

$C_{32}H_{60}O_2N_2Zn$ (570.06). Ber. C 67.39, H 10.61, N 4.91, Zn 11.46.

Gef. » 67.15, » 11.01, » 4.48, » 12.26.

b) 10 g des zinkhaltigen Körpers wurden in Eisessig gelöst und in die warme Lösung bis zur vollständigen Ausfällung des Zinks Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das abfiltrierte Zinksulfid wurde mit Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat schied beim Versetzen mit Wasser einen festen Körper aus, der mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit stark verdünnter Sodalösung und Wasser von 25° ausgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Äthers wurde abdestilliert. Aus der Lösung erhielt man durch Einstellen in eine Kältemischung einen gelblichen, krystallinischen Körper, der abgenutscht und nochmals aus absol. Äther umkrystallisiert wurde. Ausbeute: 5 g.

0.1518 g Sbst.: 0.4227 g CO_2 , 0.1666 g H_2O . — 0.1635 g Sbst.: 7.6 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{16}H_{31}ON$ (253.35). Ber. C 75.82, H 12.33, N 5.53.

Gef. » 75.97, » 12.28, » 5.46.

136. K. v. Auwers und K. Hüttenes: Über 3-Phenyl-indazol und 2-Oxy-3-phenyl-indazol.

(Eingegangen am 2. März 1922.)

Die Auffindung stereoisomerer 2-Acyl-Derivate von Indazolen¹⁾ legte die Frage nahe, ob auch die Indazole selber unter Umständen in räumlich verschiedenen Formen auftreten können. Von einem Indazol, dem 3-Phenyl-indazol²⁾, ist nun schon seit langem bekannt, daß es in 2 Modifikationen mit verschiedenen Schmelzpunkten vorkommt, doch wurde seinerzeit nicht festgestellt, welcher Art diese Isomerie ist. Wir haben daher das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen, um in erster Linie diese Frage zu lösen.

Gleichzeitig bot sich dabei Gelegenheit zu prüfen, ob die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Alkylierung von Indazolen und ihrer Umwandlung in Carbonsäure-ester beobachtet worden waren, auch für dieses Indazol mit einem umfangreichen, negativen Substituenten in 3-Stellung zutreffen.

Weiter wurde die Untersuchung auf das interessante 2-Oxy-3-phenyl-indazol und sein Umlagerungsprodukt, dessen Struktur noch nicht erkannt war, ausgedehnt.

¹⁾ Auwers, B. 52, 1330 [1919]; Auwers und Duesberg, B. 53, 1179 [1920]; Auwers und Schwegler, B. 53, 1211 [1920].

²⁾ Auwers und Sondheimer, B. 29, 1255 [1896].

Im Zusammenhang hiermit mußten wir uns endlich auch mit einigen Sulfonsäuren und verwandten Derivaten des 3-Phenyl- und des 3-Methyl-indazols beschäftigen.

1. Die isomeren 3-Phenyl-indazole.

Das 3-Phenyl-indazol wird in geringer Menge gewonnen, wenn man *o*-Amino-benzophenon diazotiert und die Lösung der Diazoverbindung mit neutralem Natriumsulfit behandelt, also den Weg einschlägt, der beispielsweise vom *o*-Amino-acetophenon glatt zum 3-Methyl-indazol führt. Als Hauptprodukt entsteht jedoch bei jenem Prozeß das 2-Oxy-3-phenyl-indazol, das sich leicht zum Phenyl-indazol reduzieren läßt und das eigentliche Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers bildet.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene 3-Phenyl-indazol schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin regelmäßig bei 107—108°, erstarrt jedoch bei weiterem Erhitzen alsbald wieder und schmilzt bei 115—116° zum zweiten Male. Bei noch höherer Temperatur soll nach den Ergebnissen der früheren Untersuchung die Substanz wieder in die erste Modifikation zurückverwandelt werden. Ferner wurde damals gefunden, daß sich beide Formen ohne Veränderung beliebig oft aus Ligroin umkrystallisieren lassen, jedoch in einander übergehen, wenn man im Augenblick des Krystallisierens einen fertigen Krystall der einen oder der anderen Modifikation in die Lösung bringt.

Die Nachprüfung bestätigte zum Teil die früheren Beobachtungen, ergab jedoch gleichzeitig, daß die Erscheinungen nicht immer in der angegebenen Weise verlaufen. So erhielt man beispielsweise beim Umkrystallisieren der höher schmelzenden Form aus Ligroin vom Sdp. 90—100° nur in 2 Fällen diese Modifikation zurück, während sich in 4 Fällen das Isomere vom Schmp. 108° ausschied. Regelmäßig trat diese Umwandlung ein, wenn die Lösung der bei 116° schmelzenden Form mit einem Krystall des Isomeren geimpft wurde; dagegen krystallisierte bei einem anderen Versuch die Substanz vom Schmp. 108° unverändert wieder aus, obwohl man die Ausscheidung durch einen Krystall der anderen Modifikation anregte. Vielleicht sind diese Abweichungen von dem früheren Befund darauf zurückzuführen, daß damals für die Versuche ein Ligroin mit niedrigerem Siedepunkt verwendet wurde, doch läßt sich dies nicht mehr feststellen.

Was den Einfluß der Temperatur auf die beiden Isomeren anlangt, so wurde zunächst erneut festgestellt, daß die niedriger schmelzende Form schon unterhalb ihres Schmelzpunktes in die andere

umgewandelt werden kann, wenn man entsprechend länger auf etwa 103° erhitzt. Schmelzflüsse der Modifikation vom Schmp. 115—116° zeigen nach dem Erstarren regelmäßig den gleichen Schmelzpunkt, wenn die Substanz nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt worden war. Auch durch Impfen mit den Isomeren werden solche Schmelzen meist nicht in die Form vom Schmp. 107—108° umgewandelt, denn es bildet sich um den Impfstoff nur ein winziger Herd von Impfmateriel, während der allergrößte Teil der Schmelze zu der ursprünglichen, höher schmelzenden Substanz zu erstarren pflegt, jedoch ist der Verlauf nicht immer der gleiche. Die früheren Angaben stehen mit diesen Beobachtungen z. T. nicht in Einklang; möglicherweise ist bei jenen Versuchen höher erhitzt worden, denn mit steigender Temperatur erhält man Produkte, die mehr und mehr aus der niedriger schmelzenden Form bestehen. Rasch und vollkommen läßt sich die Substanz vom Schmp. 115—116° in das Isomere zurückverwandeln, wenn man sie destilliert. Die gleiche Wirkung hat Kochen mit einem genügend hoch siedenden Lösungsmittel, z. B. Ligroin vom Sdp. 120—130°.

