirt<sup>1)</sup>. Das Nitrotoluidin der Formel II, das Nitroxylidin der Formel III und das Orthotoluidin selbst ergaben dagegen, unter den gleichen Bedingungen verkocht, nur die entsprechenden Phenole.



Ich habe diese Reaction später wieder aufgenommen und die Zersetzung obiger und einer grossen Anzahl anderer diazotirter orthomethylirter Amine untersucht und zwar nicht nur in mineralsaurer, sondern auch in neutraler, schwach und stark essigsaurer Lösung<sup>2)</sup>. Die Resultate sind je nach den eingehaltenen Bedingungen sehr verschieden. Bei allen nitrirten Derivaten (22 an der Zahl) gelang die Ueberführung in Indazole mit mehr oder minder guter Ausbeute. Auch die Gegenwart von Brom im Molekül macht die Diazoverbindungen der orthomethylirten Amine zum Indazolringschluss geneigt, aber in geringerem Maasse als die Nitrogruppe. Das Orthotoluidin selbst lieferte nur in neutraler Lösung (weder in mineralsaurer noch in essigsaurer) ein wenig (3 pCt.) Indazol. Bamberger<sup>3)</sup> hat seinerseits die höchst interessante Beobachtung gemacht, dass Orthotoluidin und seine Homologen in stark alkalischer Lösung neben wenig der entsprechenden Indazole in sehr guter Ausbeute die Verbindungen dieser Indazole mit dem zu Grunde liegenden Diazokörpern liefern; z. B. das Orthotoluidin Orthotolyl-azo-indazol:

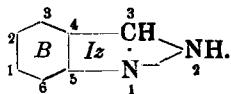


<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3635 [1890]; 25, 3149 [1892].

<sup>2)</sup> Das aus *o*-Nitro-*o*-Metaxylidin entstehende Indazol ist auch von Gabriel und Stelzner (diese Berichte 29, 306 [1896]) dargestellt und eingehend untersucht worden.

<sup>3)</sup> Bamberger, Ann. d. Chem. 305, 289 [1899].

Die Beschreibung der bromirten und bromonitirten Indazole bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten; in dieser Abhandlung sollen nur die nitirten aufgeföhrt werden. Bei diesen sehr langwierigen Untersuchungen bin ich von meinen Schülern den HHrn. Lorber, Gurwitsch und ganz besonders von den HHrn. Jelensperger, Braun und Holzach unterstützt worden. Die Beteiligung eines Jeden wird im Folgenden erwähnt werden. Hr. Holzach hat auch viele der früheren Versuche wiederholt und controllirt und sich an der Zusammenstellung der Resultate thätig betheiligt. Was die Nomenklatur anbetrifft, so schliesse ich mich dem von Bamberger gemachten Vorschlage an, nach welchem die Wasserstoffatome des Indazols mit *B* bzw. *Iz* bezeichnet und folgendermaassen numerirt werden.



#### Allgemeines.

Wie schon oben angedeutet, ist es für die Zersetzung eines Diazokörpers durchaus nicht gleichgültig, ob dieselbe durch Verkochen in neutraler, essigsaurer oder mineralsaurer Lösung stattfindet. Wieder andere Resultate werden erhalten, wenn man die neutrale wässrige oder eisessigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt. Beim Verkochen ist ferner die Concentration der Säure von Bedeutung; und zwar bei Mineralsäure in nicht so hohem Maasse wie bei Essigsäure.

Verkocht man z. B. diazotirtes *p*-Nitro-*p*-xylidin in verdünnt-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, so entsteht quantitativ *p*-Nitro-*p*-xylenol. Beim Verkochen in neutraler Lösung erhält man abgerundet 4 pCt. Indazol. Wird in 4 pCt. Essigsäure enthaltender, wässriger Lösung verkocht, so erhält man ebenfalls 4 pCt. Indazol, in ungefähr 68 prozentiger Essigsäure bilden sich 27 pCt., in Eisessig 60 pCt. bei Wasserbadtemperatur. Wird die Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so wird 80 pCt. Indazol gebildet. Ferner entsteht fast immer (ausser beim Verkochen in mineralsaurer Lösung) neben Indazol ein rothbrauner, nicht genau studirter, nicht krystallisirter Körper.

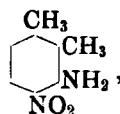
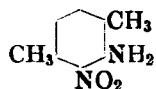
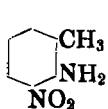
Die Stellung der Nitrogruppe ist ebenfalls von grossem Einfluss, was z. B. beim Vergleich der Ausbeuten an Indazol, die man aus den vier Nitro-*o*-toluidinen erhält, deutlich hervortritt; dieselben variiren in mineralsaurer Lösung zwischen 0 und 80, in verdünnt essigsaurer zwischen 40 und 80, in eisessigsaurer Lösung zwischen 60 und 95 pCt., wie aus der weiter unten befindlichen Tabelle zu ersehen ist.

Ich habe nun mit meinen Schülern eine grosse Reihe von Nitroaminen in Bezug auf Indazolbildung untersucht und dabei eine Anzahl bemerkenswerther Gesetzmässigkeiten aufgefunden. Die entsprechenden Arbeiten — bisher nur in Dissertationen<sup>1)</sup> veröffentlicht — sollen hier zusammengefasst werden. Es wurden im Ganzen 22 Nitrobasen untersucht:

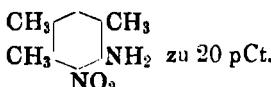
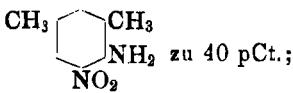
1. Gruppe die 4 Nitro-*o*-toluidine;
2.   »    die 3 Nitro-3-amido-1-2-xylole;
3.   »    *m*-Nitro- und Dinitro-2-amino-1-3-xylol;
4.   »    die 3 Nitro-4-amino-1-3-xylole und ein Dinitro-*as.*-  
          *m*-xylidin;
5.   »    die 3 Nitro-*p*-xylidine und Dinitro-*p*-xylidin;
6.   »    Mono- und Di-Nitromesidin;
7.   »    die 2 Nitro-*p*-cumidine und das Dinitro-*p*-cumidin.

#### a) Verhalten der Orthonitramine.

In mineralsaurer Lösung verkocht, liefern die Diazokörper dieser Verbindungen vorwiegend Indazole: im allgemeinen mit Ausbeuten, die zwischen 80—100 pCt. (auf angewandte Base berechnet) liegen. Methylgruppen bei Homologen haben günstigen Einfluss in der Orthostellung zu der zur Ringbildung verwendeten Methylgruppe. In Parastellung zum Diazoest wirken sie dagegen hindernd. Man erhält z. B. aus *o*-Nitro-*o*-toluidin, *o*-Nitro-*p*-Xylidin und *o*-Nitro-*o*-*p*-xylidin die entsprechenden Indazolderivate mit sehr guten Ausbeuten (80 pCt., 75 pCt., 100 pCt.):



während *o*-Nitro-*as.*-*m*-xylidin und *o*-Nitro-*p*-cumidin sich durch Verkochen der mineralsauren Diazolösungen nur mit unbefriedigender Ausbeute in die Ringe überführen lassen.



Die Art des Erhitzen ist nur von untergeordneter Bedeutung; immerhin ist zu erwähnen, dass bei den drei erstgenannten Aminen es vortheilhafter ist, die Diazolösungen langsam auf dem Wasserbade zu erwärmen. Bei den an zweiter Stelle erwähnten Basen lässt man besser die Diazolösung in schwach siedende, etwa 10-procentige

<sup>1)</sup> Gurwitsch 1895, Jelensperger 1896, Braun 1899, Holzach 1903: sämtlich in Basel vorgelegt.

Schwefel- oder Salz-Säure tropfen, bewirkt also eine sehr rasche Zersetzung.

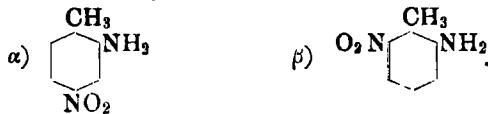
Wird die verdünnt-essigsäure Lösung von diazotirten *o*-Nitraminen (mit *o*-ständiger CH<sub>3</sub>-Gruppe) erhitzt, so sind die Indazolmengen geringer, ebenso beim Stehenlassen der Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur. Nach der letzteren Methode gibt indessen *o*-Nitro-*m*-xylidin-(1.3.4.5) eine etwas bessere Ausbeute als beim Verkochen der mineralsauren Diazolösung (48 pCt. statt 40). Durch Erwärmen neutraler *o*-Nitrodiazolösungen erhält man auch Indazole, aber in geringerer Menge als nach dem erstgenannten Verfahren. Paraständige Methyle haben auch beim Umwandeln nach den letzten drei Arten ungünstigen Einfluss.

b) Verhalten der Metanitramine.

Es gibt zwei Nitro-*o*-Toluidine, welche die Nitrogruppe in *m*-Stellung zum Aminorest enthalten:

α) 1-Methyl-2-amino-4-nitrobenzol;

β) 1-Methyl-2-amino-6-nitrobenzol.



Die Diazokörper der α-Reihe geben beim Verkochen in verdünnt mineralsaurer Lösung zum grösseren Theil Kresole, zum kleineren Indazole. Paramethylirte geben nur Kresole. Die Verbindungen der β-Reihe verhalten sich ähnlich; aber die Indazolausbeuten sind geringer, können auch gleich Null werden. Lässt man — anstatt, wie für das eben Gesagte vorausgesetzt, die Lösung direct langsam zu erwärmen — die saure Diazoflüssigkeit in verdünnte, siedende Salzsäure oder Schwefelsäure fliessen, so ist die entstehende Kresol- resp. Xylenol- oder Mesitol-Menge gleich der theoretischen.

Werden die Diazokörper der α-Reihe in wässriger, 5—10-prozentiger Essigsäure erwärmt, so verwandeln sie sich mit guter Ausbeute in Indazole, die β-Körper mit etwas geringerer; *p*-Methyle wirken sehr ungünstig. Verkocht man die Eisessiglösung der diazotirten Amine beider Reihen, so erhält man ungefähr 80 pCt. der verwendeten Base an Indazol. Paramethylirte Amine lassen sich durch gewöhnliches Verkochen nur mit unbefriedigendem Resultat in Indazol verwandeln. Lässt man jedoch die kalte Diazolösung in Eisessig zu kochendem Eisessig tropfenweise fliessen, so gewinnt man 70—80 pCt. der angewandten Base an Indazol. Hier ist also die Art des Erwärmens von sehr grossem Einfluss. Werden Eisessiglösungen der Diazoverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst über-

lassen, so verschwinden dieselben sehr bald und verwandeln sich fast quantitativ in Indazole. Dies gilt nicht für die Amine mit *p*-Methylgruppen. In diesem Falle tritt die Indazolmenge sehr zurück, wogegen sich grosse Mengen rothbrauner Producte bilden, welche sich fast stets neben den Indazolen finden, wenn auch gewöhnlich nur in untergeordneten Mengen.

Ueber diese, sowie einige andere Nebenproducte wird noch weiter unten gesprochen werden.

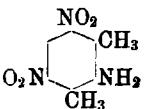
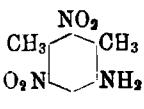
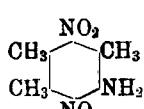
Die Eisessigmethode ist die zur Umwandlung der *m*-Nitro-*o*-methylaniline geeignetste:


Durch Erwärmung der verdünnten essigsauren Diazolösungen werden Indazole gebildet, aber mit recht schlechten Ausbeuten (40 pCt. z. B. bei *p*-Nitro-*o*-toluidin; 4 pCt. bei *p*-Nitro-*p*-xylidin). Erwärmt man die eisessigsauren Diazolösungen, so bilden sich die Indazole schon mit weit besseren Ausbeuten. Ueberlässt man aber diese Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so entstehen die entsprechenden Nitroindazole zu stets ungefähr 80 pCt.

d) Verhalten der Dinitroamine.

Die Diazokörper dieser Gruppe verwandeln sich beim Verkochen ihrer mineralsauren Lösungen mit befriedigenden Ausbeuten in Indazole, aber auch hier wirkt das *p*-Methyl sehr ungünstig. Selbst in der Kälte sind diese Diazolösungen sehr unbeständig und werden — auch bei grossem Säureüberschuss — rasch fuchseinroth und scheiden rothbraune, amorphe Körper aus. Lässt man aber die Diazolösung in ungefähr 10 procentige Schwefelsäure — die man beim Sieden erhält — eintropfen, so wird der rothbraune Körper nur spurenweise, das Indazol aber zu ungefähr 80 pCt. gebildet.

Folgende Beispiele erläutern das Gesagte:

	Indazolausbeute (rund)
	diazotiert und in $H_2SO_4$ -haltiger Lösung erwärmt . . . . . 86 pCt.
	a) diazotiert und in saurer Lösung erwärmt . . . . . 16 pCt. b) diazotiert und in siedende 10 proc. $H_2SO_4$ tropfen gelassen . . . . . 80 pCt.
	a) diazotiert und in saurer Lösung erwärmt . . . . . 7 pCt. b) diazotiert und in siedende 10-proc. $H_2SO_4$ tropfen gelassen . . . . . 80 pCt.

In neutraler Lösung ist die Indazolausbeute recht gering (nur ein Fall untersucht). Durch Verkochen in verdünnter Essigsäure erhält man ungefähr die gleichen Ausbeuten wie in mineralsaurer. Lässt man die Eisessiglösung diazotirter, *o*-methylirter Dinitramine bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis kein Diazokörper mehr nachweisbar ist, so erhält man schön krystallisirende, weisse Substanzen, die in Alkalien und wässrigen Säuren unlöslich sind, und deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Die folgenden Tabellen enthalten die Uebersicht der bisher gewonnenen Ergebnisse, aus denen obige Regeln abgeleitet wurden. Die Basen sind in die schon erwähnten 7 Gruppen eingetheilt.

