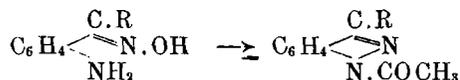


143. K. v. Auwers: Über Isomerie-Erscheinungen bei Indazol-Derivaten. (Vorläufige Mitteilung.)

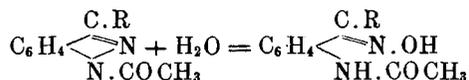
(Eingegangen am 10. Mai 1919.)

Bei Untersuchungen über die Konstitution des Indazols und seiner Derivate wurden interessante Isomerie-Erscheinungen beobachtet. Da jüngst auch von anderen Seiten¹⁾ über Isomerien bei heterocyclischen Basen berichtet worden ist, will ich im Folgenden kurz die Richtung der Arbeiten andeuten, die im hiesigen Laboratorium über diesen Gegenstand im Gang sind, um den daran beteiligten Studierenden die ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

Vor annähernd 30 Jahren²⁾ zeigten v. Meyenburg und ich, daß die Oxime von *o*-Aminoketonen durch das von Beckmann zur Umlagerung von Oximen in Säureamide empfohlene Gemisch in 1-Acetyl-indazole³⁾ übergeführt werden:



Die Struktur dieser Verbindungen ergibt sich erstens aus ihrer Bildungsweise, denn sie können in gleicher Weise auch aus den in der Aminogruppe acetylierten Oximen jener Aminoketone gewonnen werden. Zweitens lassen sie sich durch vorsichtige Behandlung mit Alkali unter Aufnahme von Wasser in diese Acetylverbindungen zurückverwandeln:



Isomer mit diesen Acetyl-indazolen sind die Substanzen, die bei der Behandlung der Stammkörper mit Essigsäureanhydrid entstehen.

Für sie bleibt demnach das Schema $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C.R.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N.COCH}_3$ übrig.

Das einfachste 1-Acetyl-indazol, die Verbindung



ist seinerzeit⁴⁾ nur flüchtig untersucht worden. Eine Anfrage von Hrn. E. Bamberger nach dem Schmelzpunkt der Substanz, der

¹⁾ Harries, A. 417, 107 [1918]; Freund und Keßler, J. pr. [2] 98, 233 [1918].

²⁾ B. 24, 2370 [1891].

³⁾ Über die Nomenklatur vergl. Meyer-Jacobson, II. Bd., III. Teil, 2. Abteilg., S. 423 [1915].

⁴⁾ B. 29, 1255, 1261 [1896].

versehentlich nicht angegeben worden war, gab den Anstoß, das Studium dieses Körpers wiederaufzunehmen.

Die Verbindung schmilzt bei 169—171° und siedet unter 15 mm Druck bei 191°, jedoch nicht ganz unzersetzt. Sie besitzt in reinem Zustand, entgegen der früheren Angabe, nicht den süßlichen Indazol-Geruch, sondern riecht, ähnlich wie Acetamid, nach Mäusekot, und zwar in äußerst starkem Maße. Der Körper ist auffallend leicht löslich in kaltem Wasser; noch leichter wird er von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure aufgenommen und kann aus diesen Lösungen, wenn man unnötigen Überschuß von Säure vermieden hat, durch Basen wieder ausgefällt werden. Schwer löslich ist dagegen das salpetersaure Salz, das sich auch aus sehr verdünnten wäßrigen Lösungen beim Reiben mit einem Glasstab rasch abscheidet und zum Nachweis des Acetyl-indazols dienen kann. Noch schwerer löslich ist die Doppelverbindung des Acetats mit Quecksilberchlorid, doch erhält man diese Substanz nur in neutraler Lösung.

Die Aufspaltung des Acetyl-indazols durch Laugen erfolgt schon in der Kälte sehr rasch. Löst man eine kleine Probe des Acetats in Wasser und fügt einige Tropfen verdünnter Natronlauge hinzu, so entsteht auf Zusatz von Salpetersäure nach 1 Minute noch ein kräftiger Niederschlag; nach 2 Minuten ist die Fällung bereits erheblich schwächer, und nach 3 Minuten ruft Salpetersäure überhaupt keinen Niederschlag mehr hervor. Sodalösung oder Ammoniak wirken schwächer, denn erst nach einigen Tagen läßt sich in Proben, die mit diesen Agenzien angesetzt sind, durch Salpetersäure kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachweisen. Wasser allein wirkt in der Kälte auf das Acetyl-indazol nicht ein oder nur sehr langsam. Durch kochendes Wasser wird dagegen der Indazolring geöffnet.