Vergleicht man das im Vorstehenden skizzierte Verhalten der beiden 3-Phenyl-indazole mit dem der stereoisomeren 2-Acyl-indazole, so kommt man zu der Überzeugung, daß das Auftreten verschiedener Formen in dem einen und anderen Fall nicht auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist. Bei den Acylverbindungen hat man es stets mit einer ausgesprochen stabilen und einer ausgesprochen labilen Modifikation zu tun, von denen sich mit den gewöhnlichen Mitteln nur die zweite in die erste verwandeln läßt, nicht umgekehrt. Dagegen gibt es für jedes der beiden Phenyl-indazole ein oder — für die niedriger schmelzende Modifikation — mehrere Temperaturbereiche, in dem oder in denen es beständiger als das andere ist. Daher ist bei diesen Substanzen auch eine gegenseitige Umwandlung möglich.

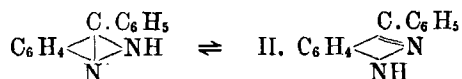
Bedenkt man ferner, daß die labilen Formen zahlreicher Acyl-derivate schon bei gewöhnlicher Temperatur mit mehr oder weniger großer Geschwindigkeit in die stabilen Isomeren übergehen¹⁾, so sollte man die gleiche Erscheinung erst recht bei raumisomeren freien Indazolen erwarten, da nach der seinerzeit für die Isomerie der Acyl-derivate gegebenen Erklärung²⁾ hierzu nur ein leichter bewegliches Wasserstoffatom eine entsprechende Verschiebung im Raume zu erfahren brauchte. Dies scheint nach neueren Beobachtungen (vergl. die nachstehende Arbeit) tatsächlich zuzutreffen; die isomeren Phenyl-

¹⁾ vergl. B. 53, 212 ff. [1920]. ²⁾ vergl. B. 53, 1190 [1920].

indazole bleiben dagegen, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, beim Aufbewahren unverändert. Man darf daher Stereoisomerie bei den Phenyl-indazolen als ausgeschlossen betrachten.

Aber auch Polymorphie läßt sich nach dem Verhalten der beiden Substanzen und ihren gegenseitigen Beziehungen nicht annehmen. Namentlich spricht u. E. dagegen die Tatsache, daß aus dem Gaszustand beim Abkühlen sofort die im allgemeinen stabilere Form erhalten wird und diese niedriger schmilzt als die labilere.

Dann bleibt aber nur die Annahme übrig, daß die beiden Phenyl-indazole strukturisomer im Sinne der Formeln:



sind. Diese Auffassung ist früher als wenig wahrscheinlich bezeichnet worden, da zu jener Zeit — vor 25 Jahren — die Möglichkeit des gesonderten Bestehens derartiger desmotroper Substanzen, namentlich auf Grund der Erfahrungen, die Knorr in der Gruppe des Pyrazols gemacht hatte, bezweifelt werden mußte. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über Tautomérie-Erscheinungen wird man hierüber anders urteilen; wir sind jetzt der Ansicht, daß die beobachteten Tatsachen ihre beste Erklärung finden, wenn man die beiden Formen des 3-Phenyl-indazols in festem Zustand als jene beiden desmotropen Verbindungen auffaßt, in ihren Schmelzen und Lösungen aber wechselnde Gleichgewichte von beiden annimmt.

Maßgebend waren für uns hierbei insbesondere gefällige Mitteilungen, die wir Hrn. K. Schaum verdanken, der mit der experimentellen Bearbeitung von Problemen der »Gleichgewichts-Isomerie« bei kleinsten Stoffmengen besonders vertraut ist. Da Hr. Schaum seine Versuche über die Phenyl-indazole, die er auf unsere Bitte begonnen hat, fortsetzt, dürfen wir hoffen, daß es seiner Kunst gelingen wird, einen strengen Beweis für die von ihm bereits wahrscheinlich gemachte Desmotropie der beiden Substanzen zu erbringen.

Erinnert sei daran, daß bereits früher¹⁾ bei der Erörterung des verschiedenartigen Verlaufes der Alkylierung von Indazolen die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, daß beliebige Indazole in geschmolzenem oder gelöstem Zustand regelmäßig Gemische von Desmotropen bilden, jedoch ist die Isolierung getrennter Formen bisher noch in keinem andern Fall gelungen. Ob sich durch optische Untersuchung von Indazolen in Lösung Näheres feststellen läßt, soll noch geprüft werden.

¹⁾ Auwers und Duesberg, a. a. O., S. 1184.

Daß aus beiden Formen des 3-Phenyl-indazols dasselbe Chlorhydrat und — mit Essigsäure-anhydrid — das gleiche Acetyl-Derivat entsteht, und aus diesen Produkten stets die Substanz vom Schmp. 107–108° zurückgewonnen wird, ist schon früher mitgeteilt worden und wurde durch neue Versuche bestätigt.

Dagegen scheinen die beiden Phenyl-indazole verschiedene Pikrate zu bilden, denn die aus den isomeren Formen in Äther oder Alkohol mit Pikrinsäure erhaltenen Niederschläge waren in der Regel nach Farbe, Krystallform und Schmelzpunkt verschieden. Die Produkte schmolzen stets unscharf; beim Umkrystallisieren näherten sich die Schmelzpunkte einander, ohne scharf zu werden. Es machte den Eindruck, als ob in allen Fällen Gemische entstanden, die beim Umkrystallisieren einem gemeinsamen Gleichgewicht zustrebten. Beim Verreiben mit Ammoniak erhielt man stets nur das niedriger schmelzende Phenyl-indazol. Es lassen sich daher aus den beobachteten Erscheinungen vorläufig keine bestimmten Schlüsse ziehen, zumal auch die Pikrate anderer Indazole nicht selten in verschiedenen Formen auftreten.

Versuche, aus den beiden Phenyl-indazolen durch Acetylierung in Pyridin oder durch Behandlung ihres Silbersalzes mit Acetylchlorid ein raum-isomeres Acetyl-Derivat zu gewinnen, waren erfolglos. Dieses Ergebnis bestätigt die aus den bisherigen Erfahrungen gezogene Regel, daß ein Substituent in 3-Stellung die Fähigkeit der Indazole zur Bildung von stereoisomeren Acylverbindungen aufhebt. Daß es trotzdem nicht mit Sicherheit vorausszusehen war, wird im Zusammenhang mit ähnlichen Beobachtungen in der nachstehenden Mitteilung dargelegt.