Amin	Indazol	Verkocht in mineralsaurer Lösung	In Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur	Verkocht in essig- saurer Lösung	Verkocht in neutraler Lösung	Darstellung des angewandten Amins	Analyse
Gruppe der Nitro- <i>o</i> -toluidine — $C_7H_5N_3O_2$ — C 51.53, H 3.04, N 25.77.							
1. Schmp. 97° Schmp. 186—187°		$(H_3SO_4)$ 80 pCt. Indazol Lorber, Holzach	62—67 pCt. Indazol Holzach	60—70 pCt. Indazol Braun	70 pCt. Indazol Braun	Nitrieren von Acetorthotoluid mit $HNO_3$ allein Ber. 17, 265 [1884]	N 25.68 (B) N 25.85 (H)
2. Schmp. 107° Schmp. 181°		$(H_3SO_4)$ 50 pCt. Indazol Witt, Noetling und Grandmougin Ber. 28, 3635 [1890]	90—96 pCt. Indazol Holzach	75—80 pCt. Indazol Jelen- sperger	40—45 pCt. Indazol Jelen- sperger	Nitrieren von Acetorthotoluid in Gegenwart von viel $H_2SO_4$ oder freiem Orthotoluidin Ber. 17, 2168 [1884]	Analysen Ber. 23, 3637 [1890]
3. Schmp. 91.5° Schmp. 203°		$(HCl)$ 10 pCt. Indazol 90 pCt. Kresol Jelen- sperger	96—98 pCt. Indazol Holzach	60 pCt. Indazol Jelen- sperger	55—60 pCt. Indazol Jelen- sperger	Reduction von 1,2,6-Dinitro- toluol mit alkoh. $NH_4HS$ Ann. 172, 223 [1874]	C 51.41 (1) H 3.44 N 25.69 N 25.72 C 51.41 (1)

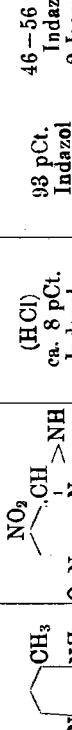
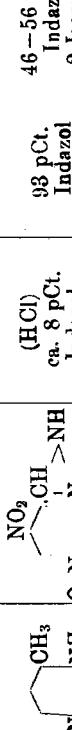
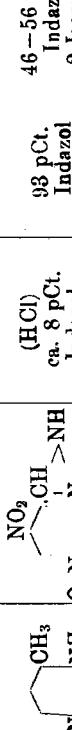
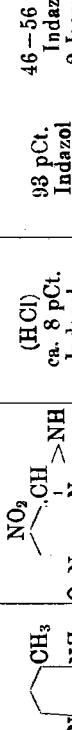
4. Schmp. 128—129°		O <sub>2</sub> N—	82—90 pCt. Indazol Holzach	40 pCt. Indazol Jelen- spurger	33—42 pCt. Indazol Holzach	Nitriren von Acetophthalimid mit H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> allein Ann. 165, 6, Ann. 228, 239—243	C 52.05 (J) H 2.91 N 25.75 25.78 (H)
-----------------------	--	-------------------	----------------------------------	---	----------------------------------	--	---

Gruppe der Nitro-*vic.*-*o*-xylidine, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. C 54.24, H 3.95, N 23.72.

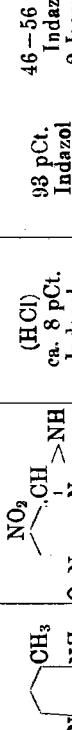
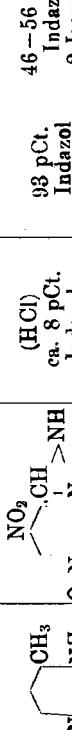
5. Schmp. 116—118°		CH <sub>3</sub> —	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) nur Indazol Braun	90 pCt. Indazol Holzach	50 pCt. Indazol Braun	Durch Nitrieren von <i>vic.</i> - <i>o</i> -xylidin oder seiner Acetylverbin- dung Ber. 34, 2242 [1901]	C 54.19 (H) H 3.89 N 23.68 (B)
6. Schmp. 111—112°		CH <sub>3</sub> —	40 pCt. Indazol Braun	50 pCt. Xylenol Braun	94 pCt. Indazol Holzach	89 pCt. Indazol Braun	Ber. 34, 2242 [1901]
7. Schmp. 110°		CH <sub>3</sub> —	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 90 pCt. Xylenol Braun	79—86 pCt. Indazol Holzach	42 pCt. Indazol 35 pCt. Xylenol (unrein) Braun	33 pCt. Indazol Braun	Ber. 34, 2243 [1901]

Amin	Indazol	Verkocht in mineralsaurer Lösung	In Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur	Verkocht in verd. essigsaurer Lösung	Darstellung des angewandten Amins	Analysē
------	---------	--	---	---	--	---------

Gruppe der Nitro-*vic.-m-xylylidine*.

8.  Schmp. 81—82° u. 222.5°	 (HCl) ca. 8 pCt. Indazol 2 Isomere Holzach Jelensperger	93 pCt. Indazol 2 Isomere Holzach	46—56 pCt. Indazol 2 Isomere Jelensperger	60 pCt. Indazol 2 Isomere Holzach	Nitrieren von pic-Acet- <i>m</i> - xylylid in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lsg. Ber. 24, 568 [1891]	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , Ber. N 23.72. Gef. N 23.79 (J) " " 23.95 (J)
9.  Schmp. 172—173° Schmp. 180°	 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 86 pCt. Indazol Holzach				Binitrieren von Acet- <i>vic.-m</i> - xylylid in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lsg. Ber. 35, 629 [1902]	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C 43.25 43.77 H 3.04 2.9 N 25.22 25.19 (H) — Gef. I. II. 43.39 2.84

Gruppe der Nitro-*as.-m-xylylidine*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C 54.24, H 3.95, N 23.72.

10.  Schmp. 72°	 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 40 pCt. Indazol Ber. 29, 306 [1896]	48 pCt. Indazol 53 pCt. Indazol (heiss) Holzach Braun	24 pCt. Indazol Braun	23 pCt. Indazol Braun	Nitrieren v. Acet- <i>as.-m-xylylid</i> mit HNO <sub>3</sub> allein Ber. 28, 2677 [1895]	Von Gabriel und Stelzner ausgeführt Ber. 29, 306 [1896]
--	--	---	-----------------------------	-----------------------------	---	---

11. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Schmp. 123°	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (HCl) nur Xylenol Jelensperger Schmp. 173–174°	35 pCt. Indazol sehr rasch verk. 75–80 pCt. Holzach	6.3 pCt. Indazol Jelensperger	Nitiren von <i>o</i> - <i>m</i> -xylylidin in $\text{H}_2\text{SO}_4$ Ber. 17, 265 [1884]	N 23.55 (J)
12. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Schmp. 79°	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (HCl) nur Xylenol Jelensperger Schmp. 198–199°	bei gew. Temp. 6 pCt. Ind., bei 0° 27 pCt. (beides nicht ganz genau); verk. d. Dinitro- <i>p</i> -Diazol. in sied. Eisessig 79 pCt. Ind. Holzach	8 pCt. Indazol Jelensperger	Partielle Reduction von <i>o</i> -Dinitro- <i>m</i> - xylyl m. alkoh. $\text{NH}_4\text{HS}$ Ber. 17, 2425 [1884]	C 54.27 (H) H 3.87 N 23.66 (J)
13. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Schmp. 192–193°	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) d. Erwärmen der sauren Diazoleg. 16 pCt.; d. Ein- tropf. ders. in sied. 10-proc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; über 80 pCt. Holzach			Partielle Reduction von Trinitro- <i>m</i> - xylyl mit alkoh. Schwefel- ammon. Ann. 113, 165 [1860]	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ Ber. N 25.22 Gef. N 25.09
Gruppe der Nitro- <i>p</i> -xylylidine, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , C 54.24, H 3.95, N 23.72.					
14. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Schmp. 36°	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Gurwitsch, Holzach	81 pCt. Indazol Gurwitsch, Holzach	58 pCt. Indazol Holzach	50 pCt. Indazol Holzach	Nitiren von Acet- <i>p</i> -xylyl in $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. bei 50°
15. $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Schmp. 96°	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (HCl) nur Xylenol Gurwitsch, Jelensperger Schmp. 206–207°	93 pCt. Indazol Gurwitsch, Jelensperger	53 pCt. Indazol Jelensperger	16–20 pCt. Indazol Holzach	Reduction von Dinitro- <i>p</i> -xylyl mit alkohol. $\text{NH}_4\text{SH}$ Ann. 147, 22

Amin	Indazol	Verkocht in mineralsaurer Lösung	In Eisessig bei gewöhn- licher Tem- peratur	Verkocht in verd. essig- saurer Lösung	Verkocht in verd. neutraler Lösung	Darstellung der angewandten Amine	Analyse
16. $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ Schmp. 143—144°	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}$ Schmp. 231—232°	nur Xylenol Jelensperger	bei gew. Temp. 88 pCt. Ind., bei Wasser- badtemperatur 60 pCt. Ind. Holzach	4 pCt. Indazol Jelens- perger	4 pCt. Indazol Jelens- perger	Nitrieren von <i>p</i> -Xylyldi- natrium in $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsg. Ber. 18, 2567 [1885]	Gef. 23, 55 (J) 23, 86 (H)
17. $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ $\text{NO}_2$ Schmp. 204—205°	$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}$ $\text{NO}_2$ Schmp. 229°	( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 100 pCt. Indazol Jelensperger	100 pCt. Indazol			Binitrieren von Acet- <i>p</i> -xylyldi- natrium in $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsg. Hydrolyse d. Acetderiv.	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ Ber. N 25,2 Gef. » 25,22 (J)
Gruppe der Nitromesidine.							
18. $\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$ Schmp. 73—74°	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}$ $[\text{NO}_2]$ Schmp. 180—181°	(HCl) nur Mesitol Jelensperger	100 pCt. Indazol Holzach	12—30 pCt. Indazol Jelens- perger	13—18 pCt. Indazol Jelens- perger	Nitrieren von Mesitol in $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsg. Ber. 24, 570 [1891]	Nitrieren von Mesitol in $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lsg. Ber. N 21,99 Gef. » 21,76 (J)

19. 	$\text{NO}_2$ $\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 199—200°	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 247°	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ 100 pCt. Indazol Jelensperger	100 pCt. Indazol	Binitrieren von Acetylmesidid in $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. Ber. C 45.76 H 3.39 N 23.76 3.76 23.77 (J)
---------	--	---	--	---------------------	--

Gruppe der Nitro- $\psi$ -cumidine

20. 	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 47°	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 180.5—181.5°	20 pCt. Indazol Holzach	20 pCt. Indazol Holzach	Nitrieren von $\text{Acet}-\psi$ -cumidid in Eisessig mit $\text{HNO}_3$ Ber. 18, 2661 [1885]
21. 	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 137°	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 204°		die Eisessig- lösg. d. Diazo- körpers wurde in kochenden Eisessig trop- fen gelassen: 38 pCt. Ind. Holzach	Eintragen von $\psi$ -Cumidiniumrat in $\text{H}_2\text{SO}_4$ bei $-10^\circ$ Ber. 24, 571 [1891]
22. 	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 183°	$\text{CH}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$ $\text{CH}_3$ Schmp. 221—222°	langsam ver- kocht 7 pCt. Indazol, rasch 27 pCt., sehr rasch 75—80 pCt. Holzach		Binitrieren von $\text{Acet}-\psi$ -cumidid und Abspalten des Acetylrestes Ber. 18, 2662 [1885]

### Nebenproducte der Indazolbildung.

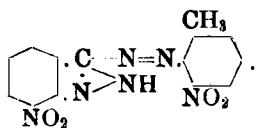
Ausser dem Indazol und dem Phenol entstehen bei der Zersetzung unserer Nitramine ponceaurothe, rothbraune oder gelbe Körper, deren Constitution in den meisten Fällen noch unaufgeklärt geblieben ist.

In saurer Lösung bilden sich im allgemeinen wenig derartige Producte, ausser im Falle der paramethylirten Diazoverbindungen.

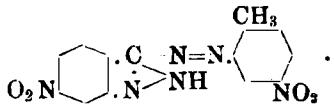
Beim Verkochen in essigsaurer Lösung entstehen sie in reichlichen Mengen in den Fällen, wo die Indazolausbeute eine geringe ist.

Die Eisessigdiazolösungen wandeln sich meistens glatt in Indazole um; zuweilen (bei *p*-Nitraminen) entstehen geringe Mengen von rothbraunen Körpern, durch welche die zersetzen Lösungen tief braunroth gefärbt werden. Reichlich bilden sich diese Substanzen im Falle der paramethylirten Amine, wodurch dann die Indazolausbeute sehr gering wird.

Bei der Darstellung von 6-Nitroindazol nach dem Eisessigverfahren krystallisiert aus der Eisessiglösung ein orangefarbener Körper in schönen Nadeln aus, der nach seinen Eigenschaften und den analytischen Daten als ein Nitroderivat von Bamberger's Toluolazoindazol anzusehen ist.

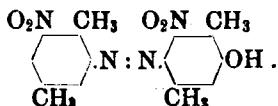


Ein ganz analoger Körper scheidet sich bei der freiwilligen Zersetzung der Eisessiglösung von diazotirtem *m*-Nitro  $\delta$ -toluidin (Schmp. 107°) (in sehr geringer Menge allerdings) und beim Erhitzen der Lösung des gleichen Diazokörpers in verdünnter Essigsäure aus. Die Analysen stimmen für



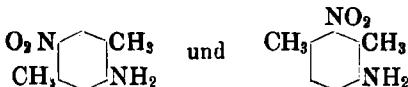
Beide lösen sich mit intensiv oranger Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Die oben erwähnten rothbraunen und gelben Producte können nun Oxyazokörper (entstanden aus schon gebildetem Phenol und unzersetzer Diazoverbindung) oder Indazolazokörper (entstanden aus Indazol und noch nicht zersettem Diazokörper) sein. Einige derselben wurden gereinigt und analysirt. So bekam man beim Zersetzen des diazotirten *m*-Nitro-*p*-xylidins neben Indazol einen gelbbraunen Körper, der in orangen Nadeln krystallisiert erhalten werden konnte und zweifellos folgende Formel hat.



