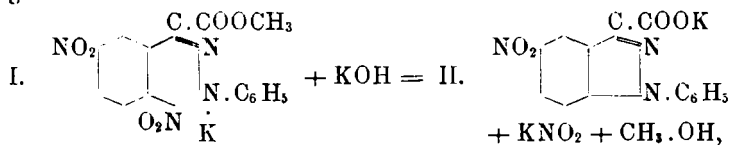


**308. Siegmund Reich und Georges Gaigallian:**  
**Über Ringschließung unter Abspaltung einer Nitrogruppe**  
**aus dem Benzolkern.**

(Eingegangen am 5. Juli 1913.)

V. Meyer beobachtete<sup>1)</sup>, daß beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Hydrazons des 2,4-Dinitrophenyl-glyoxylsäureesters,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{C}(\text{N}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{COOCH}_3$ , mit etwas Kalilauge sich zuerst das tiefblaue Kaliumsalz I bildet, welches nach einigen Minuten seine blaue Farbe verliert und bald darauf zu schwefelgelben Krystallen eines Kaliumsalzes II erstarrt, welches durch Verseifung der Estergruppe und Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern gebildet wird. Er drückte die Reaktion durch folgende Gleichung aus:



wonach der entstandene Körper eine Nitro-phenyl-isindazol-carbonsäure darstellt<sup>2)</sup>. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß trotz zahlreicher Versuche es V. Meyer und seinen Mitarbeitern nicht gelang, den Beweis für diese Formel zu erbringen.

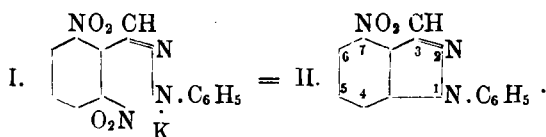
Wir beobachteten nun, daß das Hydrazon des 2,6-Dinitrobenzaldehyds gegenüber Kalium- oder Natriumhydroxyd ein gleiches Verhalten zeigt wie das Hydrazon des 2,4-Dinitrophenyl-glyoxylsäureesters. Fügt man nämlich zur roten alkoholischen Lösung des genannten Hydrazons, welches bei 158° schmilzt, wäßrige Kalilauge, so schlägt die rote Farbe in tiefblau um, welche jedoch schnell verblaßt und nach etwa einer Minute — bei konzentrierten Lösungen und in der Wärme noch viel schneller — in hellgelb übergeht. Aus dieser Lösung krystallisieren alsbald hellgelbe Nadeln vom Schmp. 165°. Im Filtrat davon wurde Kaliumnitrit nachgewiesen.

Der Vorgang muß hier in derselben Weise interpretiert werden wie in dem oben geschilderten Falle: die durch Zugabe von Alkali entstandene blaue Farbe ist durch die Bildung eines Kaliumsalzes I des Hydrazons verursacht. Dies ist jedoch nicht beständig und

<sup>1)</sup> B. **22**, 319 [1889]; **23**, 714 [1890]; A. **264**, 129 [1891].

<sup>2)</sup> Es sind auch einige andre Fälle von Ringschließungen unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern bekannt geworden, siehe Turpin, Soc. **59**, 714 [1891]; Kehrman, B. **32**, 2601 [1899] u. a. m.

geht durch Abspaltung von Kaliumnitrit in das 1-Phenyl-7-nitro-isindazol II über.



Die substituierten Phenylhydrazone, ferner die Naphthyl- sowie auch das Benzylhydrazon gehen ebenso leicht in die entsprechenden Isindazol-Derivate über<sup>1)</sup>. Hingegen fand beim Semicarbazon die Umwandlung in ein Isindazol-Derivat nicht statt.

Ersetzt man den Imidowasserstoff durch ein Radikal, dann bleibt natürlich die Reaktion aus. So erleiden das Methyl-phenylhydrazon,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , sowie das Benzyl-phenylhydrazon,  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , durch Kalilauge nicht die mindeste Veränderung.

Die erhaltenen Isindazol-Derivate sind gut krystallisierende, gelb gefärbte und sehr beständige Körper. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische oder benzolische Lösung konnte ein Chlorhydrat nicht niedergeschlagen werden. Die basischen Eigenschaften sind also hier durch die Phenyl- und Nitro-Gruppe sehr abgeschwächt.