2. Alkylderivate des 3-Phenyl-indazols.

Wie vor kurzem¹⁾ gezeigt wurde, führt die Alkylierung des Indazols je nach den Versuchsbedingungen und je nach der Natur des angewandten Halogenalkyls zu 1- oder 2-Derivaten oder zu Gemischen von beiden. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim 3-Phenyl-indazol, nur ist bei ihm im allgemeinen die Neigung zur Bildung von Verbindungen der 1-Reihe stärker als bei der Stammsubstanz. Man darf dies wohl auf den Einfluß der Raumerfüllung des Phenyls zurückführen, wodurch der Eintritt eines Radikals in die benachbarte 2-Stellung erschwert wird.

Während z. B. beim Erhitzen von Indazol mit Halogenalkylen im Rohr auf 100° so gut wie ausschließlich 2-Alkyl-Derivate entstehen, erhält man aus dem Phenyl-indazol unter den gleichen Bedingungen regelmäßig daneben erhebliche Mengen der 1-Isomeren; ja bei der Einwirkung von Alkylbromid überwog sogar das 1-Derivat.

Kocht man Indazol mit Halogenalkyl und alkoholischem Alkali, so bilden sich in der Regel die Isomeren zu etwa gleichen Teilen;

¹⁾ Auwers und Schaich, B. 54, 1738 [1921].

bei entsprechenden Versuchen mit Phenyl-indazol bildete jedoch die 1-Verbindung stets das Hauptprodukt.

Weniger deutlich tritt der Unterschied bei der Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkylen hervor, da bei dieser Reaktion in erster Linie die Natur des Alkyls für den Verlauf maßgebend ist.

In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die isomeren 1- und 2-Alkyl-phenyl-indazole z. T. in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Derivate des einfachsten Indazols, denn hier wie dort sind die Pikrate der 2-Reihe schwer, die der 1-Reihe leicht löslich in Äther; ferner sind die 2-Alkyl-Derivate stets die stärkeren Basen. Beispielsweise löst sich 1-Methyl-3-phenyl-indazol nur in konz. Salzsäure, während das isomere 2-Methyl-Derivat schon von kalter verd. Salzsäure aufgenommen wird.

Auch die Regel, daß die 2-Pikrate höher schmelzen als die 1-Pikrate, trifft bei den phenylierten Verbindungen zu.

Dagegen unterscheiden sich die Pikrate der 1-Alkyl-3-phenyl-indazole in auffallender Weise nicht nur von den isomeren 2 Verbindungen, sondern von allen bisher dargestellten Indazol-Pikraten dadurch, daß sie nicht gelb, sondern intensiv rot gefärbt sind. Diese Farbvertiefung läßt auf eine lockerere Bindung der Pikrinsäure schließen, und dies ist tatsächlich der Fall; denn diese Salze zerfallen schon bei mäßigem Erwärmen oder beim Versuch, sie umzukristallisieren, mehr oder weniger vollständig in ihre Bestandteile. Löst man z. B. das Pikrat des 1-Methyl-3-phenyl-indazols in heißem Ligroin auf, so scheiden sich beim Erkalten rote, gelbe und farblose Krystalle nebeneinander aus, d. h. unzersetztes Salz, Pikrinsäure und Methyl-phenyl-indazol. Diese große Zersetzlichkeit verhindert in der Regel die Reinigung dieser Pikrate; auch haben sie aus diesem Grunde keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zerfallen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen. Sie lassen sich jedoch unzersetzt aufbewahren.

Da die *N*-Alkyl-indazole, vermutlich Pikrinsäure ebenso wie Halogenalkyle, am freien Stickstoffatom anlagern, in den Pikraten der 1-Alkyl-3-phenyl-indazole die Pikrinsäure sich also in Nachbarschaft des Phenyls befindet, wird ihre lose Bindung auch eine Folge der Raumerfüllung des Phenyls sein. Dazu stimmt die Tatsache, daß das 2-Phenyl-indazol Pikrinsäure überhaupt nicht anzulagern vermag, denn hier müßte bei ähnlichen Raumverhältnissen die Säure an ein schwächer basisches Stickstoffatom treten; die Bedingungen für die Bildung eines Pikrates sind daher noch ungünstiger.

Ähnlich zersetzlich ist von den früher dargestellten Pikraten nur das Derivat des 1-Isoamyl-indazols¹⁾, doch besitzt diese Verbindung die übliche gelbe Farbe.

¹⁾ B. 54, 1763 [1921].

Ob, wie bei anderen Indazolen, auch beim 3-Phenyl-indazol die 2-Alkyl-Derivate höher sieden als die 1-Isomeren, ist zweifelhaft. Nach unseren bisherigen Versuchen scheinen kaum Unterschiede zwischen den Siedepunkten der entsprechenden Glieder beider Reihen vorhanden zu sein, doch konnten wir keine genauen Bestimmungen ausführen, da wir wegen Kostbarkeit des Ausgangsmaterials gezwungen waren, mit sehr geringen Mengen zu arbeiten. Die Siedepunktangaben im zweiten Teil dieser Arbeit gelten daher größtenteils nur mit Vorbehalt.

Dagegen konnte festgestellt werden, daß die isomeren Basen sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdampf unterscheiden. Die 1-Isomeren können, namentlich bei Anwendung von überhitztem Dampf, übergetrieben werden, während von den 2-Derivaten nur Spuren mit dem Dampf übergehen.

Hinsichtlich der Bildung von Indazoliumsalzen aus dem 3-Phenyl-indazol mußten wir uns wegen Mangels an Material mit einer Stichprobe begnügen. Aus 1- und 2-Methyl-phenyl-indazol entsteht beim Erhitzen mit Jodmethyl das gleiche 1,2-Dimethyl-3-phenyl-indazoliumjodid, das beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Jodmethyl abspaltet und dabei das 1-Methyl-3-phenyl-indazol liefert. Dies entspricht den Beobachtungen, die an ähnlichen Substanzen gemacht worden sind.