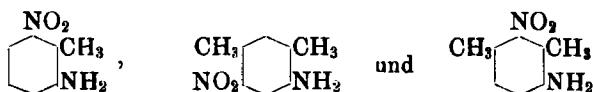
Lösung in Schwefelsäure orangeroth.

Ein Theil der erwähnten Nebenproducte löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit mehr oder weniger orangegelber Farbe, so der eben erwähnte, die beiden Indazol-azo-toluole und die aus



beim Verkochen der Diazoverbindung in neutraler Lösung entstehenden.

Andere geben aber tief violette Lösungen, z. B. die aus



(Letzteres bei der freiwilligen Zersetzung der Eisessiglösung erhalten).

Nun lösen sich sowohl Oxy-Mono- als auch -disazo-Körper der Benzolreihe alle mit gelber bis orangegelber Farbe in Schwefelsäure. (Untersucht wurden: *o*- und *p*-Oxyazobenzol, Diphenyldisazo-phenol, die beiden Diphenyldisazoresorcine und ein substituiertes Phenyl-azo-phenyl-azo-phenol.) Die sich violett lösenden Körper sind deshalb keine Azoverbindungen der Benzolreihe.

Bei der Verkochung mancher Nitrodiazokörper wurde auch ein Geruch nach nitrirten Kohlenwasserstoffen bemerkt; zuweilen schwammen auf der filtrirten, verkochten Lösung kleine Oeltröpfchen, aber in zu geringen Mengen, um isolirt und untersucht werden zu können.

Die Menge der hochmolekularen, gelben bis rothbraunen Körper ist beim Verkochen in neutraler Lösung noch grösser als in verdünnt-  
essigsaurer. — Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass sich beim Zersetzen *o* methylirter Nitramine ausser Indazol und Phenol die beiden entsprechenden Azokörper bilden, und ferner noch stickstoffhaltige, schwer lösliche Substanzen unbekannter Constitution.

## Eigenschaften der Nitroindazole.

Die Nitroindazole sind weisse, gelblich oder selten gelb gefärbte Körper. Sie sind sublimirbar (manche sehr leicht), mit Wasserdampf schwer oder garnicht flüchtig; relativ leicht geht das 6-Nitroindazol über. Die einfachen Nitroindazole sind in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Die methylirten sowie die Dinitroindazole lösen sich auch in heissem Wasser nur wenig oder gar nicht. Alkohol löst im allgemeinen leicht; zuweilen sind wässriger Alkohol und 10—50-procentige Essigsäure gute Krystallisierungsmittel. In kaltem

Benzol und Methylalkohol sind alle Nitroindazole schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Von Eisessig und Aceton werden sie schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen.

Die Einführung einer Nitrogruppe in das einfachste Indazol bewirkt durchweg eine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Tritt eine Methylgruppe in den *Iz*-Kern des typischen Indazols, so wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Das Gleiche ist der Fall für die Nitroindazole.

Die Benzolhomologen der Nitroindazole haben theils höhere theils niedriger Schmelzpunkte als die Muttersubstanzen.

Die Dinitroindazole schmelzen höher als die Monoderivate.

Die Nitroindazole können sich mit Säuren zu Salzen verbinden. Aus Lösungen in wasserfreiem Benzol fällt Salzsäuregas die Chlorhydrate. Es verbinden sich zwei Moleküle Indazol mit einem Molekül Salzsäure im Falle von 1-Nitroindazol.

Giebt man zu der Lösung eines Indazols in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid unter guter Kühlung Platinchlorwasserstoff-säure, so krystallisiert das Chloroplatinat aus. In den beiden näher untersuchten Fällen kommt 1 Mol. Platinchlorwasserstoff auf 2 Mol. Indazol.

Von den Dinitroindazolen vermögen einige Chlorhydrate zu bilden; andere, z. B. *B*-1,2-Methyl-3,6-dinitroindazol, nicht. Diese Nitroindazolsalze sind sehr unbeständig; Wasser und Alkohol zersetzen sie sofort.

Viel ausgesprochener als die basischen sind die sauren Eigenschaften der Nitroindazole, welche in vielen Beziehungen Aehnlichkeit mit den Nitrophenolen zeigen. Der Imidwasserstoff der Ersteren wie der Hydroxylwasserstoff der Letzteren ist leicht ersetzbar. Man kennt Kalium-, Natrium- und Silber-Salze. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief orange- bis braun-roth gefärbt. Wasser wirkt hydrolytisch dissociirend. Das Silbersalz von 1-Nitroindazol entspricht der Formel  $C_8H_4N_3O_2Ag + C_8H_5N_3O_2$ .

Ein Versuch, aus Dinitroindazol mit Dimethylanilin eine Verbindung herzustellen, analog den Pikraten, misslang.

Alkalische Nitroindazollösungen werden durch Kohlensäure zerstellt. Da die Alkaliindazolate gegen Kohlensäure unbeständiger sind als die entsprechenden Nitrophenolsalze, so könnten beide durch gebrochene Fällen mit Kohlensäure getrennt werden. Es ist dies oft nothwendig, wenn beim Verkochen diazotirter *o*-Toluidine beide Körper gebildet werden.

Das Imidwasserstoffatom ist durch Acidyl- und Alkyl-Gruppen ersetzbar.

Die Acetylverbindungen erhält man leicht, wenn man zu einer heissen Nitroindazollösung in Acetanhydrid einen Tropfen Schwefelsäure giebt.

Benzoylchlorid und Toluolsulfochlorid reagiren leicht in Gegenwart von Alkali in wässriger Lösung. Die Acetylivate sind sehr leicht spaltbar; schon beim mehrmaligen Umkristallisiren aus wässrigem Alkohol erhält man das entsprechende Indazol wieder zurück. Die mit Benzoylchlorid und mit *p*-Toluol-Sulfochlorid erhaltenen Verbindungen sind beständiger.

Durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkyl-Chloriden oder -Jodiden auf alkalische Nitroindazollösungen erhält man sehr leicht gelb gefärbte *Iz*-2-Alkylindazole. Dieselben sind relativ starke Basen, löslich in 15-procentiger Salzsäure, bei gewöhnlichem Druck nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar und gegen spaltende Einflüsse sehr beständig, unlöslich in Alkalien. Es bilden sich übrigens beim Methylieren der Nitroindazole zwei Isomere, welche sich, wenn auch nicht leicht, durch gebrochene Krystallisation trennen lassen. Die Constitution der zweiten, in kleinerer Menge gebildeten Verbindung ist noch nicht festgestellt.

Brom wirkt auf die in Eisessig gelösten oder in Wasser fein suspendirten Indazole substituiren ein. Die Bromproducte lösen sich in Alkalien, wobei weder in der Kälte noch in der Hitze Brom abgespalten wird. Die Constitution ist noch nicht ermittelt.

Gegen Oxydationsmittel sind die Nitroindazole ausserordentlich beständig. Manche Nitroindazole werden sehr leicht angegriffen, wenn ihre alkalischen Lösungen auch nur gelinde erwärmt werden: so das 3-Nitroindazol und das *B*-3-Nitro-2,6-dimethylindazol.

Reduktionsmittel: Durch in Methylalkohol gelöstes  $\text{NaOCH}_3$  wird z. B. weder 1-Nitroindazol, noch sein Methyläther zur entsprechenden Azoxyverbindung reducirt.

Alkoholisches Schwefelammon, Zinkstaub und Säure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Natriumdisulfid und Ferrohydroxyd reduciren die Nitroindazole zu den zweibasischen Amidoindazolen. Bei der Verwendung von Zinn und Salzsäure tritt zuweilen auch zugleich Chlor in den Kern ein; aus *B*-2-Nitroindazol entsteht Chlor-*B*-2-Aminoindazol. Aus *B*-2-Methyl-6-Nitroindazol erhielten Gabriel und Stelzner gechlortes *B*-2-Methyl-6-Aminoindazol (diese Berichte 29, 306 [1896]).

Die Aminoindazole geben Bichlorhydrate und Chloroplatinate, welche auf 1 Molekül Base 1 Molekül  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  enthalten. Mit *p*-Nitrobenzaldehyd erhält man schön krystallisirende Benzalverbindungen; die des Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyds sind kräftige, gelbe Farbstoffe.

Mit Trinitrobenzol erhält man schöne, in rubinrothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindungen.

Acetanhydrid giebt Diacetverbindungen. Binitrochlorbenzol und Pikrylchlorid paaren sich mit 6-Amidoindazol zu schönen Diphenylaminderivaten.

Die *B*-Amidoindazole lassen sich in saurer Lösung glatt diazotiren. Die Diazolösungen sind rothbraun gefärbt — auch bei Verwendung ganz reinen Amins — und verhalten sich normal. Sie kuppeln mit Aminen und Phenolen unter Bildung von Azofarbstoffen, welche einige gewisse, wenn auch nicht gerade sehr ausgesprochene Affinität für ungebeizte Baumwolle zeigen. Beim Verkochen in saurer Lösung erhält man *B*-Oxyindazole, welche Phenolcharakter haben.

Mit Ferrichlorid und mit Chromsäure geben die 6-Aminoindazole (also *o*-Phenylendiaminabkömmlinge) intensive Farbreaction.

Die Nitroindazole reagiren mit Diazokörpern nicht; die Amidoindazole aber kuppeln leicht unter Bildung von Azofarbstoffen, die schwach direct ziehend sind.

#### Allgemeines über die Art der Untersuchung. Das Diazotiren.

Gewöhnlich wurde in Gegenwart eines ziemlich grossen Säureüberschusses das gelöste oder fein vertheilte Aminsalz mit doppelt-normaler Nitritlösung versetzt.

Zur Diazotirung in Eisessig wurde das Amin in Eisessiglösung mit der berechneten Menge 4- oder 2-fach-normaler Nitritlösung vermischt. In gewissen Fällen muss die Zugabe in einem Male geschehen, so beim *m*-Nitrotoluidin (1.2.4). Lässt man hier das Nitrit langsam zufliessen, so scheidet sich Diazoamidokörper aus. Während mineralsaure Diazolösungen nitrirter Amine bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen sehr beständig sind, wandeln sich Eisessiglösungen rasch um: *o*- und *m*-Nitrokörper innerhalb weniger Stunden, *p*-nitrierte nach etwas längerer Zeit (24—100 Stunden für 2 g Amin). Die Diazoverbindungen paramethylirter Nitramine sind sowohl in mineral- als auch in eisessig-saurer Lösung recht unbeständig; kaum ist die Diazotirung beendigt, so beginnen die Lösungen sich zu röthen und sind bald tief fuchsinsrot gefärbt. Nach einiger Zeit scheiden sich braunrothe Produkte ab und die Indazolausbeuten sind dann stets gering, wie bereits erwähnt.

Um die Zersetzung in verdünnter Essigsäure zu studiren, verdünnte man die Eisessiglösungen einfach entsprechend mit Wasser. Früher wurden auch die mineralsauren Diazolösungen mit Natriumacetat versetzt. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Sodalösung erhält man neutrale Diazoflüssigkeiten.

Um gewisse, sehr schwach basische Nitramine (wie Dinitro-*p*-xylidin, Dinitro- $\psi$ -cumidin) in ihre Diazoderivate überzuführen, schlug man folgende beiden Wege ein:

- Man löst 1 g der Base in 20 g concentrirter Schwefelsäure, versetzt mit ein wenig mehr als der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (erhalten durch Lösen von festem Natriumnitrit in concentrirter Schwefelsäure), lässt einige Zeit stehen, giebt hierauf etwas Harnstoff hinzu, um überschüssige salpetrige Säure zu zerstören und giesst auf Eis. Die klare Diazolösung stellt man auf 200 ccm.
- Man löst 1 g Base in 25 ccm Eisessig, versetzt mit 15 g concentrirter Schwefelsäure und 10—15 g Wasser und erwärmt bis zur Lösung. Man lässt bis auf 15° erkalten, versetzt, unbekümmert um ausgeschiedenes Sulfat, mit der theoretischen Menge 2- oder 4-fach-*n*-Nitrit, und verdünnt nach einiger Zeit auf 200 ccm. Die Diazotirung verläuft auch unter diesen Umständen sehr glatt.

#### Bestimmung der Indazolmenge.

Zwecks Aufschluss über die quantitativen Verhältnisse wurde 1. die Indazolmenge möglichst genau bestimmt und 2. der entwickelte Stickstoff gemessen.

Die Indazole sind im allgemeinen schwerlöslich in kaltem Wasser, sodass der grösste Theil aus der verkochten Flüssigkeit krystallisiert. Durch Ausschütteln der Mutterlaugen mit Aether oder besser mit einem Gemisch gleicher Raumtheile von Aether und Benzol erhält man den Rest. Die Rückstände nach dem Abdestilliren sind oft Gemische von Indazol und Phenol und werden durch fractionirte Fällung ihrer alkalischen Lösungen mit Kohlensäure getrennt. Man kann die Trennung auch durch Kochen mit bei ungefähr 100° siedendem Ligroin bewerkstelligen, in dem die Nitroindazole sehr wenig löslich sind.

Die Stickstoffbestimmung wird folgendermaassen vorgenommen: Man verkocht in einem Kolben, der mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat einerseits, andererseits mit einem Azotometer verbunden ist. Vor Beginn des Anheizens wird die Luft vertrieben, dann angewärmt und die Kohlensäure-Zufuhr abgestellt, sobald sich der Stickstoff entwickelt. Ist die Entbindung zu Ende, so wird zum Sieden erhitzt und der gesammte Stickstoff mit Kohlensäure in's Azotometer getrieben. (Methode I.)

Bei der Untersuchung der Umwandlung von Diazoverbindungen in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur (welche zuweilen mehrere Tage in Anspruch nahm), war diese Methode nicht anwendbar.

Es wurde das Zersetzungskölbchen dann mit einem Gasableitungsrohr verbunden, das in einer pneumatischen Wanne unter einem Eudiometer mündete. Das Kölbchen brachte man bis zum Stopfen unter

Wasser, um das darin befindliche Flüssigkeits- und Gas-Volumen von dem Wechsel der äusseren Temperatur möglichst unabhängig zu machen. Man konnte so die Volumzunahme messen und auch die Geschwindigkeit der Zersetzung. Die Messung ist allerdings recht fehlerhaft, erlaubt aber immerhin einen gewissen Einblick in den Gang der Umwandlung. (Methode II.)