Besonders bemerkenswert ist die große Beständigkeit dieser Körper gegen Reduktionsmittel. Es gelang uns nämlich bis jetzt nicht, die Nitrogruppe zu reduzieren. Das nämliche beobachtete V. Meyer<sup>2)</sup> bei der Nitro-phenyl-isindazol-carbonsäure, die jedem Reduktionsversuch hartnäckigen Widerstand entgegensetzte.

Das Studium der Reaktion wird fortgesetzt.

### Experimentelles.

#### 1-Phenyl-7-nitro-isindazol.

Die warme alkoholische Lösung des 2,6-Dinitro-benzaldehyd-phenylhydrazons<sup>3)</sup> wurde mit wäßriger Kalilauge versetzt. Die

<sup>1)</sup> Man durfte erwarten, daß die Hydrazone des von F. Sachs und Kempf (B. 35, 1224 [1902]) dargestellten 2,4-Dinitro- sowie des 2,4,6-Trinitro-benzaldehyds dieselbe Reaktion eingehen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Denn fügt man zu ihrer alkoholischen Lösung Kalilauge, so schlägt zwar die rote Farbe in tiefblau um, indem sich die Kaliumsalze bilden. Diese sind jedoch beständig und spalten nicht Kaliumnitrit unter Isindazol-Bildung ab.

<sup>2)</sup> l. c. <sup>3)</sup> Darstellung Reich, B. 45, 804 [1912].

entstandene tiefblaue Farbe schlug rasch in hellgelb um. Die Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, der in gelben Flocken ausgefallene Körper abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so gelbe Nadeln vom Schmp. 165°. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform und fast unlöslich in Ligroin. Im Filtrate wurde Natriumnitrit nachgewiesen.

0.1094 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1021 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 728 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.27, H 3.76, N 17.57.

Gef. » 65.21, » 4.15, » 17.57.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Sbst.: 0.1608 g. Lösungsmittel (Benzol): 14.93 g. Gefrierpunktserniedrigung 0.22°. Ber. 239. Gef. 249.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-*p*-brom-phenylhydrazon.

2.6-Dinitrobenzaldehyd<sup>1)</sup> wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer essigsäuren Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin vermischt. Es wurde eine Stunde erwärmt und dann ein wenig konzentriert. Durch Zugabe von Wasser fiel ein Pulver aus, welches aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Man erhielt rote Krystalle vom Schmp. 176° (unter Schwärzung). Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform und schwer in Ligroin.

0.1076 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 732 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br. Ber. N 15.34. Gef. N 15.52.

#### 1-[*p*-Brom-phenyl]-7-nitro-isindazol.

Beim Hinzufügen von Kalilauge zur roten alkoholischen Lösung des 2.6-Dinitrobenzaldehyd-*p*-bromphenylhydrazons schlägt die Farbe sofort in blau um und geht über grün in hellgelb über. Der Farbenwechsel findet äußerst schnell statt. Fügt man Wasser hinzu, so fallen gelbe Krystalle vom Schmp. 174–175° aus.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 183° (unter Schwärzung). Der Körper ist wenig löslich in Ligroin und leicht löslich in den sonstigen organischen Lösungsmitteln.

0.1280 g Sbst.: 0.2304 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.1050 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 733 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 49.05, H 2.51, N 13.20.

Gef. » 49.05, » 2.96, » 13.05.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrazon.

Die alkoholisch-wäßrige Lösung des Aldehyds wurde mit der berechneten Menge *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in Eisessig, vermischt und etwas auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich rotbraune Krystalle aus, welche aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 207–208° unter

<sup>1)</sup> Darstellung Reich, l. c.

Bräunung. Wenig löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, ziemlich löslich in Aceton und leicht in Nitrobenzol.

0.1065 g Sbst.: 20.4 ccm N (19.5°, 735 mm).

$C_{13}H_9O_6N_5$ . Ber. N 21.16. Gef. N 21.12.

#### 1-[*p*-Nitro-phenyl]-7-nitro-isindazol.

Das Dinitrobenzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon wurde in viel Alkohol gelöst und mit Kalilauge versetzt. Nach erfolgtem Farbenumschlag schieden sich gelbe Krystalle aus. Sie wurden in Nitrobenzol gelöst und diese Lösung mit Alkohol versetzt. Man erhielt so gelbe mikroskopische Kryställchen vom Schmp. 261°.