3. Ester der 3-Phenyl indazol-2-carbonsäure.

Ebenso leicht wie das Indazol wird das 3-Phenyl-indazol durch Digestion mit Chlor-ameisensäure-estern in die Ester der 3-Phenyl-indazol-2-carbonsäure übergeführt. Auch in ihrem chemischen Verhalten schließen sich diese Ester eng an die entsprechenden Derivate des Stamm-Indazols an. Denn sie werden durch alkoholisches Alkali schon in der Kälte unter Rückbildung des Phenyl-indazols gänzlich verseift und spalten bei hoher Temperatur Kohlendioxyd ab, wobei außer den Produkten einer tiefergehenden Zersetzung 1- und 2-Alkyl-3-phenyl-indazole nebeneinander entstehen. Wir haben uns daher mit der Darstellung und Untersuchung des Methyl- und des Äthylesters der Phenyl-indazol-carbonsäure begnügt.

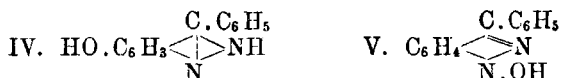
4. 2-Oxy-3-phenyl-indazol und 3-Oxy-2-phenyl-indazol.

Bereits die frühere Untersuchung hatte gelehrt, daß das 2-Oxy-3-phenyl-indazol, das als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf diazotiertes o-Amino-benzophenon entsteht, ein wenig beständiger Körper ist, der bei den meisten chemischen Eingriffen in unkontrollierbarer Weise zersetzt wird. Auch unsere erneuten Ver-

suche, den Wasserstoff in der Hydroxylgruppe der Verbindung durch Acetyl, Benzoyl oder Methyl zu ersetzen oder die Veränderungen aufzuklären, die das Oxy-phenyl-indazol beim Erhitzen mit Fehlingscher Lösung erleidet, haben wenig Erfolg gehabt. Regelmäßig entstanden ölige oder harzige Produkte, deren Einheitlichkeit zweifelhaft blieb, und wenn auch in den meisten Fällen daneben gut charakterisierte krystallisierte Substanzen erhalten wurden, so waren deren Mengen doch in allen Fällen so gering, daß auf ihre nähere Untersuchung bis auf weiteres verzichtet werden mußte. Über alle diese Versuche soll daher vorläufig nicht berichtet werden.

Dagegen ist es uns gelungen, die merkwürdige Umlagerung aufzuklären, die das 2-Oxy-3-phenyl-indazol (III.) erfährt, wenn man es längere Zeit in natron- oder soda-alkalischer Lösung kocht. Wie bereits früher berichtet wurde, verwandelt sich dabei die bei 125—126° schmelzende Substanz der Hauptsache nach in eine isomere Verbindung, die gleichfalls sauren Charakter besitzt, aber viel höher — bei etwa 212° — schmilzt. Daneben bildet sich unter Abspaltung von Stickstoff Benzophenon, das als Zwischenprodukt auch auftritt, wenn man das Oxy-indazol unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck über seinen Schmelzpunkt erhitzt.

Für das Umlagerungsprodukt waren seinerzeit die Formeln IV und V flüchtig in Betracht gezogen worden; jedoch wurde bereits hervorgehoben, daß gegen das erste Symbol die Tatsache spreche,



daß das »Iso-oxy-phenyl-indazol« nur eine Monoacetyl-Verbindung liefere und mit dem zweiten seine Beständigkeit schlecht vereinbar sei.

Es hat sich nun herausgestellt, daß das Umlagerungsprodukt identisch ist mit dem inzwischen von Freundler¹⁾ auf anderen Wegen gewonnenen 3-Oxy-2-phenyl-indazol (VI). Allerdings gibt dieser Autor den Schmelzpunkt der Substanz etwas höher an, zu 217—218° oder 216°, doch hat dies nichts zu bedeuten, da der Körper sich bereits vor dem Schmelzen dunkel färbt und etwas zu schrumpfen beginnt, so daß der Punkt, bei dem eine Probe zusammenschmilzt, stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.

Eine Probe, die wir nach Freundler aus Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure und Phosphoroxychlorid darstellten, verhielt sich beim

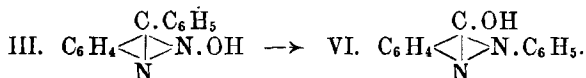
¹⁾ Bl. [4] 1, 235 [1907]; [4] 9, 738 [1911].

Schmelzen völlig gleich, gab in Mischung keine Schmelzpunkts-Erniedrigung und stimmte auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit dem Umlagerungsprodukt überein ¹⁾).

Außerdem wurde die Konstitution des Körpers noch dadurch bewiesen, daß er sich mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig zur Azobenzol-*o*-carbonsäure oxydieren ließ, eine Reaktion, die Freundler bei verschiedenen chlorierten 3-Oxy-2-phenyl-indazolen durchgeführt hat.

Zur näheren Charakterisierung der Verbindung haben wir ihr Acetyl- und Benzoyl-Derivat, sowie ihren Methyläther dargestellt, was keinerlei Schwierigkeiten bot.

Nach dieser Aufklärung stellt sich der Bildungsprozeß des 3-Oxy-2-phenyl-indazols als eine Beckmannsche Umlagerung des ursprünglichen cyclischen Oxims dar, bei der Hydroxyl und Phenyl ihre Plätze wechseln:



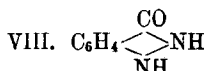
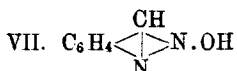
Man könnte versuchen, diesen bemerkenswerten Vorgang durch die Annahme von Zwischenprodukten zu erklären, die durch Anlagerung und Abspaltung von Wasser entstehen; doch ist man dabei zu bedenklichen Konstruktionen gezwungen, die alles andere als wahrscheinlich sind. Wir sind daher der Ansicht, daß der Prozeß sich ohne Zwischenprodukte abspielt und als reine atomistische Umlagerung aufzufassen ist, bei der unter dem Einfluß des Alkalis, das auch in anderen Fällen die Rolle eines Katalysators spielen kann, ein labiles System in ein stabileres übergeht.