Nicht in allen Fällen entsprach die entwickelte Stickstoffmenge der Indazolausbeute, und zwar dann nicht, wenn sich ausser Phenol und Indazol noch jene im vorigen Abschnitt behandelten gelben bis rothbraunen Producte bilden. Dies war fast immer der Fall, wenn in neutraler Lösung verkocht wurde; ich unterliess daher meist die Stickstoffbestimmung in diesen Fällen. Zuweilen waren die Verhältnisse zwischen erhaltenen Indazolmenge und aus der Stickstoffbestimmung berechnetem Phenol solche, dass auf Bildung eines Azofarbstoffes aus jenem Phenol und einem Theil des Diazokörpers geschlossen werden konnte. Das rothe Nebenproduct hatte auch das berechnete Gewicht und die entsprechende Zusammensetzung.

Die Verkochung in wässriger Essigsäure gab ähnliche Resultate; nur ist hier die Menge der erwähnten Nebenproducte im allgemeinen geringer.

Auch in mineralsaurer Lösung ergab die Zersetzung in gewissen Fällen Stickstoffmengen, die der erhaltenen Indazolausbeute nicht entsprachen, so im Falle des *o*-Nitro-*m*-xylidins, des *o*-Nitro- $\psi$ -cumidins, also *p*-methylirter Basen.

### Experimenteller Theil.

#### Indazol aus Orthotoluidin<sup>1)</sup>.

Wie in der Einleitung erwähnt, bildet sich Indazol aus Diazo-Orthotoluol weder in saurer, noch in concentrirter oder verdünnter esseigsaurer, wohl aber in neutraler Lösung.

Man löst 10.7 g *o*-Toluidin in 30 g Salzsäure und 300 g Wasser, diazotirt mit 100 ccm *n*-Nitrit und versetzt mit 35 g Soda gelöst in 200 ccm Wasser bei 0°, und lässt bei dieser Temperatur stehen. Nach 4 Tagen ist aller Diazokörper verschwunden und eine grosse Menge eines rothen Niederschlages ausgeschieden, welcher abfiltrirt wird. Die wässrige Lösung wird mit Aether extrahirt. Derselbe hinterlässt beim Abdampfen eine ölige Schmiere, die sich in Salzsäure theilweise löst. Die vom Ungleichen filtrirte Lösung giebt auf Zusatz von Alkali einen weissen Körper, der nach Umkristallisation durch seinen Schmp. 146—147°, Eigenschaften und *N*-Bestimmung als Indazol erkannt wurde. Bei einem Versuche wurden 0.3, bei einem anderen 0.35 g

<sup>1)</sup> Vorläuf. Mittheilung, Chemiker-Zeitung 21, 158 [1897].

erhalten. Aus dem rothen Niederschlag liess sich mit Aether kein Indazol mehr extrahiren, dasselbe war vollständig in der wässrigen Lösung geblieben. Der rothe Körper, das Hauptproduct der Reaction, wurde durch Umkristallisiren aus Benzol, in dem er leicht, und aus Alkohol, in dem er schwer löslich ist, gereinigt und ergab alsdann rothe, bei 146—147° schmelzende Nadeln. Die Vermuthung, dass dieser Körper Tolyl-disazo-Kresol sei, wurde durch die Analyse:



und den genauen Vergleich mit dem aus Orthokresol und zwei Molekülen *o* Diazotoluol erhaltenen Disazoderivate bestätigt.

### *I. Indazole aus Nitro-Orthotolidinen.*

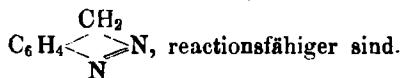
1. *B-6'-Nitroindazol*, Schmp. 186.5°—187.5°. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht sublimirbar in schwach gelben Nadeln.

Zur Darstellung ist die Verkochung in saurer Lösung am vortheilhaftesten. Die bei der Zersetzung in neutraler und essigsaurer Lösung erhaltenen Nebenproducte sind nicht näher untersucht worden, dagegen wurde das bei der Zerlegung in Eisessig erhaltene analysirt und charakterisiert: 2 g des Nitramins wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 6.6 ccm  $\text{"/}_1$ -*n*-Nitrit diazotirt. Nach 48 Stunden war kein Diazokörper mehr vorhanden, und auf dem Gefässboden befanden sich schöne, orange gefärbte Krystallnadeln (0.2 g). Die abfiltrirte Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt, wobei ein brauner Körper ausfiel. Es wurde von demselben getrennt und in 250 ccm Wasser gegossen. Nach einiger Zeit krystallisierten lange, etwas bräunlich gefärbte Nadeln aus; Gewicht 1 g, Schmp. 183—184°, also fast reines Indazol. Aus den Mutterlaugen wurden mit Benzol-Aether noch weitere 0.5 g Indazol erhalten, also im Ganzen 70 pCt.

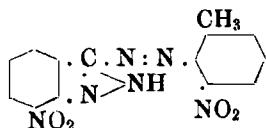
Bei einem zweiten Versuche ergaben 6.5 g *o*-Nitro-*o*-Toluidin 4 g (61 pCt.) Indazol und 0.7 g der gelbrothen Krystalle.

Durch Umkristallisiren aus Eisessig, in dem er in der Hitze gut löslich ist, wird der neue Körper in schönen orangefarbenen Nadeln erhalten, die zwischen 250—251° schmolzen. In Wasser ist er praktisch unlöslich, ebenso in Chloroform, Aether und Benzol. In Alkohol löst er sich wenig; durch Wasser scheiden sich aus der weingeistigen Lösung gelbe Flocken aus. In Alkohol unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, die beim Verdünnen mit mehr Schwefelsäure orange wird. Wasser scheidet den Körper aus dieser Lösung unverändert wieder ab in fast weissen Flocken. Es findet also keine Stickstoffentwicklung statt, und somit kann der vorliegende Körper keine Diazoamidoverbindung sein, wie sie ja aus Nitraminen, die in Eisessig gelöst sind, mit  $\text{HNO}_3$  leicht entstehen könnte. Nach diesen Eigenschaften, sowie den analytischen Daten, ist es sehr wahrschein-

lich, dass der Körper ein Dinitroindazolazotoluol ist, ein Nitroderivat also der von Bamberger erhaltenen Azokörper. Synthetisch konnte ich zwar ein solches Product nicht erhalten, da ja — wie im allgemeinen Theile angeführt — Nitroindazole mit Diazokörpern nicht kuppeln. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Indazole in der bisher nicht isolirten, theoretisch zuerst entstehenden Zwischenform:

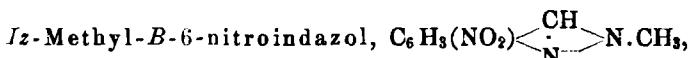


Der Körper dürfte nach Analogie mit den Bamberger'schen Producten die Formel:



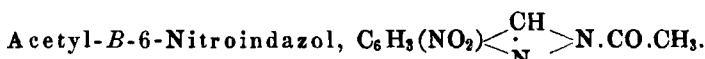
haben, womit das Resultat der Analysen gut stimmt.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 51.53, H 3.07, N 25.76.  
Gef. » 51.24, » 3.16, » 25.82.



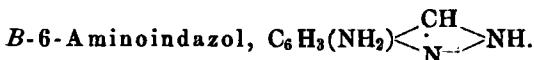
wird erhalten, indem man 4 g 6-Nitroindazol in 2 g Kalilauge und 50 ccm Wasser löst und dazu 5 g Dimethylsulfat giebt. Nach 2–3 Minuten schied sich ein braunes Oel aus. Es wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen erstarre das Oel und aus der Flüssigkeit schieden sich verfilzte Nadelchen aus. Das Reactionsproduct wurde zuerst aus Wasser, hierauf aus Alkohol krystallisiert. Das einmal krystallisierte Präparat schmilzt bei  $80^{\circ}$ , das reine bei  $144-145^{\circ}$ . Danach scheinen sich zwei Isomere zu bilden, deren eines in den Mutterlaugen blieb. Schöne gelbe Nadelchen; sehr beständig gegen hydrolysirende Agentien.

$C_8H_7N_3O_2$ . Ber. N 23.74. Gef. N 23.93. 24.37.



0.5 g Nitroindazol wurden in 3 ccm Acetanhydrid gelöst, gekocht und die Lösung in Benzol gegossen. Nach Zusatz von Ligroin kristallisierte das Acetyl derivat in weissen Blättchen vom Schmp. 131—132° aus. Der Körper ist sehr zersetzblich; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird reines Nitroindazol vom Schmp. 186.5—187.5° erhalten.

$C_9H_7N_3O_3$ . Ber. N 20.43. Gef. N 19.85.



Wird leicht durch Reduction mit Ferrohydroxyd oder Schwefelammon aus dem entsprechenden Nitroderivat erhalten.

Eine Lösung von 8 g Nitroindazol in Alkohol wurde mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 81 g Eisenvitriol versetzt, mit Ammoniak übersättigt, gut durchgeschüttelt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann heiss vom gebildeten Ferrihydroxyd abfiltrirt. Sodann wurde eingedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Silberweisse Blättchen, Schmp. 155—156°, die, dem Lichte ausgesetzt, sich schwach röthen.

Leicht löslich, selbst in kaltem Alkohol, schwer in Wasser, löslich in Benzol, wenig in Ligroin. Eisenchlorid färbt die saure Lösung zuerst fuchsinroth. Die Farbe geht durch violett in indigblau über. Chromsäure wirkt ähnlich, aber die Farbe bleibt bei violett stehen.

$C_7H_7N_3$ . Ber. N 31.57. Gef. N 31.92.

Die Diacetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadeln oder Prismen, aus Benzol in Blättern und schmilzt bei 160.5—161.5°.

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ . Ber. N 19.35. Gef. N 19.36.

Die Paranitrobenzalverbindung,



wird erhalten, indem man die heißen, alkoholischen Lösungen von 0.5 g Amidoderivat und 0.5 g *p*-Nitrobenzaldehyd vereinigt. Prächtige goldgelbe Nadeln, Schmp. 227—229°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

$C_{14}H_{10}N_4O_2$ . Ber. N 21.05. Gef. N 21.19.

## 2. *B-1-Nitroindazol*, Schmp. 181°.

Von Witt, Noëting und Grandmougin sind die Eigenchaften dieser Verbindung eingehend studirt und eine Anzahl Derivate derselben dargestellt worden. Ausser diesen sind noch ein Chlorhydrat, ein Chloroplatinat, eine Benzyl- und eine Benzoyl-Verbindung erhalten worden.

Zur Darstellung des Chlorhydrates wird 1 g 1-Nitroderivat in 300 ccm Benzol gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis sich der entstandene schneeweisse Niederschlag nicht mehr vermehrte. Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet; das erhaltene weisse Pulver schmilzt bei 168.5—169.5°; bei 173° etwa wird es wieder fest und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die dann bei 178—179° von Neuem flüssig wird. Es wird also beim Erhitzen die Salzsäure glatt abgespalten und das Indazol regenerirt (Schmp. 181°). Wasser und Alkohol spalten die Salzsäure ebenfalls ab.

$(C_7H_5N_3O_2)_2HCl$ . Ber. Cl 9.77. Gef. Cl 9.59, 9.42.

Wir haben somit ein Salz, in dem auf 1 Mol. Salzsäure 2 Mol. Aminbase kommen.

Das Chloroplatinat, welches sich in alkoholischer Lösung nicht erhalten liess, wurde auf folgende etwas eigenthümliche Art dargestellt: 0.5 g Nitroindazol wurden in 20 ccm eines Gemisches von gleichen Theilen Acetanhydrid und Eisessig gelöst und mit 5 g einer 20-procentigen, wässrigen Platinchloridlösung versetzt. Nach 1–2 Minuten tritt starke, bis zum Sieden gehende Erwärmung ein und beim Abkühlen scheidet sich die Platinverbindung in gelben Nadelchen aus. Die auf Thon abgehende und im Vacuum getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse 25.88 und 26.11 Pt; für  $(C_7H_5N_3O_3)_2H_2PtCl_6$  berechnen sich 26.48 pCt.

Wasser zersetzt die Verbindung sofort unter Rückbildung von Nitroindazol.

Das Methyl-Nitroindazol lässt sich sehr bequem durch Schütteln einer alkalischen Indazollösung mit Dimethylsulfat erhalten. Es hat die von Witt, Noelting und Grandmougin beschriebenen Eigenschaften. Hinzuzufügen ist, dass es stärker basisch als die Muttersubstanz ist, sich z. B. in 15-prozentiger, wässriger Salzsäure löst, und aus dieser Lösung mit  $H_2PtCl_6$  gefällt werden kann. Aus 20-prozentiger Salzsäure bildet das Platin-doppelsalz schöne, gelbe Krystalle, die durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Methylindazol zersetzt, von Aether aber nicht angegriffen werden.

$(C_8H_7N_3O_3)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 25.5. Gef. Pt 25.33.

Die Benzylverbindung,  $C_6H_5(NO_2)-\begin{array}{c} CH \\ | \\ N \end{array}-N.C_6H_5$ ,

lange, gelbliche, bei 111–112° schmelzende Nadeln, wird durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholisch-alkalische Lösung des Indazols erhalten und am besten aus Methylalkohol krystallisiert.

$C_{14}H_{11}N_3O_2$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.66.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung,

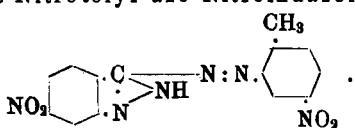
$C_6H_5(NO_2)-\begin{array}{c} CH \\ | \\ N \end{array}-N.CO.C_6H_5$ ,

löst man 3 g Nitroindazol in einer aus 1.2 g Kalilauge, 5 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser hergestellten Lauge und schüttelt mit 3 g Benzoylchlorid. Die krystallinisch ausgeschiedene Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert und bildet alsdann schöne, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 165–165.5°. Sie ist beständiger als die Acetylverbindung, wird aber durch verdünnte Natronlauge leicht verseift.