Bei diesen Aufspaltungen erhält man, je nach den Versuchsbedingungen, entweder die *N*-Acetylverbindung des *o*-Aminobenzaldoxims, $C_6H_3 \begin{matrix} < \text{CH:N.OH} \\ \text{NH.COCH}_3 \end{matrix}$, oder das *o*-Aminobenzaldoxim selber.

Erwärmt man Indazol mit Essigsäure-anhydrid, so erhält man das isomere 2-Acetyl-indazol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ < | \\ \text{N} \end{matrix} \text{N.COCH}_3$. Der Körper

bleibt leicht ölig, ist aber in reinem Zustand eine gut krystallisierte Substanz, die bei 42—43° schmilzt und bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 260° siedet. Auch diese Verbindung riecht ähnlich wie

Acetamid, jedoch weniger intensiv als das Isomere. Ob der Geruch vielleicht durch Spuren von Verunreinigungen bedingt ist, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Dieses Acetat wird von Wasser, auch in der Hitze, nur schwer aufgenommen. Ebenso löst es sich nicht in verdünnten Mineralsäuren. Beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure oder Salpetersäure geht es in Lösung, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. In der Wärme wird es durch Säuren rasch zum Indazol verseift; ebenso wirken Laugen.

Auch dieses Acetat gibt mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung.

Da für das Indazol die Wahl zwischen den Symbolen $C_6H_3 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \langle \rangle \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$ und $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \langle \rangle \\ \text{NH} \end{array} \text{N}$ vorläufig noch offen steht, erschien es nicht ausgeschlossen, das 1-Acetyl-indazol vielleicht aus dem Silbersalz des Indazols gewinnen zu können.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Indazol-silber lieferte jedoch überraschenderweise ein drittes Acetat, das bei 106° schmilzt. Zu dem gleichen Körper gelangt man auch, wenn man das Indazol in Pyridin acetyliert. In ihren basischen Eigenschaften steht diese Verbindung zwischen den beiden anderen, denn sie wird von starker Salzsäure aufgenommen und bleibt beim Verdünnen mit Wasser in Lösung, während sie in reinem Wasser selbst in der Hitze nur wenig löslich ist. Durch Laugen wird sie sofort zum Indazol verseift, ebenso durch heiße Säuren.

Im Gegensatz zu den beiden Isomeren, die vollkommen beständig sind, stellt das dritte Acetat ein labiles Gebilde dar, das leicht in die 2-Acetylverbindung vom Schmp. 42° übergeführt werden kann. Sofort und quantitativ vollzieht sich die Umlagerung, wenn man das Acetat vom Schmp. 106° unter gewöhnlichem Druck destilliert, doch genügt auch weniger hohes Erhitzen. Schon beim Umkrystallisieren aus mäßig hoch siedenden Mitteln, wie beispielsweise Äthylalkohol, lagert sich leicht ein Teil des Materials um; man benutzt daher zweckmäßig zum Umkrystallisieren Äther. Auch bei Zimmertemperatur geht die Substanz allmählich vollkommen in die stabile Form über. Alle bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, daß die Verbindung vom Schmp. 106° stereoisomer mit dem stabilen niedrigschmelzenden Acetat ist, und zwar handelt es sich anscheinend um eine Art von Isomerie, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der Raumisomerie der Oxime besitzt. Näheres soll darüber später mitgeteilt werden.

Der hier besprochene Isomeriefall steht nicht vereinzelt da; weitere Untersuchungen, an denen Frl. M. Duesberg und Hr. C. Schwegler beteiligt sind, haben vielmehr eine ganze Reihe ähnlicher Fälle kennen gelehrt. Doch scheint das Auftreten dieser Isomerie an gewisse Voraussetzungen gebunden zu sein; auch das Verhältnis der Isomeren zu einander hängt anscheinend in gesetzmäßiger Weise von der Konstitution ihrer Stammkörper ab. Auch hierüber soll später genauer berichtet werden, wenn die erforderlichen Versuchsreihen abgeschlossen sind.

Erinnert sei nur noch daran, daß das freie 3-Phenyl-indazol gleichfalls in zwei Formen auftritt, die sich in einander umwandeln lassen¹⁾. Ob diese Isomerie von der gleichen Art ist wie die der 2-Acylderivate, bleibt noch zu untersuchen.

Eine zweite Reihe von Beobachtungen bezieht sich auf die *N*-Alkylderivate der Indazole.