¹⁾ Vor einigen Jahren hat Heller (B. 49, 2759, 2769 ff. [1916]) das 3-Oxy-2-phenyl-indazol aus Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure und Essigsäure-anhydrid dargestellt, glaubt aber, daß die von ihm erhaltene, zwischen 200° und 204° schmelzende Substanz nicht identisch, sondern desmotrop-isomer mit der Freundlerschen Verbindung sei. Nach ihm soll der länger bekannte Körper ein labiles Keton von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$,

die neu dargestellte Substanz aber das stabile echte 3-Oxy-2-phenyl-indazol sein. Die Gründe, die Heller für diese Auffassung beibringt, sind jedoch nicht überzeugend, und da nach unseren Versuchen Präparate vom Schmp. 212° in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid rasch und in guter Ausbeute dasselbe Benzoylderivat vom Schmp. 180.5° liefern, das Heller aus seiner niedriger schmelzenden Substanz erhielt, glauben wir, daß die einzelnen Produkte sämtlich die gleiche Substanz darstellten und sich nur in ihrem Reinheitsgrad unterschieden.

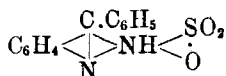
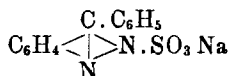
Interesse verdient auch die Tatsache, daß in diesem Fall Alkali eine Beckmannsche Umlagerung bewirkt, während in der Regel hierzu saure Agenzien erforderlich sind. Ganz ohne Analogie ist die Erscheinung allerdings nicht, denn Bamberger und Demuth¹⁾ haben beobachtet, daß das Oxim des *o*-Azido-benzaldehyds beim Kochen mit Natronlauge neben verschiedenen anderen Substanzen *o*-Azido-benzamid liefert.

Ob 2-Oxy-indazole allgemein durch Laugen in 3-Oxy-Derivate verwandelt werden, soll noch geprüft werden. Der einfachste Körper dieser Art, das 2-Oxy-indazol (VII) selber, entsteht nach den Untersuchungen von Bamberger und Demuth durch 3-stündiges Kochen mit Natronlauge aus dem Oxim des *o*-Azido-benzaldehyds, muß also recht beständig gegen heißes Alkali sein. Unter den Nebenprodukten der Reaktion zählen die Autoren eine amorphe, unscharf schmelzende »Harzsäure« auf, in der sie ein Polymeres des Oxy-indazols vermuten. Möglicherweise lag in dieser Substanz das 3-Oxy-indazol in unreiner Form vor. Es wäre von Interesse, diese Verbindung nochmals darzustellen und mit dem Anhydrid der *o*-Hydrazino-benzoesäure²⁾ (VIII) zu vergleichen.



5. Sulfonsäuren und Sulfon-oxyde von Indazolen.

Es ist bereits früher mitgeteilt worden, daß sich aus den sulfithaltigen Mutterlaugen von der Darstellung des 2-Oxy-3-phenyl-indazols bei längerem Stehen geringe Mengen von 3-Phenyl-indazol ausscheiden. Die genauere Untersuchung dieser Laugen hat jetzt ergeben, daß unter bestimmten Arbeitsbedingungen (s. unter »Versuche«) aus ihnen an Stelle des freien Phenyl-indazols regelmäßig das Natriumsalz seiner 2-Sulfonsäure (IX) gewonnen werden kann. Aus 20 g *o*-Amino-benzophenon erhält man durchschnittlich etwa 3 g dieses Salzes.



In reinem Wasser ist das Salz leicht löslich; durch konz. Alkali wird es wieder abgeschieden. Kochendes Wasser und heiße Alkalien verändern es nicht. Dagegen zersetzt sich das Bariumsalz der Säure bei längerem Kochen mit Wasser, kann aber, wenn man nur kurz erwärmt, aus viel Wasser umkristallisiert werden. Auch das Blei- und das Silbersalz der Säure, weiße Niederschläge, wurden dargestellt, jedoch nicht näher untersucht.

¹⁾ B. 35, 1887 [1902].

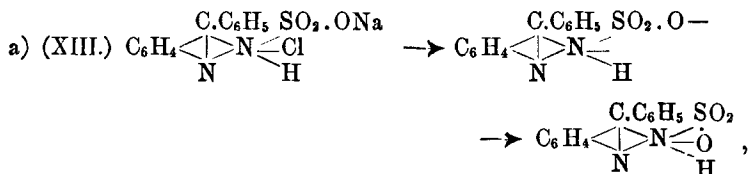
²⁾ E. Fischer, A. 212, 333 [1882].

Erhitzt man das Natriumsalz auf 200°, so sintert es zusammen und zersetzt sich teilweise; denn wenn man die gepulverte Masse mit Wasser verreibt, so kann man im Filtrat Schwefelsäure und im Rückstand auf dem Filter etwas 3-Phenyl-indazol nachweisen. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung des Salzes eine verdünnte Mineralsäure, so tritt in der Kälte keine sichtbare Veränderung ein; beim Erhitzen der sauren Flüssigkeit spaltet sich das Salz in 3-Phenyl-indazol und Schwefelsäure. Zersetzt man aber das Salz unter Vermeidung von Erwärmung mit konzentrierter Salzsäure, so fallen weiße Nadeln einer Verbindung vom Schmp. 195–196° aus, in der man anfangs die freie 2-Sulfonsäure des Phenyl-indazols vermutete. Der Körper löst sich jedoch weder in Wasser, noch in Laugen, ist neutral und liefert beim Kochen mit Säuren, Laugen oder auch nur mit Wasser 3-Phenyl-indazol und Schwefelsäure.

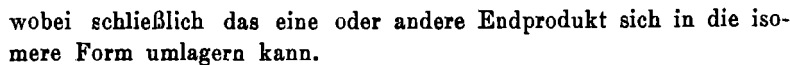
Diese Eigenschaften, im Verein mit der Tatsache, daß die Substanz die Zusammensetzung der erwarteten Phenyl-indazol-sulfonsäure besitzt, führen zu dem Schluß, daß die Verbindung zur Klasse der Sulfon-oxyde gehört und der Formel X oder XI entspricht.

Die erste derartige Substanz ist vor annähernd 40 Jahren von Beilstein und Wiegand¹⁾ aus Triäthylamin und Schwefeltrioxyd gewonnen worden. Später zeigten Auerbach und Wolffenstein²⁾, daß sich Schwefeldioxyd an *N*-Alkyl-piperidin-oxyde unter Bildung analoger Verbindungen anlagert. Am eingehendsten wurde einige Jahre später das »Dimethylanilin-Schwefeltrioxyd« (XII.) von Willcox³⁾ untersucht. Die Beschreibung, die die verschiedenen Forscher von den Eigenschaften ihrer Substanzen geben, läßt keinen Zweifel darüber, daß unsere Verbindung zur gleichen Körperklasse gehört.