Das 1-[*p*-Nitrophenyl]-7-nitro-isindazol ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, ziemlich löslich in Aceton und leicht löslich in Nitrobenzol.

0.0954 g Sbst.: 0.1918 g  $CO_2$ , 0.0283 g  $H_2O$ . — 0.1062 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{13}H_8O_4N_4$ . Ber. C 54.93, H 2.82, N 19.71.

Gef. » 54.82, » 3.29, » 19.45.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-*o*-nitro-phenylhydrazon.

Wurde wie das vorangehende Hydrazon dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielten wir braunrote Krystalle vom Schmp. 220—221°. Sie sind sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, ziemlich löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform und sehr leicht in Pyridin.

0.0896 g Sbst.: 17.3 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{13}H_9O_6N_5$ . Ber. N 21.16. Gef. N 21.13.

#### 1-[*o*-Nitro-phenyl]-7-nitro-isindazol.

Wegen der geringen Löslichkeit des Hydrazons in Alkohol wurde dasselbe in Pyridin gelöst und mit einem Überschuß von Alkali versetzt. Nach vollendeter Reaktion wurde mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhielt gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig, leicht in Aceton, äußerst leicht in Pyridin und wenig in Ligroin.

0.1245 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{13}H_8O_4N_4$ . Ber. N 19.71. Gef. N 20.03.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd- $\alpha$ -naphthylhydrazon

bildet rote Krystalle vom Schmp. 205—206°. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Aceton und unlöslich in Ligroin.

0.1065 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{17}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 16.66. Gef. N 16.37.

1- $\alpha$ -Naphthyl-7-nitro-isindazol.

Nach erfolgtem Farbumschlag wurde die Lösung konzentriert und mit Wasser versetzt. Es fielen gelbe Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 113—114°. Schwer löslich in Ligroin und leicht in den sonstigen organischen Lösungsmitteln.

0.0860 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 14.53. Gef. N 14.67.

2.6-Dinitro-benzaldehyd- $\beta$ -naphthyl-hydrazon

bildet kleine, rote Nadelchen vom Schmp. 183—184° (unter Schwärzung). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton, Eisessig und Nitrobenzol und wenig in Ligroin.

1- $\beta$ -Naphthyl-7-nitro-isindazol.

Nach erfolgtem Farbumschlag wurde die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Es fielen grünlich-gelbe Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhielt so rein gelbe Krystalle vom Schmp. 152—153°. Löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig und sehr wenig löslich in Ligroin.

0.1098 g Sbst.: 0.2868 g  $CO_2$ , 0.0411 g  $H_2O$ . — 0.0926 g Sbst.: 12 ccm N (17.5°, 722 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N_3$ . Ber. C 70.59, H 3.80, N 14.53.

Gef. » 71.25, » 4.19, » 14.20.

## 2.6-Dinitro-benzaldehyd-benzyl-hydrazon.

Die alkoholische Lösung des Aldehyds wurde mit der wäßrigen Lösung der berechneten Menge (1 Mol.) Benzylhydrazin-chlorhydrat vermischt und dazu 1 Mol. Natriumacetat gefügt. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden in Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es schieden sich citronengelbe Nadelchen vom Schmp 86°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Äther, Chloroform, Pyridin, Benzol und Aceton.

0.0981 g Sbst.: 17.1 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.90.

## 1-Benzyl-7-nitro-isindazol.

Beim Hinzufügen von Kalilauge zur gelben alkoholischen Lösung des Hydrazons entstand eine rotviolette Färbung, die im Laufe einiger Sekunden verblaßte und in schwaches Hellrot übergang. Es wurde nun mit viel Wasser versetzt, ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Nach dem Ausäthern wurde in der wäßrigen Lösung Natriumnitrit nachgewiesen.

Das 1-Benzyl-7-nitro-isindazol bildet hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 97—98°. Sie sind in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton leicht löslich und etwas schwerer löslich in Petroläther.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-methyl-phenylhydrazon.

Die Komponenten wurden in alkoholisch-essigsaurer Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich rotgelbe Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Nadeln vom Schmp. 127°.