Wie zuerst E. Fischer und Tafel²⁾ feststellten, entstehen beim Erhitzen von Indazolen mit Jodalkylen im Rohr 2-Alkylderivate. Als ich gemeinsam mit Frl. M. Duesberg versuchte, diese Substanzen durch Kochen eines Gemisches von Indazol, Jodalkyl und Natrium in Methyl- oder Äthylalkohol darzustellen, erhielten wir regelmäßig Gemische isomerer Alkylverbindungen.

Durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck läßt sich in der Regel eine ziemlich weitgehende Trennung der Isomeren erzielen, worauf man bei festen Körpern die Reinigung durch Umkrystallisieren vollendet. In anderen Fällen empfiehlt es sich, die Basen zunächst in ihre Pikrate zu verwandeln und diese zu trennen.

Die höher siedenden Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den Substanzen, die nach dem alten Verfahren gewonnen werden, sind also 2-Alkylderivate. Die nahe liegende Vermutung, daß in den Isomeren die 1-Alkylverbindungen vorliegen, wurde durch Äthylierung des 3-Methyl-indazols erwiesen, denn der niedriger siedende Bestandteil des entstandenen Gemisches war das bereits bekannte 1-Äthyl-3-methyl-indazol, das Fischer und Tafel³⁾ durch Reduktion der Nitroverbindung des *o*-Äthylaminoacetophenons dargestellt haben.

In der Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle entstehen bei der Alkylierung in Gegenwart von Alkali die 1-Alkylderivate in ganz überwiegender Menge, doch gilt dies nicht ausnahmslos (vergl. die

¹⁾ Auwers und Sondheimer, B. 29, 1260, 1269 [1896].

²⁾ A. 227, 321, 335 [1885]. ³⁾ A. 227, 338 [1885].

folgende Mitteilung). Übrigens pflegen auch die durch Alkylierung im Rohr ohne Alkali erhaltenen Substanzen nicht vollkommen einheitlich zu sein, sondern kleine Beimengungen der 1-Derivate zu enthalten.

Bemerkt sei, daß bereits Noelting¹⁾ bei seinen systematischen Untersuchungen über die Nitro-indazole die Vermutung ausgesprochen hat, daß sich bei der Methylierung dieser Körper verschiedene Methylderivate neben einander bilden, doch hat er jeweils nur das eine dieser Isomeren in reinem Zustand isoliert, auch auf die Bestimmung ihrer Konstitution verzichtet.

Jeder Versuch, den verschiedenen Verlauf der Alkylierung bei An- oder Abwesenheit von Alkali zu erklären, stößt auf die noch ungelöste Frage nach der Struktur des Indazols und seiner C-Homologen. Ich gehe daher vorläufig nicht darauf ein; daß bei Annahme

der meist gebrauchten Indazolformel, $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \langle \quad \rangle \\ N \end{matrix} NH$, die Entstehung eines 1-Alkylderivats kein einfacher Vorgang wäre, haben schon E. Fischer und Seuffert²⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung des 3-Chlor-indazols hervorgehoben.

Versuche.

1-Acetyl-indazol.

Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man *o*-Aminobenzaldoxim in Mengen von 10—20 g in der früher angegebenen Weise mit Beckmannschem Gemisch. Aus dem genügend eingedunsteten Reaktionsgemisch scheidet man das Acetat durch feste Soda ab, trocknet den Niederschlag auf Ton, kocht ihn dann mit Benzol aus und krystallisiert die beim Erkalten ausgefallene Substanz mehrfach aus dem gleichen Mittel, anfangs unter Zusatz von Tierkohle, um. Dabei wird die zunächst lachsfarbige Verbindung fast farblos, doch behält sie in der Regel einen gelblichen Schein und färbt sich beim Aufbewahren, namentlich am Licht, allmählich wieder stärker gelb oder rötlich. Schmp. 169—171°.

Die Ausbeuten waren recht schwankend; in einem Fall wurde statt des Acetyl-indazols eine Substanz erhalten, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte, da sie bei späteren Versuchen nicht wiedererhalten wurde. Jedenfalls ist das Verfahren noch verbesserungsfähig.

Da von dem Körper früher nur der Stickstoffgehalt bestimmt worden war, wurde er noch verbrannt.

¹⁾ B. 37, 2556 [1904]

²⁾ B. 34, 798 [1901].

20.645 mg Sbst.: 51.100 mg CO₂, 8.730 mg H₂O. - 0.1226 g Sbst.:
0.3036 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₉H₈ON₂. Ber. C 67.5, H 5.0.