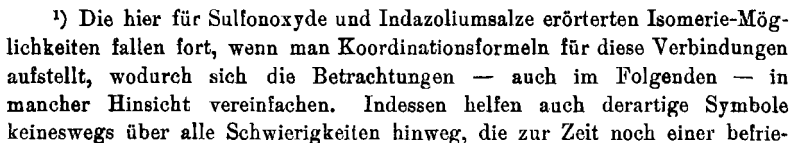
Da dünne Salzsäure nicht imstande ist, das Natriumsalz der Phenyl-indazol-sulfonsäure in das Sulfonoxyd umzuwandeln, muß man annehmen, daß bei der Einwirkung der starken Säure zunächst 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff an das Salz angelagert und darauf Kochsalz abgespalten wird. Der Vorgang wird sich daher durch eine der folgenden beiden Formelreihen ausdrücken lassen:



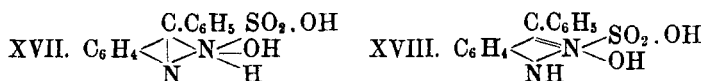
¹⁾ B. 16, 1264 [1883]. ²⁾ B. 32, 2507 [1899]. ³⁾ Am. 32, 446 [1904].



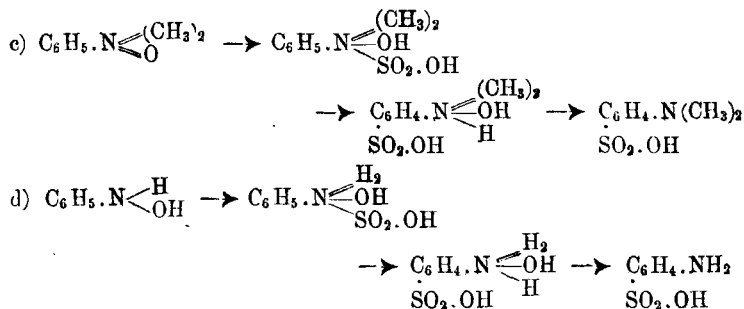
Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln läßt sich vorläufig nicht treffen. Allerdings erhält man bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Sulfonyd bei Wasserbad-Temperatur das 2-Acetyl-3-phenyl-indazol, doch kann man hieraus keinen sicheren Schluß auf die Struktur des Ausgangsmaterials ziehen, da man nicht weiß, in welchem Zeitpunkt der Reaktion die Abspaltung von Schwefeltrioxyd erfolgt. Immerhin spricht diese Umsetzung mehr zugunsten der ersten Formel, denn da das Sulfonyd bei Ausschluß von Feuchtigkeit recht beständig ist, wird vermutlich zunächst der Wasserstoff ersetzt und erst dann die Gruppe SO_2O von dem mit sauren Resten überladenen Stickstoffatom abgespalten. Andererseits ist zu bedenken, daß sich in allen bisher bekannten Sulfonyden an dem Stickstoffatom, mit dem die schwefelhaltige Gruppe verbunden ist, kein Wasserstoff befindet, und man bei einer Verbindung von der Formel XIII eine Neigung zur Umlagerung in die isomere Sulfonsäure erwarten könnte, von der nichts zu merken ist. Auch paßt die Formel XIV besser zu der Beobachtung, daß sich primär entstandene Indazolumsalze vom Typus XV freiwillig in die Isomeren vom Schema XVI umlagern¹⁾.



Die alkoholische Lösung des Sulfonyls reagiert sauer und macht aus Soda Kohlendioxyd frei. Eine Hydrolyse unter Bildung von Schwefelsäure findet hierbei nicht statt; denn beim freiwilligen Verdunsten der Lösung wird, auch nach längerem Stehen, der Körper unverändert zurückgewonnen. Man muß daher annehmen, daß das indifferente Sulfonyl in Alkohol durch Aufnahme von Wasser ganz oder zum Teil in eine unbeständige Säure von der Formel XVII oder XVIII übergeht. Nach der ersten Formel wäre diese Substanz nichts anderes als eine Art von Hydrat der Phenyl-indazol-2-sulfonsäure, das mit Natronlauge das in Wasser leicht lösliche Salz dieser Säure liefern könnte. Da aber auf Zusatz von Lauge aus der alkoholischen Lösung das ursprüngliche Sulfonyl wieder ausgefällt wird, verdient unseres Erachtens die zweite Formel den Vorzug, die auch die Rückbildung des Anhydrids der Säure bei der Wasserabspaltung an Stelle der Sulfonsäure leichter verstehen läßt.



Ähnliche, von ihnen als saure Sulfite bezeichnete Verbindungen nehmen Bamberger und Rising¹⁾ als — nicht isolierte — Zwischenprodukte bei Reaktionen zwischen schwefliger Säure oder Sulfinsäuren und Körpern wie Dimethylanilin-oxyd und Phenyl-hydroxylamin an, wie z. B.:



Gemeinsam mit dem Hydratationsprodukt unseres Sulfonyls ist diesen Körpern, daß sie nicht durch Wasserabspaltung in Sulfaminsäuren übergehen; auch wenn, wie im Fall der Reihe d), der Formel nach die Möglichkeit dazu geboten wäre. Andererseits unterscheiden sie sich durch ihre Isomerisierung zu Sulfonsäuren des Benzols, sowie durch die größere Neigung, in Amin und Schwefelsäure zu zerfallen.

digenden Erklärung verschiedener auf dem Indazol-Gebiet beobachteter Tatsachen entgegenstehen, sondern schaffen z. T. neue. Nach Abschluß anderer Versuchsreihen wird voraussichtlich Anlaß sein, auf diesen Punkt etwas näher einzugehen.

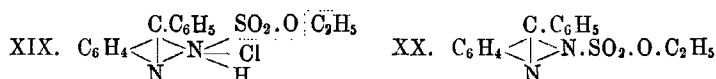
Auwers.

¹⁾ B. 34, 241 [1901].

Versuche, nach dem Muster der ersten Phase des Reaktionsschemas d) an das 2-Oxy-3-phenyl-indazol schweflige Säure anzulagern und auf diesem Wege schließlich zum Sulfoxyd zu gelangen, schlugen fehl; denn wenn man die mit Schwefeldioxyd gesättigte, trockne, ätherische oder verdünnt-alkoholische oder alkalische Lösung des Oxykörpers nach mehrstündigem Stehen aufarbeitete, erhielt man stets das Ausgangsmaterial zurück.