0.1082 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.5°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 18.66. Gef. N 18.76.

Die alkoholische Lösung dieses sowie des folgenden Körpers wurde durch Zugabe von Kalilauge selbst in der Wärme nicht verändert.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-phenyl-benzylhydrazon.

Dargestellt wie vorangehender Körper. Aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 110°.

0.1026 g Sbst.: 13.9 ccm N (17°, 732 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ . Ber. N 14.89. Gef. N 15.05.

#### 2.6-Dinitro-benzaldehyd-semicarbazon

wurde in der üblichen Weise dargestellt. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 207—208°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform und unlöslich in Benzol und Ligroin. Behufs Analyse wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1044 g Sbst.: 25.8 ccm N (16.5°, 738 mm).

$C_8H_7O_5N_5$ . Ber. N 27.68. Gef. N 27.76.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Semicarbazons mit Alkali, so tritt Rotfärbung auf, was wahrscheinlich auf Salzbildung beruht. Diese Farbe verändert sich selbst nach längerem Stehen oder durch Erwärmen nicht. Fügt man nun zur Lösung etwas Säure oder viel Wasser hinzu, so verschwindet die rote Farbe, und das unveränderte Semicarbazon fällt wieder aus.

#### 2.6, 2'.6'-Tetranitro-benzalazin, ( $NO_2$ )<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.N:CH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Die alkoholische Lösung von 1 Mol. Aldehyd wurde mit der wäßrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinchlorhydrat und 1 Mol. Natriumacetat vermischt.

Die Bildung folgenden Kondensationsproduktes ( $NO_2$ )<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:N.NH<sub>2</sub> wurde erwartet, das auf sein Verhalten gegen Alkali untersucht werden sollte. Es bildete sich jedoch nicht, da das Hydrazin mit 2 Mol. Aldehyd reagierte. Das Azin fiel bereits kurz nach dem Vermischen der Komponenten

als pulveriger Niederschlag aus. Aus Aceton umkrystallisiert, erhielt man schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 246—247°. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, leicht in Nitrobenzol und ziemlich löslich in Eisessig und Aceton.

0.1388 g Sbst.: 0.2219 g CO<sub>2</sub>, 0.0268 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 43.29, H 2.08.

Gef. » 43.60, » 2.16.

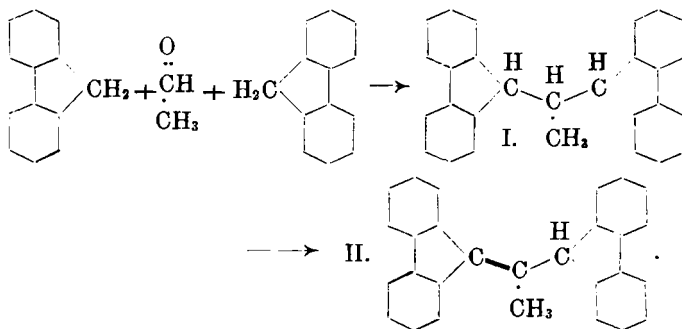
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

### 309. Rudolf Pummerer und Gustav Dorfmueller: Über einen gelben Kohlenwasserstoff der Fluoren-Reihe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli 1913.)

Gelegentlich von Versuchen zur Synthese des Rubicens<sup>1)</sup> ließen wir sowohl auf Di-biphenylen-äthen wie auch auf Fluoren selbst unter den verschiedensten Bedingungen oxydierende und dehydrierende Mittel einwirken, ohne indes bisher zu dem gesuchten kernkondensierten Di-biphenylen-äthen zu gelangen. Dagegen erhielten wir beim Erhitzen von Fluoren mit Bleidioxid und Natriumäthylat in Pyridinlösung geringe Mengen eines gelben Kohlenwasserstoffes, dessen Entstehung auf die intermediäre Bildung von Acetaldehyd aus dem Äthylat und folgende Reaktion des Aldehyds mit Fluoren zurückzuführen ist:



Auch bei direkter Kondensation von Acetaldehyd mit Fluoren in Pyridinlösung mit Hilfe von Natriumäthylat blieb die Ausbeute an

<sup>1)</sup> R. Pummerer, B. 45, 297 [1912].