Gef. » 67.5, 67.6, » 4.7, 5.4

Salpetersaures Salz. Krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen, glänzenden, sternförmig verwachsenen Nadeln.

Zur Analyse reduzierte man das Salz mit Eisen und Schwefelsäure und fing das durch Alkali in Freiheit gesetzte Ammoniak in $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure auf.

0.2241 g Sbst.: 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

C₉H₈ON₂, HNO₃. Ber. Nitrat-Stickstoff 6.3.

Gef. » 6.9.

Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid. Scheidet sich aus viel heißem Wasser beim Erkalten in dünnen, flachen, glänzenden Nadeln ab.

0.2370 g Sbst.: 0.1541 g AgCl, 0.1299 g HgS.

C₉H₈ON₂, HgCl₂. Ber. Cl 16.4, Hg 46.5.

Gef. » 16.1, » 47.2.

Aufspaltung durch Wasser. 0.5 g Acetat wurden mit 10 ccm Wasser gekocht. Nach etwa 2 Stunden begannen sich Krystalle abzuscheiden, deren Menge rasch zunahm. Sie schmolzen ohne weitere Reinigung bei 194°, waren also reine *N*-Acetylverbindung des *o*-Amino-benzaldoxims. Das Filtrat reagierte neutral; etwa aus dem Glas in das Wasser übergegangenes Alkali wird daher kaum eine Rolle bei dem Prozeß gespielt haben.

Die beiden 2-Acetyl-indazole.

Das Ausgangsmaterial, Indazol, wurde aus *o*-Toluidin nach der vortrefflichen Methode von P. Jacobson und Huber¹⁾ dargestellt, die jedoch in einzelnen Punkten abgeändert wurde.

Um das *o*-Toluidin in seine Benzoylverbindung zu verwandeln, erhitzte man nicht das Gemisch der Komponenten mit einander, sondern ließ unter kräftigem Rühren an der Turbine zu einer Suspension von 110 g *o*-Toluidin in 1 l kalter 4-proz. Natronlauge im Laufe von 1—1½ Stunden 150 g Benzoylchlorid tropfen. Den entstandenen Krystallbrei verrieb man in einer Schale so lange mit Sodalösung, bis die alkalische Reaktion bestehen blieb, wusch mit Wasser und trocknete erst auf dem Wasserbade, dann bei 110°. Das so in quantitativer Ausbeute gewonnene Produkt besaß ohne weitere Reinigung den richtigen Schmp. 145—146°.

Die Nitrosierung wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren durchgeführt, doch verarbeitete man statt 5 g je 20 g Benz-

¹⁾ B. 41, 662 [1908].

o-toluid auf einmal. Entsprechend wurden auch größere Mengen des Nitrosamins in einer Operation in Indazol verwandelt.

Bei der Reinigung des Indazols verzichtete man wegen der herrschenden Gasknappheit auf die langwierige Destillation mit überhitztem Wasserdampf und verfuhr folgendermaßen: Die benzolische Lösung des Rohprodukts wurde nicht vollkommen eingedunstet, sondern nur stark eingeeengt und dann abgekühlt. Hierbei schied sich meist eine ziemlich beträchtliche Menge zurückgebildeten Benz-*o*-toluids aus, das von neuem nitrosiert werden konnte. Dem Filtrat entzog man erst durch Schütteln mit Sodalösung Benzoesäure, und darauf durch mehrfaches Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure das Indazol, das dann mit Natronlauge gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde.

Dieses abgekürzte Verfahren liefert nicht ganz die Ausbeuten, die Jacobson und Huber erzielten, gestattet aber ein rascheres Arbeiten¹⁾.

Das von Jacobson und Huber beschriebene Indazolsilber erhält man sofort als feinpulverigen, schneeweißen Niederschlag, wenn man zu einer heißen, wäßrig-alkoholischen Lösung von Indazol, die mit der äquimolekularen Menge Ammoniak versetzt ist, eine Lösung von Silbernitrat in stark verdünntem heißem Alkohol unter kräftigem Schütteln zutropfen läßt. Beispielsweise wurden aus 23.6 g Indazol, 110 ccm 3.4 proz. Ammoniak und 34 g Silbernitrat 44 g = 98 % der Theorie reines Indazolsilber gewonnen.

Die Doppelverbindung, die man durch Vermischen wäßriger Lösungen von Indazol und Höllenstein erhält, ist nach der Formel $2C_7H_6N_2, AgNO_2$ zusammengesetzt. (Ber. Ag 26.6. Gef. Ag 27.1.)