Dagegen bildet sich das Sulfoxyd in lebhafter Reaktion, wenn man freies 3-Phenyl-indazol oder sein Silbersalz mit Chlor-sulfonsäure-äthylester übergießt.

Bei der ersten Umsetzung könnte — auf verschiedene Weise — zunächst das Anlagerungsprodukt XIX entstehen, das durch Abspaltung von Chlor-



äthyl zum Sulfoxyd wird. Beim Silbersalz versagt jedoch dieser Erklärungsversuch, denn es wird Chlorsilber gebildet, und der Sulfonsäure-ester XX, dessen Bildung zu erwarten wäre, sollte unter den Reaktionsbedingungen ebenso beständig sein, wie die entsprechenden Carbonsäure-ester. Verständlich wäre die Reaktion, wenn man annehmen wollte, daß der benutzte Chlor-sulfonsäure-ester durch freie Salzsäure verunreinigt gewesen sei, obwohl er mit aller Sorgfalt dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt worden war.

Dieser Gedanke leitet zu einer Erklärung über, die Willcox für die Entstehung des Dimethylanilin-sulfoxyds aus Dimethylanilin und Chlor-sulfonsäure-äthylester gegeben hat. Willcox hält die freiwillige Abspaltung von Chloräthyl aus einem etwa zunächst gebildeten Additionsprodukt der beiden Stoffe bei der Reaktionstemperatur von -15° für unwahrscheinlich, glaubt vielmehr als Schüler von Nef, daß der Chlor-sulfonsäure-ester schon bei dieser tiefen Temperatur zu einem Teil in Äthyliden, Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff dissoziiert sei, und das Sulfoxyd durch Zusammenlagerung von Dimethylanilin und Schwefeltrioxyd, die tatsächlich möglich ist, entsteht.

Daß sich diese Erklärung auf die Bildung unseres Sulfoxyds aus dem freien Phenyl-indazol oder aus dessen Silbersalz ohne weiteres übertragen läßt, ist klar, und wenn auch die Nef'schen Anschauungen über eine regelmäßig vorhandene partielle Dissoziation vieler wichtigster organischer Reagenzien im allgemeinen wenig Anklang bei den Chemikern gefunden haben, so scheinen sie doch im vorliegenden Fall, zum mindesten bei der Reaktion mit Silbersalz, die einfachste Erklärung zu bieten. Die Dissoziation des Chlor-sulfonsäure-esters oder der in ihm vielleicht spurenweise vorhandenen freien Chlor-sulfonsäure brauchte ja nur ganz geringfügig zu sein.

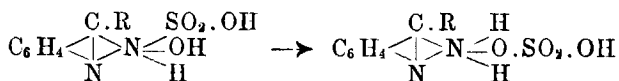
Die unerwartete Entstehung eines Sulfoxyds aus dem Natriumsalz der 3-Phenyl-indazol-2-sulfonsäure legte es nahe, zu prüfen, ob bei entsprechenden Derivaten anderer Indazole die gleiche Erscheinung auftritt. Wir haben daher zunächst das bereits von E. Fischer

und Tafel¹⁾ dargestellte Natriumsalz der 3-Methyl-indazol-2-sulfonsäure etwas näher untersucht. Die genannten Forscher beschreiben die Eigenschaften des Salzes und geben an, daß es beim Erhitzen mit Salzsäure glatt in Methyl-indazol und Schwefelsäure zerfällt; sie haben aber anscheinend nicht versucht, die freie Sulfonsäure aus dem Salz zu gewinnen. Dies gelingt ohne jede Schwierigkeit, wenn man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Salzes tropfenweise starke Salzsäure gibt. Es scheiden sich weiße Nadeln aus, die im Gegensatz zum 3-Phenyl-indazol-sulfonyd in reinem Wasser ziemlich löslich sind, ihm saure Reaktion verleihen und aus Soda Kohlendioxyd frei machen. Durch Salzsäure wird der Körper aus Wasser wieder ausgeschieden, während auf Zusatz starker Natronlauge sein Natriumsalz fällt. Kocht man die Säure mit Wasser, so spaltet sie sich in Methyl-indazol und Schwefelsäure.

Die Säure krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, die sie im Vakuum über Schwefelsäure abgibt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt zwischen 185 und 190°. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 102–103°, erstarrt gleich wieder, erweicht unter Gasentwicklung zwischen 140° und 150° und schmilzt bei 179.5–180.5° klar zusammen. Dies ist der Schmelzpunkt des schwefelsauren 3-Methyl-indazols, in das die Säure sich beim Erhitzen verwandelt hat. Das Krystallwasser hat also hydrolysierend gewirkt; das bei mittlerer Temperatur entweichende Gas ist Schwefeldioxyd, das von einer Nebenreaktion herrührt.

Schwefelsaures 3-Methyl-indazol entsteht überraschenderweise auch glatt, wenn man die Base und Chlor-sulfonsäure-äthylester ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufeinander einwirken läßt. Entsprechend erhält man aus Indazol und Chlor-sulfonsäure-ester unter den gleichen Bedingungen schwefelsaures Indazol. Körper vom Typus der Sulfonyde wurden in diesen Fällen nicht beobachtet.

Vermutlich bilden sich bei diesen Umsetzungen zunächst 2-Sulfonsäuren der Basen, die darauf Wasser aus der Luft aufnehmen und sich dann nach dem Schema:



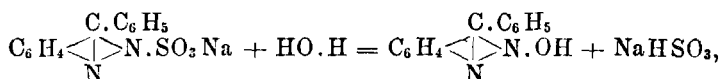
umlagern oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch das Wasser hydrolysiert werden.

¹⁾ A. 227, 316 [1885].

Ob die Umsetzung tatsächlich diesen Verlauf nimmt, könnte nur durch systematische Versuche, namentlich bei niedrigeren Temperaturen, festgestellt werden. Immerhin kann bereits jetzt ein Argument zugunsten dieser Auffassung beigebracht werden. Erhitzt man wasserfreie 3-Methyl-indazol-sulfonsäure an der Luft einige Zeit auf 100°, so geht sie in schwefelsaures Methyl-indazol vom Schmp. 179.5—180.5° über, während die Säure beim Erhitzen unter Luftabschluß unverändert bleibt, denn es findet im Gegensatz zu dem ersten Versuch keine Gewichtszunahme statt, und der Schmelzpunkt liegt nach wie vor dem Erhitzen bei 185—190°.