$C_{14}H_9N_3O_3$ . Ber. N 15.74. Gef. N 16.09.

Beim Verkochen des diazotirten Nitrotoluidins in mineralsaurer Lösung bilden sich, wie bekannt, stets das Indazol und das Kresol gleichzeitig und müssen getrennt werden, wodurch stets Verluste resuliren. Versetzt man die mineralsaure Diazolösung mit einem Ueberschuss Natriumacetat und erwärmt auf dem Wasserbade, so entwickelt sich nur sehr wenig Stickstoff, und es scheidet sich in der Wärme schon eine nicht bedeutende Menge eines braunen Körpers aus. Wenn man die Lösung von diesem filtrirt und erkalten lässt,

krystallisiert in erheblicher Menge fast reines Nitroindazol. Aus den Mutterlaugen kann durch Extraction mit Aether noch eine weitere kleine Quantität gewonnen werden, die mit einer Spur Nitrokresol verunreinigt ist. Die Gesamtausbeute schwankte zwischen 75 und 80 pCt., während etwa 20 pCt. von dem braunen Körper erhalten wurden. Dieser Letztere ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich oder sehr schwer löslich, lässt sich aber aus Anilin oder aus seinem 400-fachen Gewicht siedenden Eisessigs krystallisieren. Er bildet sodann braungelbe Flittern, die sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen zersetzen; in Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe und wird durch Wasser unzersetzt wieder ausgefällt. Drei Stickstoff- und zwei Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen (deren Zahlen durch einen Unfall verloren gegangen sind) geben Resultate, die genau auf  $C_7H_5N_3O_2$ , resp. auf das Doppelte,  $C_{14}H_{10}N_6O_4$ , stimmen. Dieses ist nur die Zusammensetzung eines Nitrotolyl-azo-Nitroindazols,



Da auch die Eigenschaften des Körpers mit denen, die von einer derartigen Verbindung zu erwarten sind, stimmen, so bin ich geneigt zu vermuten, dass dieser Körper vorliegt.

Die Zersetzung in neutraler Lösung giebt weit weniger gute Ausbeuten an Indazol.

Die mineralsaure Diazolösung wird mit Soda bis zur Alkalizität versetzt und sich selbst überlassen, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Die Flüssigkeit, in der sich ein brauner Niederschlag abgesetzt hat, wird mit Aetzkali erwärmt, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag ist ein noch nicht ganz reines Indazol; aus den Mutterlaugen kann noch eine weitere Menge erhalten werden. Das Nebenprodukt wurde nicht untersucht. Da die Gesamtausbeute an Indazol höchstens 40–45 pCt. beträgt, so ist diese Methode hier nicht empfehlenswerth.

Die besten Ausbeuten erhält man nach der Eisessigmethode.

Löst man das Nitramin in Eisessig und lässt die zum Diazotiren nothwendige Menge Natriumnitritlösung langsam zufließen, so erhält man neben dem Diazokörper stets einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der, mit Mineralsäuren erwärmt, Stickstoff entwickelt. Er löst sich mit rother Farbe in concentrirter Kalilauge und fällt beim Verdünnen wieder aus. Schmp. 195° (statt 200–210°). Es ist demnach der entsprechende Diazoamidokörper  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ .

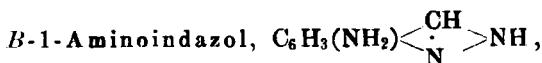
Giebt man indessen die gesamte  $\text{NaNO}_2$ -Menge auf einmal zu, so wird dieser Körper nicht gebildet, sondern eine klare Diazolösung erhalten.

Es wurden ein Versuch in der Wärme und drei andere bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, die ca. 96 pCt. Ausbeute ergaben.

Beispiel: 10 g Nitramin, 500 ccm Eisessig, 33 ccm  $2/1$ -n.-Nitrit. Nachdem die Diazoreaction verschwunden war, wurde von einem braunen Nebenprodukt 0.35 g abfiltrirt, die Flüssigkeit auf ein Viertel ihres Volumens abdestillirt,

das Indazol krystallisiren gelassen und der Rest aus den Mutterlaugen mit Wasser gefällt. Ausbeute über 10 g. Der braune Körper ist mit dem oben beschriebenen, bei der Zersetzung in verdünnter essigsaurer Lösung erhaltenen identisch.

Durch die Essigsäuremethoden ist das *B*-1-Nitroindazol zu einem sehr leicht zugänglichen Körper geworden, da das entsprechende Nitrotoluidin ein billiges Handelsproduct ist.

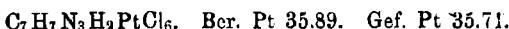


ist von W., N. und G., loc. cit., auch schon ausführlich untersucht worden. Des weiteren wurden noch folgende Verbindungen dargestellt.

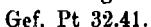
**Chloroplatinat,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .**

0.5 g Indazolbase werden in wenig 10-prozentiger Salzsäure gelöst und dazu 10 ccm (20-prozentiger) Platinchlorwasserstoffsäurelösung gegossen (in der Kälte). Bald beginnt das Salz, sich in schönen, sternförmig angeordneten Nadelchen auszuscheiden. Wird nicht, nachdem der grösste Theil der Doppelverbindung auskrystallisiert ist, abgesaugt, so werden die Nadelchen orange, dann braun und schliesslich verwandelt sich die ganze Krystallmasse in ein chocoladenbraunes Pulver; in der Wärme erfolgt diese Zersetzung noch rascher. Zur Analyse wurden die abfiltrirten Krystalle zwischen Filtrierpapier ausgepresst und dann im Vacuum getrocknet. Die Platinbestimmung des orangefarbenen Productes ergab eine viel geringere Platinmenge, als dem reinen Salz entspricht. Der Platingehalt des braunen Pulvers liegt zwischen beiden.

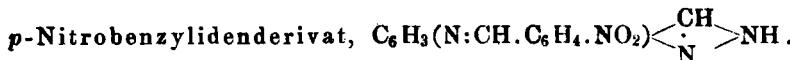
I. Chloroplatinat: gelbe Nadelchen. 0.2072 g Sbst. gaben beim Glühen 0.074 g Pt.



II. Orangefarbene Krystalle: 0.1364 g Sbst.: 0.0442 g Pt.

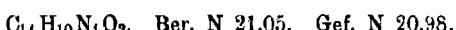


III. Chocoladenbraunes Pulver: Aus 0.1432 g Sbst. erhält man 0.05 g Pt.  
Gef. Pt 34.92.

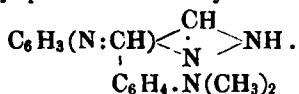


0.65 g Amidoindazol und 0.75 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden getrennt in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen dann vermischt. Beim Abkühlen fiel das Benzalderivat in mikroskopischen Krystallen aus. Durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol wurde ein reines Product, das bei 215—216° schmolz, erhalten.

Es zeigt bei weitem nicht die hohe Krystallisationsfähigkeit der 6-Amidobenzylidenverbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.



## Dimethylparaminobenzylidenderivat,



Diese Verbindung entsteht sowohl durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der Componenten als auch beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung.

Sie ist in heissem Alkohol sehr, in kaltem ziemlich löslich. Von siedendem Benzol wird sie leicht aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten in körnigen, gelben Krystallen mit bläulichem Oberflächen schimmer. Schmp. 198—199°. Zum Umkrystallisiren ist es noch besser, die heisse Benzollösung bis zur bleibenden Trübung mit Ligroin (Sdp. 100°) zu versetzen. Die Verbindung ist ein Azomethin mit auxochromer Gruppe; sie ist ein intensiver gelber Farbstoff. Seide und tanningebeizte Baumwolle werden kräftig und ausgiebig gefärbt. Die Färbungen sind verhältnismässig säure- und koch-ächt. Die essigsäure ebenso wie die salzsäure Lösung der Benzalverbindung sind gelb bis orange. Durch längeres Kochen in säurehaltiger Lösung wird sie in Dimethylaminobenzaldehyd und Amin gespalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ . Ber. N 21.21. Gef. N 21.34.

Doppelverbindung von *B*-1-Aminoindazol mit Trinitrobenzol,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ . Schmp. 153—154°.

Werden die absolut alkoholischen, heiss concentrirten Lösungen von 0.7 g Amidoindazol und 1.1 g Trinitrobenzol gemischt, so erhält man eine tiefrothe Lösung. Ein Tropfen derselben wird auf einem Uhrglas verdunstet und die erhaltenen Krystalle eingeimpft. Nach einiger Zeit sind lange, rubinrothe Nadeln entstanden, welche abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet werden.

Die erhaltene Doppelverbindung ist sehr zersetzblich. Mit Alkohol erwärmt, wird sie zum grössten Theil gespalten; ähnlich wirkt Aether. Benzol verwandelt die rothen Nadeln sofort in weisse Pseudomorphosen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153—154°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_5$ . Ber. N 24.33. Gef. N 24.65, 24.63.

Dinitrophenyl-*B*-1-Indazolylamin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH})\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array} \text{NH}.$

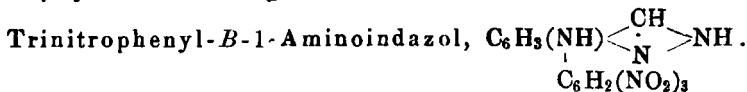
0.8 g Aminoindazol und 1.1 g Dinitrochlorbenzol (1.3.4) werden beide in wenig Alkohol gelöst und die Flüssigkeiten vermischt, und mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 0.3 g Natriumacetat versetzt, wobei die Farbe des Gemisches tiefbräun wird. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbade und lässt dann abkühlen; es krystallisiert das Nitramin in schönen, rothgelben Nadeln aus. Aus

erkaltender, heiss gesättigter Alkohol-Benzol-Lösung wird es rein erhalten. Schmp. 161°.

Die Verbindung wird von Alkali mit dunkelrother Farbe aufgenommen. Sie ist ein schwacher, gelber Farbstoff für Seide und Wolle.

$C_{13}H_9N_5O_4$ . Ber. N 23.41. Gef. N 23.25, 22.89.

Nach L. Cassella & Co., D. R.-P. 118079, liefert sie mit Natriumpolysulfid einen olivgrünen Schwefelfarbstoff.



Die Verbindung wurde, wie die vorige, dargestellt aus 1 g Aminoindazol und 1 g Pikrylchlorid.

Durch Umkristallisiren aus Benzol-Alkohol werden orangefarbene Nadelchen erhalten, die sich bei 240° zu zersetzen beginnen, zwischen 240—250° flüssig werden, und in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. In wenig wässrigem Alkali löst sich die Verbindung mit brauner Farbe; durch Zusatz von mehr Alkali wird die Lösung gelb. Beim theilweisen Neutralisiren kehrt die rothe Farbe wieder. Aehnlich verhält sich Trinitrooxydiphenylamin. Die Dinitrooxyverbindung und das Dinitroindazolylamin geben nur rothe Alkalilösungen. Die gelben Lösungen enthalten vielleicht die Dimetallsalze.

Durch Schmelzen mit Natriumpolysulfid erhält man einen braunen Schwefelfarbstoff, der ungebeizte Baumwolle anfärbt. Das Trinitramin färbt Wolle und Seide auf essigsaurem Bade gelb.

### 3. *B*-3-Nitroindazol, Schmp. 203°.

In saurer Lösung bildet sich zu etwa 90 pCt. das schon von Ullmann<sup>1)</sup> beschriebene Nitrokresol, daneben lassen sich 8—10 pCt. Indazol isoliren.

Neutralisiert man die saure Lösung mit Natriumacetat und erhitzt, so entspricht die entwickelte Stickstoffmenge ungefähr 20 pCt. der angewandten Base und es scheidet sich ein brauner, in Wasser unlöslicher Körper aus. Man filtrirt kochend und isolirt aus der Lösung ca. 60 pCt. Indazol. Kresol wurde gar keines gefunden. Der braune Körper ist in Alkalien löslich, kry stallisiert aus Alkohol in kleinen, orangefarbenen Warzen und schmilzt bei 147—

150°. Wahrscheinlich ist er  $\text{NO}_2 \text{CH}_3 \text{NO}_2 \text{CH}_3$   
 $\text{N:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , entstanden durch  
 Einwirkung der Diazoverbindung auf das gebildete Phenol.

Versetzt man die saure Diazolösung mit überschüssiger Soda, so entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag und nach 5 Minuten ist keine Diazover-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1957 [1884].

bindung mehr vorhanden. Durch Behandeln mit Alkali wird der braune Körper von dem Indazol, von dem sich 55—60 pCt. bilden, getrennt. Dieser braune Körper, der vielleicht die Disazoverbindung, wie bei dem Orthotoluidin ist, wurde nicht näher untersucht.

Eine nahezu quantitative Ausbeute an Indazol erhält man in Eisessig:

10 g *vic.-m* Nitrotoluidin werden in 500 ccm Eisessig gelöst und mit der berechneten  $\text{NaNO}_2$ -Menge, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Nach 16—18-stündigem Stehen ist kein Diazokörper mehr nachweisbar. Nachdem etwa  $\frac{2}{3}$  des Eisessigs abdestillirt worden sind, versetzt man mit 600 ccm siedenden Wassers und erhitzt so lange, bis alles zuerst ausgeschiedene Indazol wieder gelöst ist. Man trennt durch Filtrieren von einer Spur gebildeten Harzes und lässt erkalten. Der auskristallisierte Haupttheil des 3-Nitroderivats ist sehr rein (Schmp. 203°). Diese Arbeitsmethode empfiehlt sich für alle *o*-methylirten Nitramine, welche nach dem »kalten Eisessigverfahren« gute Ausbeuten liefern.

Auch aus der Diazoamidoverbindung des bei 91° schmelzenden Nitrotoluidins, einem in schönen, gelben Nadeln krystallisirenden, bei 191° schmelzenden Körper lässt sich das Nitroindazol durch Kochen mit Eisessig erhalten, wobei natürlich die Hälfte als Nitrotoluidin regenerirt wird.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ . Ber. N 22.22. Gef. 22.46.