Stabiles 2-Acetyl-indazol. Man erwärmt Indazol mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid kurze Zeit auf dem Wasserbade und dampft darauf, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Methylalkohol, ein. Hat man Impfmateriale zur Verfügung, so kann man durch Einsäen eines Krystalls den Rückstand sofort zum Erstarren bringen und die Substanz darauf aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren. Anderenfalls muß man das Öl stark abkühlen, kratzen und mit etwas Petroläther verreiben, bis es fest wird. Das erste Präparat, das unter gewöhnlichem Druck bis auf wenige Tropfen konstant bei 260° übergegangen war und ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl darstellte, blieb etwa 14 Tage flüssig, bis es beim Ausblasen aus einer Capillarpipette freiwillig erstarrte.

Der Körper ist in den meisten organischen Mitteln sehr leicht löslich; aus niedrig siedendem Petroläther krystallisiert er in langen,

¹⁾ Für die Darstellung größerer Mengen Indazols nach der angegebenen Methode sage ich Hrn. Br. Adebahr besten Dank.

derben, durchsichtigen, schiefwinkligen Prismen, die bei 42–43° schmelzen.

22.900 mg Sbst.: 56.400 mg CO₂, 10.915 mg H₂O. — 40.830 mg Sbst.: 6.4 ccm N (15°, 713 mm).

C₉H₈ON₂. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.2; » 5.3, » 17.1.

Die Doppelverbindung der Substanz mit Quecksilberchlorid erhält man in Form von kleinen, spitzen, glänzenden Nadelchen, die sternförmig verwachsen sind, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des Acetats eine wäßrige Sublimatlösung fügt.

Labiles 2-Acetyl-indazol. Läßt man zu einer Aufschlammung von trockenem Indazolsilber in absolutem Äther langsam die äquimolekulare Menge Acetylchlorid tropfen, das unter Zusatz von Dimethylanilin frisch destilliert ist, so findet sofort eine lebhaftete Umsetzung statt. Bei Verarbeitung größerer Mengen kühlt man zweckmäßig mit Eiswasser und verdünnt das Acetylchlorid mit Äther. Die Reaktion ist in kürzester Zeit vollendet; hat man verhältnismäßig wenig Äther angewandt, so krystallisiert ein Teil des Acetats bereits aus. Man bringt dann durch gelindes Erwärmen das Produkt wieder in Lösung, filtriert vom Chlorsilber ab und läßt das Filtrat eindunsten, bis sich eine genügende Menge von Krystallen abgeschieden hat. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus warmem Äther reinigt man den Körper; weitere Mengen lassen sich aus der ursprünglichen Mutterlauge gewinnen.

Die Verbindung bildet je nach der Schnelligkeit des Auskrystallisierens feine, weiße Nadeln oder derbe, farblose Tafeln. Bei einiger Vorsicht läßt sie sich aus nicht zu heißem verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol, auch aus verdünnter Essigsäure umkrystallisieren. Besser benutzt man jedoch hierfür Äther oder Petroläther, von denen der Körper nur mäßig leicht aufgenommen wird. Gegen verseifende Mittel ist die Substanz empfindlich. Der Schmelzpunkt reiner, frischer Präparate liegt bei 106°; nach einigen Tagen ist er bereits gesunken und unscharf geworden, ein Zeichen dafür, daß die Umlagerung in die stabile Form bereits begonnen hat. Immerhin erfordert die vollständige Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit, während sie auf dem Wasserbade rasch vor sich geht.

0.1813 g Sbst.: 0.4482 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 30.2 ccm N (12.5°, 753 mm).

C₉H₈ON₂. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.4, » 5.3, » 17.8.

Ebenso leicht gewinnt man den Körper nach der Pyridin-Methode. Man läßt zu einer Auflösung von Indazol in ungefähr der 2-fach molekularen Menge Pyridin unter Kühlung mit Eiswasser 1 Molgew.

Acetylchlorid tropfen. Nach einigen Stunden verreibt man den entstandenen Krystallbrei mit Äther und erhält durch Verdunsten des Filtrats das labile Acetat sogleich in annähernd reinem Zustand.

1-Äthyl-3-methyl-indazol.

Um ein unzweifelhaft einheitliches Präparat dieses Körpers zu erhalten, stellte man ihn zunächst auf dem von E. Fischer und Tafel gewiesenen Weg aus *o*-Äthylamino-acetophenon dar. Das Produkt schmolz, wie angegeben, bei 29–30°; dagegen fanden wir den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck etwa 10° höher als jene Autoren, nämlich bei 245–246° statt 234–235°.