Das Nitroindazol krystallisiert aus siedendem Wasser in weissen, seidenglänzenden Nadeln; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Löslich in Alkalien mit gelber resp. rother Farbe, je nach der Concentration, wenig flüchtig mit Wasserdampf. Schmp. 203°. Wird die alkalische Lösung auf circa 80° erwärmt, so wird sie dunkel und nach kurzer Zeit scheidet sich ein schwarzer, harziger Körper aus. Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen auch die Homologen dieses Nitroindazols. Aus der Benzollösung fällt Salzsäuregas ein Chlorhydrat in weissen Flocken aus. Das Chloroplatinat, in der gleichen Weise wie bei *B-1*-Nitroindazol dargestellt, bildet gelbe Nadelchen und hat ähnliche Eigenschaften wie sein Isomeres.

Ber. Pt 26.48. Gef. Pt 26.25.

Methyl-*B-3*-Nitroindazol,  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{NO}_2)<\text{N}-\text{CH}_3>\text{N}.\text{CH}_3$ .

4 g Indazol wurden in etwas mehr als der theoretischen Menge wässrigen Kaliumhydroxyds gelöst und mit Methylsulfat gemischt. Es schied sich sogleich ein braunrothes Oel ab. Nachdem noch einige Zeit auf circa 60° erwärmt worden war, wurde gekühlt, wobei das Oel erstarrte und aus der Lösung schöne, gelbe Nadeln ausfielen. Das Reactionsproduct wurde aus alkalischem Wasser umkrystallisiert, wobei gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 81—82° erhalten wurden.

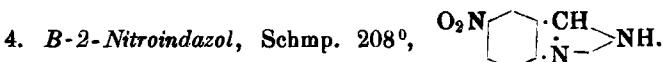
Ob sich bei der Reaction 2 Isomere (wie in anderen Fällen) bildeten, die durch Krystallisiren aus Wasser nicht getrennt werden könnten, ist noch nicht untersucht.

Das Methyllderivat ist in Alkohol sehr löslich, destillirbar, in verdünnten Mineralsäuren löslich (z. B. 15-prozentiger Salzsäure) und gegen Alkalilösungen auch in der Wärme beständig.

$C_8H_7N_3O_2$ . Ber. N 23.74. Gef. N 23.78.

Die Benzoylverbindung wie bei B-1 dargestellt, krystallisiert in schönen, weissen Nadeln vom Schmp. 162—163°.

$C_{14}H_9N_3O_3$ . Ber. N 15.74. Gef. N 15.66.



Beim Verkochen in mineralsaurer Lösung erhält man ausschliesslich Kresol; in mit Acetat oder Carbonat versetzter werden annähernd 40 pCt. Indazol erhalten neben braunen, nicht näher untersuchten Producten; in Eisessig endlich erhält man mit guter Ausbeute Indazol.

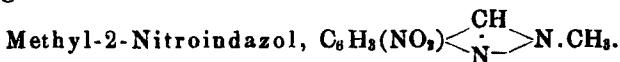
I. 2 g *p*-Nitro-*o*-toluidin wurden in 100 ccm Eisessig wie gewöhnlich diazotirt und die erhaltene Lösung einige Tage sich selbst überlassen. Das Indazol wurde auf die öfter angegebene Weise isolirt. Ausbeute 82 pCt. der angewandten Base (1.75 g, Schmp. 203—206).

II. 2 g Base auf gleiche Weise verarbeitet. (Entwickelter N<sub>2</sub>: 22 ccm bei 16° und 73.9 cm Druck.) Ausbeute 84 pCt. (1.8 g Indazol).

III. 2 g Base. Ausbeute (1.9 g) 89 pCt.

IV. 10 g Base nach 60 Stunden. Ausbeute (9.25 g) 86 pCt.

Das Indazol krystallisiert in weissen, seidenglänzenden Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht, in Aceton und Eisessig sehr leicht löslich; unlöslich in Ligroin. Schmp. 208°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Die concentrirte, alkalische Lösung ist roth, die verdünnte gelb.



Wurde ganz ähnlich wie die Isomeren aus der Alkaliindazol-lösung mit Methylsulfat erhalten.

Wird das Rohproduct aus Wasser umkristallisiert, so bleibt der Schmelzpunkt constant bei 109—110°. Durch einmaliges Umkristallisiren aus Benzol-Ligroin (Ligroin-Sdp. 100—150°) erhält man gelbe Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Es haben sich hier sehr wahrscheinlich 2 Isomere gebildet, von denen das Eine nicht untersucht wurde. Das erhaltene Methyllderivat ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. Wässriges und alkoholisches Alkali wirken nicht spaltend. Es ist in 12—15-prozentiger Salzsäure noch löslich. Bei Zusatz von mehr Wasser tritt hydrolytische Dissoziation ein. Mit Platinchlorwasserstoff bildet sich ein ziemlich beständiges Doppelsalz: schöne, gelbe Nadeln. Wasser und Alkohol zersetzen dies Salz; aus salzsäurehaltigem Wasser ist es krystallisirbar. Da es ziemlich schwer

löslich ist, so lässt sich mit seiner Hülse noch sehr wenig Base nachweisen. Das Methylindazol ist bei gewöhnlichem Druck destillirbar, wenn auch nicht ganz unzersetzt. Bei starkem Erhitzen verpufft es unter Bildung weisser, nach Cyan riechender Dämpfe.

$C_8H_7N_3O_2$ . Ber. N 23.74. Gef. N 24.07.

Acetyl-2-Nitroindazol,  $C_6H_3(NO_2)<^{\text{CH}}_N>N.CO.CH_3$ .

0.5 g Indazol wurden in einigen Cubikcentimetern Acetanhydrid gelöst und mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es wurde dann bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten schneeweisse Nadelchen aus, die abfiltrirt und mit Benzol gewaschen wurden.

Schmp. 158—159°. Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung spaltet das Acetyl derivat; Kalilauge zerlegt schon in der Kälte.

$C_9H_7N_2O_3$ . Ber. N 20.48. Gef. N 20.61.

Chlor-*B*-2-Aminoindazol,  $C_6H_2Cl(NH_2)<^{\text{CH}}_N>NH$ .

Wird 2-Nitroindazol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, so entsteht das entsprechende Aminoderivat, und zugleich tritt Chlor in den Kern, wie auf qualitativem sowie auf quantitativem Wege nachgewiesen wurde.

Eine solche Chlorirung von Indazolen bei der Reduction haben bereits Gabriel und Stelzner (diese Berichte 29, 306 [1896]) beim 6-Nitro-2-methyliudazol festgestellt. Die gleichen Forscher fanden, dass 1-Nitroindazol unter diesen Umständen nicht chlorirt wird.

6 g Nitroindazol wurden nach und nach in eine Lösung von 18 g Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen und das Gemisch, bis alles vollkommen gelöst war, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Entzinnen wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Der bräunlich gefärbte Chlorhydratrückstand wurde mit heissem Wasser behandelt, die Lösung von etwas ungelöstem, schwarzem Körper getrennt und mit Thierkohle entfärbt. Auf Zusatz von Sodalösung wurde die Base in seidenglänzenden Flitterchen erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser blieb der Schmelzpunkt constant: 172—173°. Beim Schmelzen entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fuchsinsrot wird. Die Base zeichnet sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen aus; beim langsamem Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung erhält man lange, weisse Nadeln. Alkohol nimmt das Derivat leicht, schon in der Kälte, auf. Aus erkaltender, heißer Benzollösung erhält man schöne Krystalle. Aether löst in der Kälte und Wärme sehr gut.

$C_8H_6ClN_3$ . Ber. N 25.15, Cl 21.15.

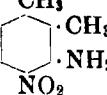
Gef. » 25.66, 25.12, » 21.07.

Mit Ferrohydroxyd oder mit Schwefelammonium würde man zweifellos das Aminoindazol selbst erhalten; der Versuch soll gelegentlich einmal gemacht werden.

*II. Indazole aus nitrirten vic.-Orthoxylidinen.*

*5. B-3-Methyl-6-Nitroindazol*, Schmp. 180—181°.

Beim Verkochen in mineralsaurer Diazolösung liefert das Nitro-

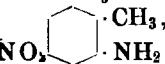
CH<sub>3</sub>  
xylidin, ·NH<sub>2</sub>, so zu sagen quantitativ Indazol; bei der spon-

tanen Zersetzung der Eisessigdiazolösung in der Kälte circa 90 pCt., in mit Acetat oder Soda versetzter dagegen nur etwa 50 pCt. Es ist also hier die saure Verkochung als die einfachste Darstellungsweise zu empfehlen.

Das Indazol krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen, goldglänzenden Nadeln und zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Körper dieser Klasse.

*6. B-3-Methyl-1-Nitroindazol*, Schmp. 177—178°.



Das Nitroxylidin, ·NH<sub>2</sub>, giebt beim Verkochen in saurer Lösung circa 40 pCt. Indazol und 50 pCt. Xylenol; in neutraler circa 37 pCt. Indazol, in verdünnt und concentrirt essigsaurer dagegen ungefähr 90 pCt.

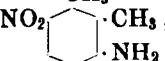
Die »kalte Eisessigmethode« ist die bequemste, denn sie liefert sofort mit 94 pCt. Ausbeute ein reines Product.

Das Indazol bildet gelblich-weiße, bei 177—178° schmelzende Nadeln.

Das Xylenol ging durch einen Unfall verloren.

*7. B-3-Methyl-2-Nitroindazol*, Schmp. 259°.



Das Nitroxylidin, ·NH<sub>2</sub>, liefert in saurer Lösung glatt

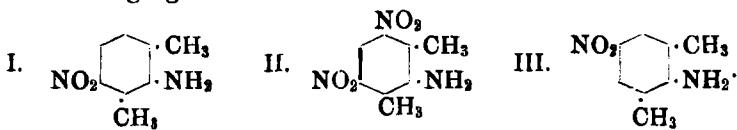
das Xylenol; Indazol konnte nicht nachgewiesen werden. In verdünnt essigsaurer Lösung bildet sich Indazol neben Xylenol zu etwa 40 pCt. in sodaalkalischer zu 33 pCt.; die Isolirung und Reinigung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die »kalte Eisessigmethode« giebt auch hier ein vorzügliches Resultat.

Das Indazol bildet gelblich-weiße Nadeln, die im Gegensatz zu den früher beschriebenen Derivaten in Eisessig ziemlich schwer lös-

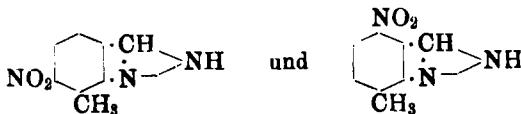
lich sind. Von allen analogen Verbindungen zeigt es den höchsten Schmelzpunkt.

*III. Indazol aus nitrirten vic.-Metaxylidinen.*

Behandelt wurden das Mononitroderivat (I) und das Binitro-derivat (II); das zweite Mononitroderivat (III) konnte bis jetzt unter keinen Bedingungen erhalten werden.



Wie man aus der Formel sieht, können aus dem Mononitroxylidin zwei verschiedene Indazole:



sich bilden, und in der That bekommt man auch zwei Verbindungen, Schmp. 175—176° bzw. 222.5°, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen.

*8. B-6-Methyl-1-(bezw. 3)-Nitroindazol.*

In saurer Lösung bildet sich nur sehr wenig Indazol, in verdünnt essigsaurer und in neutraler erhält man bis zu 60 pCt., in Eisessig mit Leichtigkeit über 90 pCt. Da das Ausgangsmaterial kostspielig ist, ist natürlich die letzte Methode hier die einzige angezeigte. In allen Fällen bilden sich die beiden Isomeren, die durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser leicht getrennt werden können. Der schwerer lösliche Körper schmilzt bei 222.5°, der leichter lösliche bei 175—176° nicht ganz scharf. Im Uebrigen zeigen beide die allgemeinen Eigenschaften der Nitroindazole.

*9. B-6-Methyl-1,3-Dinitroindazol, Schmp. 200°.*

Das Dinitroxylidin, besitzt noch ganz ausgeprägte basische Eigenschaften; es löst sich leicht in 50-proc. Schwefelsäure und lässt sich in dieser Lösung glatt diazotiren. Die Lösung wird alsdann verdünnt und verkocht. Das aus der Lösung direct ausgeschiedene Indazol betrug 86 pCt. der theoretischen Menge. Nebenproducte scheinen sich nicht zu bilden. Die Zersetzung unter anderen Bedingungen wurde nicht studirt.

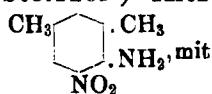
Das Dinitroindazol aus Alkohol und sodann aus Benzol umkristallisiert, bildet lange, prismatische, schwach gelbe Krystalle, welche nach dem Filtriren bald trübe werden (Krystallbenzol?) und bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Alkohol, Holzgeist und Benzol leicht, in Aceton sehr leicht löslich, fast unlöslich dagegen in siedendem Wasser. In Aetalkali löst es sich mit blutrother Farbe. Aus der Benzollösung fällt Salzsäuregas ein Chlorhydrat aus.

*IV. Indazole aus nitrirten *as*-Metaxylidinen.*

Die sämmtlichen hierher gehörigen Amine haben eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe in Parastellung zum Aminrest, was, wie in der Einleitung hervorgehoben, einen ungünstigen Einfluss auf die Ausbeute an Indazol hat. Gute Ausbeuten konnten vielfach nur unter gauz bestimmten Bedingungen und zuweilen überhaupt nicht erhalten werden.

*10. B-2-Methyl-6-Nitroindazol*, Schmp. 192.5°.

Diese Verbindung wurde von Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> durch Verkochen der Diazoverbindung des Nitroxylidins,



einer Ausbeute von 40 pCt. erhalten. In neutraler oder verdünnt essigsaurer Lösung ist sie noch weniger günstig (23—24 pCt.). Nach der Eisessig-Methode wurden auch nicht viel bessere Resultate erhalten.

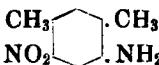
1. 1 g des *o*-Nitramins wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, diazotirt und die Lösung sich selbst überlassen; nachdem kein Diazokörper mehr nachzuweisen war, wurde wie gewohnt aufgearbeitet. Ausbeute 48 pCt. (0.52 g, Schmp. 182° unscharf).

2. 1.7 g Amin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und diazotirt. Die Diazolösung wurde langsam in 150 ccm siedendem Eisessig tropfen gelassen. Die braune, verkochte Flüssigkeit wurde eingeeigt und auf Indazol verarbeitet. Direct wurden 0.82 g Indazol erhalten (Schmp. 188—189° statt 192.5°). Weitere 0.15 g konnten durch Extraction der Mutterlaugen mit Benzoläther erhalten werden. Ausbente 53 pCt. (0.97 g).

Eigenschaften und Umsetzungen der Verbindung sind von den oben genannten Autoren eingehend studirt worden.

*11. B-2-Methyl-1-Nitroindazol*, Schmp. 173—174°.

Das Nitroxylidin,



Lösung verkocht, ausschliesslich das Xylenol; in verdünnt essigsaurer oder in neutraler erhält man Indazol in sehr mangelhafter Ausbeute (6.3 pCt.).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 306 [1896].

Nach der Eisessigmethode kann man jedoch unter bestimmten Verhältnissen eine recht glatte Reaction erzielen.

1. 5 g Nitramin, gelöst in 200 ccm Eisessig, wurden wie gewöhnlich diazotirt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Stickstoff wurde nach Methode II (siehe allgemeiner Theil) bestimmt. Nach ungefähr 16—20 Stunden hörte die Gasentwickelung auf; die Zersetzung war somit beendet. Die Lösung war dunkelroth geworden und enthielt einen braunen Niederschlag (Schwefelsäurelösung violet). Die Eisessiglösung wurde concentrirt, mit Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und mit Tierkohle längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Filtriren wurde erkalten gelassen und wie gewöhnlich aufgearbeitet.

Indazolausbeute 1.4 g, Schmp. 170°.

Stickstoff-Bestimmung: 100 ccm N bei 150 und 74.7 cm Druck, entsprechend 13.7 pCt. Xylenol (von der angewandten Base) I-Ausbeute: 24.3 pCt. der Base.

Die Versuche 2—5 wurden mit derselben Menge ausgeführt.

2. 102 ccm N<sub>2</sub> bei 140 und 75.0 cm Druck entsprechend 14 pCt. Xylenol.

3. 60 ccm N<sub>2</sub> bei 190 und 75.0 cm Druck, entsprechend 8.4 pCt. Xylenol. I-Ausbeute: 31.7 pCt. (1.7 g).

4. 80 ccm N<sub>2</sub> bei 190 und 78.5 cm Druck, entsprechend 14 pCt. Xylenol. I-Ausbeute: 37.3 pCt. (2 g).

5. 90 ccm N<sub>2</sub> bei 160 und 73.5 cm Druck, entsprechend 12 pCt. Xylenol. I-Ausbeute 33.6 pCt. (1.8 g).

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Stickstoffmengen keineswegs den Indazolausbeuten direct entsprechen. Es hat also wahrscheinlich entstandenes Phenol mit unzersetztrem Diazokörper reagirt.

6. 2 g Nitroxyldin wurden diazotirt (in Eisessiglösung) und die Diazo-Flüssigkeit in heftig siedendem Eisessig tropfen gelassen. Der Eisessig wird zum grossen Theil abdestillirt und die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch das Indazol krystallisiert. Direct erhalten: 1.5 g Indazol, aus den Mutterlaugen durch Petrolätherextraction 0.24 g, also im Ganzen 1.74 g = 79 pCt. der angewandten Base.

7. Auf die gleiche Art mit 1 g Substanz ausgeführt. Indazolausbeute: 0.8 g = 75 pCt.

8. Die aus 1 g Amin in 100 ccm Eisessig und der nöthigen Nitritmenge erhaltene Diazolösung wurde direct auf freiem Feuer zum Sieden erhitzt. Zuerst färbt sich die Flüssigkeit tiefroth, dann braunroth. Hierauf wird sie heller und es scheidet sich etwas eines braunen Körpers aus. Aufarbeitung wie bei 6. Ausbeute 0.33 g = 31 pCt.

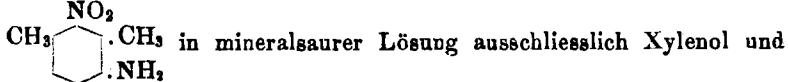
Das Nitroindazol krystallisiert aus Wasser in schwach gelben Nadeln; es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Es schmilzt bei 173—174° zu einer gelben Flüssigkeit.

Die Acetylverbindung, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)CC(=O)N(C)C(=O)N wurde aus dem Indazol schon mit Acetanhydrid in der Kälte erhalten.

Schöne, weisse Nadeln, Schmp. 182—183°. (Ber. für  $C_{10}H_9N_3O_3$ : C 54.24, H 8.95, N 19.18, gef. C 53.76, H 3.97, N 19.4).

12. *B-2-Methyl-3-Nitroindazol*, Schmp. 198—199°.

Auch hier bildet sich beim Verkochen der Diazoverbindung des



in verdünnter essigsaurer oder neutraler Lösung nur etwa 8 pCt. Indazol.

Mit Eisessig kann man dagegen gute Ausbeuten erzielen.

1. Versuch. 2 g Base wurden in 100 g Eisessig gelöst, mit 6.0 ccm  $2/1-n$ . Nitrit diazotirt. Die zuerst hellgelb gefärbte Diazolösung wird bald (nach 1 Stunde) rosa und dann fuchsinrot. Nach einigen Stunden ist der Diazokörper verschwunden. Die Lösung ist tief braunrot gefärbt und enthält etwas braunen Niederschlag. Das Indazol wurde wie gewöhnlich isolirt. Es hatte sich hauptsächlich ein braunes, in Schwefelsäure tief violet lösliches Product gebildet. Ausbeute 6 pCt. Indazol (0.13 g, Schmp. 194—195°, statt 198°).

2. Versuch. 2 g Amin werden genau wie bei 1 diazotirt und die Temperatur während  $1/2$  Stunde bei 0° erhalten. Ausbeute: 9 pCt. Indazol (0.2 g).

3. und 4. Versuch. Je 1 g Nitramin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, diazotirt und die Diazoflüssigkeit dann während 24 Stunden durch Eiskühlung auf ungefähr 0° erhalten. Die Indazolausbeuten wurden nur angehähert bestimmt. Die gewonnenen Producte waren ziemlich unrein durch beigemengten braunen Körper. Ausbeuten: je 0.3 g = 28 pCt. der Base (Schmp. 170—175°).

5. Versuch. 1 g Amin wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, diazotirt und sofort zum heftigen Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich rasch blutrot, dann dunkelbraun. Dann hellte sie sich wieder auf und blieb orange gefärbt. Es wurde 0.1 g Indazol = 9 pCt. isolirt.

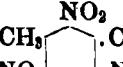
6. Versuch. Die aus 1 g Base, 50 ccm Eisessig und der entsprechenden Nitritmenge erhaltene Diazolösung wurde durch einen Rückflusskübler in 150 ccm heftig siedenden Eisessig tropfen gelassen. Die erhaltene verkochte Lösung war gelb gefärbt. Stickstoff wurde nicht in warnehmbarer Menge entwickelt. Durch Abdestilliren des grössten Theils des Essigs wurde die Lösung möglichst concentrirt und dann mit 200 ccm siedenden Wassers versetzt. Es wurde aufgekocht; es blieb eine kleine, aber nicht filtrirbare Menge ungelösten, braunen Körpers ungelöst. Nachdem längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, hatten die braunen Unreinigkeiten sich abgesetzt. Das nach dem Filtriren und Erkalten lassen erhaltene Product war hellgelb und schmolz bei 193° (statt 198°), war also schon recht rein. Gewicht: 0.77 g. Aus den Mutterläugen wurden noch 0.08 g erhalten. Ausbeute (0.85 g) 79 pCt. der angewandten Base.

7. Versuch. 2 g Base. Ausbeute ebenfalls 79 pCt. Zuweilen ist bei dieser Art der Umwandlung die erhaltene Indazolmenge etwas geringer (so wurden einmal nur 74 pCt. erhalten). Es hängt dies vom Verlauf

der Verkochung ab; die Diazolösung muss sofort, nachdem alles Nitrit zugegeben ist, verwendet werden. Es ist ferner nicht gut, grössere Mengen Base auf einmal zu verarbeiten, da sich sonst die Diazolösung während des naturgemäss länger dauernden Eintropfens zu weitgehend zersetzt. Der Eisessig, in den sie zu fliessen hat, soll schon vor dem Diazotiren zum Sieden gebracht werden. Man lässt am besten durch einen Hahntrichter zufließen. Für 1 g Amin soll das Eintropfen ungefähr 5 Minuten dauern. Zu rasch darf es nicht geschehen: die siedende Flüssigkeit soll sich nie röthlich färben.

Das Indazol ist in Habitus und Löslichkeitsverhältnissen seinen Isomeren absolut ähnlich. Lösung in Alkali gelbroth.

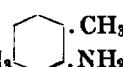
13. *B-2 Methyl-1,3-Dinitroindazol*, Schmp. 190—191°.

Wird die saure Diazolösung des  direct verkocht, so ist die Ausbeute an Indazol eine sehr unbefriedigende (16—20 pCt.), indem sich eine erhebliche Menge eines braunrothen Körpers bildet.

Lässt man dagegen die Diazolösung in verdünnte, siedende Schwefelsäure einfließen, so erhält man das Indazol beim Erkalten sofort fast rein und mit einer 80 pCt. übersteigenden Ausbeute. Aus Methylalkohol wird es in schönen, weissen, bei 190—191° schmelzenden Nadeln erhalten, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer, in Ligroin sehr schwer löslich sind. — Da die Ausbeute in mineralsaurer Lösung gut ist, wurden andere Verhältnisse nicht untersucht.

*V. Indazole aus nitrirten Paraxylidinen.*

14. *B-1-Methyl 6-Nitroindazol*, Schmp. 162°.

Die Zerlegung der Diazoverbindung des  wurde

unter allen vier Bedingungen untersucht und ergab in mineralsaurer und essigsaurer Lösung recht gute Ausbeuten.

a) Mineralsäure-Lösung: 2 g *o*-Nitro-*p*-Xyldin werden in 10 g Schwefelsäure und 15 g Wasser gelöst. Die heisse Lösung wird rasch abgekühlt, wobei das Sulfat und etwas freie Base sich ausscheiden. Es wurden nun 6 ccm  $1\text{-}n$ . Nitritlösung auf einmal zugegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Man erhält so eine gelbe Diazolösung, die von einer Spur Trübung durch Filtriren befreit wird. Dann verdünnt man auf 1 L und erwärmt langsam auf dem Wasserbade. Die Stickstoffbestimmung wurde nach Methode I ausgeführt.

Gemessenes Stickstoffvolumen: 18 ccm bei 18.5° und 74.4 mm Druck, entsprechend 6 pCt. Phenol.

Die verkochte Flüssigkeit wurde von etwas braunem Harz abfiltrirt; beim Erkalten schied sich wie gewöhnlich das Indazol ab: 1.5 g, Schmp. 150°. Aus dem Mutterlaugen wurde durch Ausäthern noch 0.05 g Indazol erhalten. Die wirklich isolirte Ausbeute war somit 72 pCt. vom angewandten Amin, während aus der Stickstoff-Messung 94 pCt. berechnet waren.

Drei weitere Versuche ergaben ein analoges Resultat.

Der Unterschied von fast 30 pCt. zwischen zu erwartender und erhaltener Ausbeute erklärt sich durch die Bildung des Harzes, in dem wohl ein dem Bamberger'schen analoger Körper vorhanden ist.

b) Eisessiglösung: 1.6 g *o*-Nitramin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Nitritlösung diazotirt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem der Diazokörper verschwunden war, wurde von einer Spur eines körnig-krystallinischen Niederschlags, der sich gebildet hatte, abfiltrirt, die Hälfte des Eisessigs abdestillirt und der Rückstand in  $\frac{1}{2}$  L kochendes Wasser gegossen, wobei fast alles in Lösung blieb. Beim Erkalten krystallisiert das fast chemisch reine Indazol aus. (Schmp. 160–161° statt 162°.) Gesamtausbeute 1.35 g = 79 pCt.

Der erwähnte, in Eisessig schwer lösliche, braune, krystallinische Körper gleicht in seinen Eigenschaften den weiter oben beschriebenen Indazolatoluolen, war aber in zur Untersuchung unzureichender Menge gebildet.

Da die Ausbeuten in mit Acetat oder Carbonat versetzter Lösung weniger befriedigend waren, so kann von einer genaueren Beschreibung der Versuche Abstand genommen werden.

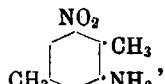
Das Indazol wird aus erkaltenden, heißgesättigten, alkoholischen, wässrigen und benzolischen Lösungen in feinen, gelblichen Nadeln bzw. Blättchen erhalten. Am schönsten krystallisiert es aus Methylalkohol: lange, wohl ausgebildete Prismen. Von allen Nitroindazolen hat es den niederen Schmelzpunkt: 162°. Mit Wasserdampf ist es ziemlich flüchtig, ähnlich wie das niedrigere Homologe, das 6-Nitroindazol. Es lässt sich durch Sublimiren leicht in schönen, bernsteingelben, nadelartigen Prismen erhalten. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet sich das *B*-1-Methyl-6-Aminoindazol, Schmp. 194°.

Schneeweisse, verfilzte Nadeln, Schmp. 194° unter Schwarzfärbung.

$C_8H_8N_3$ . Ber. N 28.57. Gef. N 28.72.

15. *B*-1-Methyl-3-Nitroindazol, Schmp. 206–207°.