Der Beschreibung, die Fischer und Tafel von dem Pikrat der Base geben, ist hinzuzufügen, daß das Salz bei 192–194° schmilzt.

Darstellung aus 3-Methyl-indazol. Das Ausgangsmaterial wurde nach Fischer und Tafel¹⁾ aus *o*-Amino-acetophenon gewonnen. Das Präparat siedete bei 277° (F. u. T.: 280–281°); das Pikrat der Base schmilzt bei 198.5–199.5°.

Zur Äthylierung kochte man eine Lösung von 1 Molgew. Base, 1 Atom Natrium und 1½ Molgew. Jodäthyl in absolutem Alkohol einige Stunden am Rückflußkühler unter Quecksilberschluß, bis die Flüssigkeit neutral reagierte, verdampfte dann den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl, versetzte mit Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und destillierte nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand unter gewöhnlichem Druck.

Da der unscharfe Siedepunkt anzeigte, daß ein Gemisch verschiedener Basen entstanden war, gab man zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung des Produkts die berechnete Menge Pikrinsäure, die gleichfalls in Äther gelöst war. Es schied sich sofort ein dicker, gelber Niederschlag aus. Aus dem Filtrat wurde nach dem Einengen ein zweiter, ähnlicher Niederschlag in geringerer Menge gewonnen. Der Rest des Reaktionsprodukts blieb nach dem völligen Eindampfen als gelbe, krystallinische Masse zurück, die zur Reinigung mit etwas Alkohol verrieben wurde.

Alle drei Produkte schmolzen unscharf um 180°. Vorversuche zeigten, daß die isomeren Pikrate in Alkohol ungleich löslich sind. Man kochte daher jede der drei Fällungen für sich mit absolutem Alkohol aus, wobei der erste Niederschlag einen ziemlich bedeutenden, die beiden anderen geringere Rückstände hinterließen. Der Schmelzpunkt dieser ungelösten Anteile lag bei etwa 210°; die aus

¹⁾ A. 227, 315 [1885]

den alkoholischen Auszügen beim Erkalten auskrystallisierenden Produkte schmolzen noch ziemlich unscharf zwischen 180° und 190° und wurden von neuem mit Alkohol ausgekocht. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens erhielt man schließlich ein Präparat, das in heißem Alkohol glatt löslich war, in einheitlich aussehenden, glänzenden Blättchen und flachen Nadeln krystallisierte und konstant bei 190 — 192° bzw. 192 — 194° , je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, schmolz.

Diese Verbindung erwies sich durch Vergleich und Mischprobe als identisch mit dem Pikrat des auf dem anderen Wege gewonnenen *1-Äthyl-3-methyl-indazols*. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Base ging völlig konstant bei 245.5° über.

2-Äthyl-3-methyl-indazol.

Kocht man das oben erwähnte schwer lösliche Pikrat noch 1—2-mal mit wenig Alkohol aus, so steigt sein Schmelzpunkt auf 212 — 213° . Den gleichen Schmelzpunkt findet man auch, wenn man die Substanz aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Ein Gemisch der beiden Pikrate schmilzt unscharf zwischen 170° und 180° .

Der Körper fällt aus der ätherischen Lösung der Komponenten in kleinen Blättchen aus, die eine goldgelbe Farbe besitzen, während das Isomere grünstichig schwefelgelb aussieht. Aus heißem Alkohol scheidet er sich in schönen, durchsichtigen, glasglänzenden, flachen Prismen ab.

Die zugehörige Base, das *2-Äthyl-3-methyl-indazol*, ist von Fischer und Tafel¹⁾ durch Erhitzen von *3-Methyl-indazol* mit überschüssigem Jodäthyl im Rohr auf 100° erhalten und als schwach braun gefärbtes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, beschrieben worden. Die aus dem reinen Pikrat gewonnene Base war völlig farblos, blieb aber gleichfalls ölig. Ihr Siedepunkt wurde bei 284 — 285° gefunden, liegt also 40° höher als der des Isomeren.

Für die Darstellung ist die alte Methode vorzuziehen, da sie den Körper als Hauptprodukt in guter Ausbeute liefert. Schon durch einmalige Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erhält man die Verbindung annähernd rein. Zur völligen Reinigung verwandelt man sie in das schwer lösliche Pikrat, zerlegt das Salz durch überschüssige Lauge und treibt die Base mit Wasserdampf über.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁾ a. a. O., S. 321.