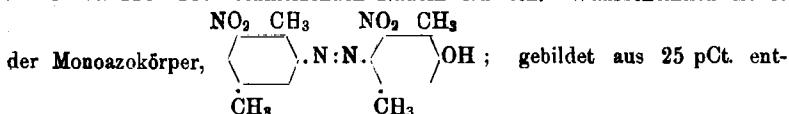
Beim Kochen der Diazoverbindung der Nitroxylidine,



in mineralsaurer Lösung, erhält man ausschliesslich das Xylenol.

Behandelt man die saure Diazolösung mit Acetat, und verkocht, so entspricht die entwickelte Stickstoffmenge etwa 25 pCt. der Base, aber man isolirt nur etwa 50 pCt. Indazol. Der Rest ist in einen in Wasser unlöslichen,

in Alkalien löslichen braunen Körper verwandelt. Aus Alkohol kann man ihn in bei 226—227° schmelzenden Nadeln erhalten. Wahrscheinlich ist es



standenem Phenol und der gleichen Menge Diazoverbindung. Hierfür spricht auch die Stickstoffbestimmung.



Neutralisiert man die Lösung mit Soda, so erhält man nach dem Verkochen nur etwa 20 pCt. Indazol, daneben Xylenol und eine erhebliche Menge eines braunen Körpers, der in Alkalien unlöslich ist. Derselbe ist also vielleicht die Disazoverbindung oder ein Bamberger'sches Indazol-Derivat.

Eine vorzügliche Ausbeute erhält man nach der Eisessigmethode: 2 g Base wurden in 100 g Eisessig gelöst, mit *n*-Nitrit diazotiert und in der Kälte stehen gelassen, bis die Diazoverbindung verschwunden war. Der Eisessig wurde dann zum Theil abdestillirt und der Rückstand in siedendes Wasser gegossen. Beim Erkalten krystallisierten 1.95 g Indazol in prachtvollen, weissen Nadeln aus, aus der Mutterlauge konnten noch 0.05 g gewonnen werden, also im Ganzen 2 g, was 93 pCt. der theoretischen Menge entspricht. Das Indazol bildet weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 206—207°; seine Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen der analogen Derivate überein.

#### 16. *B-1-Methyl-2-Nitroindazol*, Schmp. 231—232°.

Die Diazoverbindung des Nitroxylidins,  giebt mineralsauer verkocht, ausschliesslich das Xylenol, mit Acetat oder Carbonat erhält man etwa 4 pCt. Indazol, neben grossen Mengen eines rothbraunen Körpers, der in Alkalien unlöslich ist und nicht untersucht wurde.

Diazotiert man in 50 Theilen Eisessig und verkocht die Lösung, so erhält man ca. 63 pCt. Indazol und daneben einen anderen, in gelblich-weissen Nadeln krystallisirenden, bei 72—73° schmelzenden Körper (etwa 20 pCt.), der sich als die Acetylverbindung des Nitroxylens erwies. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man die Eisessig-Diazolösung sich in der Kälte zersetzen lässt (83 pCt.). Die Eigenschaften dieses Indazols sind die schon häufig beschriebenen.

Die Acetylverbindung,  $C_6H_2(CH_3)(NO_2)\begin{array}{c} CH \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}CO.CH_3$ , bildet weisse, bei 203—204° schmelzende Nadeln und ist leicht verseifbar.



Das Paranitroxylenolacetat,  $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)(OCOCH_3)$ , erhalten durch Lösen des Phenols in Acetanhydrid, Hinzufügen eines Tropfens Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Umkristallisiren aus Alkohol, bildet schwach gelbe, bei  $72-73^\circ$  schmelzende Prismen. Es ist leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr wenig in Wasser, leicht verseifbar.

$C_{10}H_{11}NO_4$ . Ber. N 6.7. Gef. N 6.93.

17. *B-1-Methyl-2,6-Dinitroindazol*, Schmp. 229°.

Das Dinitroxylidin hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften und wird am besten in folgender Weise diazotirt. Man löst 1 g Base in 20 g Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé und versetzt mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (4.8 g einer 7.5-prozentigen Lösung). Nach einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen, wobei eine klare Lösung entstand, welche, nach Zusatz von einer kleinen Menge Harnstoff, zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Erkalten schied sich das Indazol aus, dessen Menge 1 g betrug. Die Ausbeute ist also nahezu theoretisch. Nach dem Umkristallisiren bildet das Indazol weisse, bei  $229^\circ$  schmelzende Nadeln.

Ebenso glatt verläuft die Ueberführung der Base in Indazol in Lösung in dem 50-fachen Gewichte Eisessig; das Indazol ist sogar nach dem Eingiessen in Wasser sofort rein.

VI. *Indazole aus nitirten Mesidinen*.

18. *B-2,6-Dimethyl-1- oder 3-Nitroindazol*, Schmp. 180—181°.

In mineralsaurer Lösung erhält man aus dem Nitromesidin,  $H_3C\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3 \cdot NH_2$ , ausschliesslich das Mesitol, in mit Acetat oder Car-

bonat versetzter, je nach den Umständen 12—30 pCt. Indazol, in Eisessig in der Kälte so zu sagen quantitativ diesen Körper. Auf 1 g Base wurden hier nur 25 g Eisessig genommen. Es ist wohl möglich, dass man auch in anderen Fällen die Menge desselben vermindern könnte. Erwärmt man die diazotirte Essiglösung auf dem Wasserbade, so geht die Ausbeute zurück.

Die Eigenschaften sind die gewöhnlichen. Es wäre theoretisch die Bildung von zwei Isomeren denkbar gewesen; es ist uns aber nicht gelungen, durch fractionirte Krystallisation das Rohproduct zu spalten.

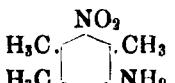
19. *B-2,6-Dimethyl-1,3-Dinitroindazol*, Schmp. 247°.

Die Diazotirung verläuft am besten in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylsulfat. Man löst 1 g der Base in 20 g concentrirter Schwefelsäure, fügt ein wenig mehr als die theoretische Menge Nitrosyl-

Die zum Teil recht unreinen Indazole aus mehreren Operationen werden vereinigt und aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert. Schwach gelbe Nadelchen, Schmp. 180.5—181.5°. Lösung in Aetzkali orange.

Versuche in mit Acetat oder Carbonat versetzter Lösung wurden nicht ausgeführt.

21. *B-1,2-Dimethyl-3-Nitroindazol*, Schmp. 204°.

Da das Nitrocumidin,  verhältnismässig schwer zugänglich ist, wurde zunächst die Eisessigmethode untersucht.

1 g Base wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, diazotirt und durch Eintropfenlassen in heftig siedenden Eisessig zersetzt. Die gelbe, verkochte Lösung wurde möglichst eingeengt, mit siedendem Wasser versetzt, aufgekocht und von braunem Harz heiß abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich das hellorange gefärbte Reactionsproduct aus. Eine geringe Menge sehr unreinen Körpers ergab noch der Petrolätherauszug der Mutterlaugen.

Rohproduct: 0.62 g, entsprechend 58 pCt. der angewandten Base. Ich bin überzeugt, dass die Ausbeute sich erhöhen wird, wenn man mit mehr Ausgangsmaterial arbeitet und die Reaction genauer studirt.

Das unreine Indazol wurde zweimal aus 10-prozentiger Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle und hierauf aus siedendem Ligroin-Benzol (1 : 1) umkristallisiert; schöne, weisse, silberglänzende Blättchen, Schmp. 204°. In heissem Benzol ziemlich leicht in Ligroin auch beim Sieden fast unlöslich, ebenso in kochendem Wasser. Von Aceton und Eisessig wird es schon in der Kälte aufgenommen. Die alkalische Lösung ist dunkelgelb.

22. *B-1,2-Dimethyl-3,6-Dinitroindazol*, Schmp. 221—222°.

Das Dinitropseudocumidin hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften, erheblich schwächer als die beiden Dinitroxylidine, und muss folglich in recht stark saurer Lösung diazotirt werden.

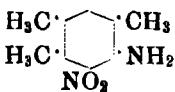
1. Versuch. 2 g des Dinitrocumidins werden in 20 g Schwefelsäure gelöst und mit 15 ccm Wasser versetzt. Es wurde diazotirt und dann auf  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnt. Die Lösung färbte sich bald rosa. Es wurde auf dem Wasserbade verkocht. Die Lösung wurde dabei immer tiefer roth und schied eine braune, amorphe Substanz aus. Nachdem kein Diazokörper mehr vorhanden war, wurde filtrirt. Beim Erkalten schied sich das Indazol in gelben Flocken aus, die ziemlich unscharf schmolzen. Bei 180° fing eine theilweise Erweichung an; zwischen 205° und 208° trat Verflüssigung

sulfat hinzu, lässt einige Zeit stehen, giebt hierauf in die Lösung etwas Harnstoff, um überschüssige  $\text{HNO}_3$  zu zerstören, und giesst auf Eis. Man stellt alsdann die Lösung auf 200 ccm und erhitzt zum Sieden, bis keine Diazoverbindung mehr nachzuweisen ist. Nach dem Erkalten wird das Indazol abfiltrirt. Ausbeute theoretisch. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es gelblich weisse, bei  $247^\circ$  schmelzende Nadeln. In eisessigsaurer Lösung wird ebenfalls eine theoretische Ausbeute erhalten. 1 g Base in 100 ccm Eisessig wird mit Doppel-Normal-Nitrit diazotirt, die Lösung 12 Stunden stehen gelassen, dann zum Sieden erhitzt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist. Nach dem Abdestilliren eines grossen Theiles des Eisessigs giesst man in Wasser, wobei sich das Indazol rein abscheidet.

### *VII. Indazole aus nitrirten Pseudocumidinen.*

Die beiden Mononitro- und die einzige mögliche Dinitro-Verbindung wurden untersucht. Wir haben es hier mit Aminen zu thun, die in Parastellung zur Amidogruppe methylirt sind, was die Indazolbildung ungünstig beeinflusst. Die Ortho-Verbindung ergab stets schlechtere Ausbeuten und bei der Meta- und der Dinitro-Verbindung wurden gute Resultate nur dann erhalten, wenn man die Diazolösungen in siedenden Eisessig bezw. verdünnte Schwefelsäure einfliessen liess.

#### *20. B-1,2-Dimethyl-6-Nitroindazol, Schmp. 180.5—181.5°.*

Je 2 g Nitrocumidin,  wurden in 20 g concen-

trirter, gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, 50 ccm Wasser zugegeben und mit  $5.6 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{2}{1-n.}$ -Nitrit diazotirt. Die von einer Spur Ungelöstem abfiltrirte Lösung wurde mit Wasser auf 1 L verdünnt und verkocht.

Trotz der für Indazolbildung günstigen Stellung der Nitrogruppe ist die Ausbeute eine recht unbefriedigende, 16—22 pCt., wie dies auch beim *o*-Nitro-*as-m*-Xylidin der Fall ist (wenn auch nicht in dem Maasse). Die Indazolmenge wird nicht grösser, wenn man die saure Diazolösung in kochende, etwa 5-procentige Schwefelsäure eintropfen lässt. Wie man auch verkocht, stets entstehen braune, harzartige Producte in reichlichem Maasse.

Auch bei der Diazotirung in Eisessig und Stehenlassen in der Kälte wurde die sehr schlechte Ausbeute von 20 pCt. erhalten. Es hatte sich viel Harz gebildet. Nach der entwickelten Stickstoffmenge hätte man über 60 pCt. Indazol erwarten sollen, wodurch es wahrscheinlich gemacht ist, dass in dem Harze Bamberger'sche Körper enthalten sind.

ein. Die Mutterlaugen enthielten auch noch Indazol, aber sehr wenig und unrein. Ausbeute 0.15 g = 7 pCt.

Ein zweiter, auf diese Art ausgeführter Versuch gab das gleiche Resultat.

3. Versuch. 1 g Base wurde in 60 g Salzsäure (33-procentig) gelöst und der beim Abkühlen entstehende Chlorhydratbrei diazotirt. Die filtrirte salzaure Diazolösung wurde in dünnem Strahle in heißes Wasser gegossen. Es entstand eine rosa gefärbte Flüssigkeit, die sich allmählich trübte, worauf sich auch braunes Harz ausschied. Die Ausbeute war diesmal besser: 0.28 g Indazol = 27 pCt. des Amins. Der Schmelzpunkt war unscharf: 195—205°.

4. Versuch. 2 g Dinitro- $\omega$ -cumidin wurden nach dem im allgemeinen Theil unter: »Das Diazotiren« beschriebenen Eisessig-Schwefelsäureverfahren in die Diazoverbindung übergeführt.

Die erhaltene Lösung wurde tropfenweise in ein halbes Liter siedende 5-procentige Schwefelsäure fliessen gelassen. Jeder einfallende Tropfen färbte sich einen Augenblick schwach rosa und war dann zersetzt. Jenes braune Nebenprodukt konnte so nicht entstehen. Das Dinitroindazol scheidet sich zum Theil in gelblichen Flocken aus. Nachdem alle Diazolösung zersetzt war, wurde Essigsäure zugesetzt, um das Indazol ganz in Lösung zu bringen und dann heiß von einer Spur ungelöster, brauner Substanz abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das etwas gelblich gefärbte Product aus. Durch Extraction der Mutterlaugen wird der Rest erhalten.

Ausbeute 1.7 g = 81 pCt. des angewandten Amins.

5. Versuch. Ebenso ausgeführt. Indazolausbeute 1.65 g = 79 pCt. der Base.

Diese Versuche beweisen nochmals die schon früher betonte Wichtigkeit der Art des Zersetzens, der Art der Temperaturerhöhung in manchen Fällen.

Die aus obigen Versuchen resultirenden Rohprodukte wurden aus siedendem Anisol, in dem sie sehr gut löslich sind, in schönen, seidigen, schwach grünlich-weißen Nadeln erhalten. Besser noch ist es, ein Gemisch von Ligroin und Anisol zu verwenden. Das Indazol ist in Wasser und Ligroin kaum löslich; von essigsäurehaltigem Wasser und Alkohol wird es in der Siedehitze gut aufgenommen. Leitet man Salzsäure in seine Benzollösung ein, so fällt kein Chlorhydrat aus. Lösung in Alkali orange.

Mülhausen (Els.), Chemie-Schule.