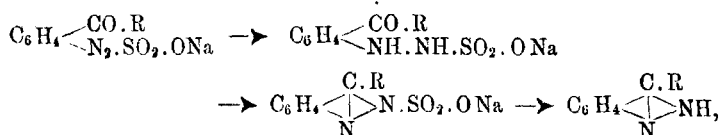
Diese merkwürdige Wasseraufnahme bei hoher Temperatur steht übrigens nicht vereinzelt da, denn Auerbach und Wolfenstein fanden, daß die Sulfonoxysäure aus Schwefeldioxyd und Isoamyl- und Benzyl-piperidin-oxyl sich ganz ähnlich verhalten, indem sie beim Erhitzen an der Luft auf 90° oder 100° die sauren Sulfate der betreffenden Alkyl-piperidine liefern.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die Bildung eines Sulfonoxysäure an Stelle einer Sulfonsäure auf den Einfluß des in 3-Stellung befindlichen Phenyls zurückzuführen ist, ebenso wie offenbar diese Gruppe es bedingt, daß bei der Reduktion des diazotierten, Amino-ketons nicht, wie üblich, ein sauerstoff-freies Indazol, sondern ein Oxy-indazol entsteht. Eine Erklärung für diese Wirkungen des Phenyls vermögen wir vorläufig nicht zu geben, zumal es sich um zwei ganz verschiedene Reaktionen handelt. Denn in dem einen Fall übt das Phenyl seinen Einfluß in Verbindungen aus, die bereits den Doppelring der Indazole enthalten; im anderen aber äußert sich seine Wirkung bereits bei der Bildung des stickstoff-haltigen Ringes. Denn die frühere Annahme, daß die Entstehung des 2-Oxy-3-phenyl-indazols auf einer von der gewöhnlichen Art abweichenden hydrolytischen Spaltung der wie sonst zunächst entstandenen Sulfonsäure beruhe:

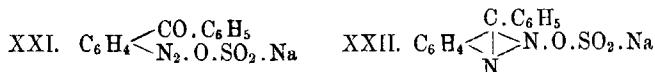


hat sich als irrig erwiesen, da aus dem Natriumsalz der Phenyl-indazol-sulfonsäure das Oxy-phenyl-indazol nicht gewonnen wird.

Daß die Bildung des Indazols und seiner 3-Alkyl-Derivate nach der Fischerschen Methode sich nach dem Schema:



vollzieht, darf als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Hält man an der in diesen Formeln liegenden Grundvorstellung fest, so muß man nunmehr annehmen, daß schon die Umsetzung des diazotierten *o*-Amino-benzophenons mit dem Natriumsulfit anders verläuft, indem primär ein Salz von der Formel XXI gebildet wird, das durch Reduktion und Wasserabspaltung in die Verbindung XXII übergeht. Daß dieses Produkt im Gegensatz zu den sonst



entstehenden indazol-sulfonsauren Salzen schon bei niedriger Temperatur hydrolytisch gespalten werden kann, ist ohne weiteres verständlich; dagegen vermögen wir keinen triftigen Grund dafür zu finden, daß die Natur des mit dem Carbonyl verbundenen Radikals die erste Phase der Reaktion in der dargestellten Weise beeinflussen soll.

Da bis jetzt der abnorme Verlauf der Reaktion nur in der Reihe des 3-Phenyl-indazols beobachtet worden ist, soll zunächst geprüft werden, ob die Erscheinung auch bei verwandten Verbindungen auftritt. Vielleicht werden sich hierbei Fingerzeige für eine befriedigende Erklärung der hier besprochenen auffallenden Tatsachen ergeben.

Beschreibung der Versuche.

1. Die isomeren 3-Phenyl-indazole.

Umlagerungsversuche: a) 5 g 3-Phenyl-indazol vom Schmp. 107–108° wurden im Toluol-Kocher auf 103° erhitzt. Bereits nach $\frac{1}{4}$ Stde. war ein Teil der Substanz in die isomere Form übergegangen, denn eine Probe schmolz erst bei 113° klar zusammen; nach 4-stündigem Erhitzen sinterte das Produkt bei 105° und schmolz zwischen 113° und 115°.

b) Bei einem zweiten Versuch wurde die Temperatur nach Möglichkeit auf 108° gehalten, jedoch schwankte sie zeitweilig zwischen 105° und 110°. Unter diesen Bedingungen war nach 2 Stdn. das niedriger schmelzende Phenyl-indazol völlig umgelagert, denn das Präparat schmolz nunmehr scharf bei 115–116°.

c) Eine Probe der reinen hochschmelzenden Form wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Produkt zuerst, wurde dann krystallinisch-glasig und begann beim Wiedererhitzen bereits bei 105° zu sintern, schmolz aber erst bei 113–114°. Weiteres $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen auf 140° änderte das Verhalten nicht wesentlich.

d) Eine Probe Phenyl-indazol vom Schmp. 115–116° wurde $\frac{1}{2}$ Stde. in Ligroin unter Rückfluß gekocht, wobei ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer dauernd auf 123–124° stand. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln der reinen Modifikation vom Schmp. 107–108° aus.

e) Hochschmelzendes Phenyl-indazol wurde aus Ligroin vom Sdp. 90—100° umkrystallisiert. Zweimal schied sich die gleiche Substanz in ihren charakteristischen derben Krystallen wieder aus; viermal erhielt man statt ihrer die niedrigschmelzende Modifikation.

f) Eine Lösung von Phenyl-indazol vom Schmp. 107—108° in Ligroin wurde durch einen Krystall der anderen Form zur Krystallisation gebracht. Trotzdem schied sich die ursprüngliche Substanz wieder aus. Der Versuch wurde 3-mal mit dem gleichen Erfolg ausgeführt. Ebenso erhielt man das niedrigschmelzende Isomere, als man durch einen Krystall dieser Substanz die Krystallisation einer Lösung der bei 115—116° schmelzenden Form in Ligroin anregte.

g) Als eine vorsichtig hergestellte Schmelze des Phenyl-indazols vom Schmp. 107—108° mit einem Kryställchen der anderen Form berührt wurde, erstarrte sie und schmolz nunmehr bei 115—116°. Bei dem umgekehrten Versuch wurde das hochschmelzende Ausgangsmaterial zum größten Teil zurückgewonnen, doch schmolz das Produkt nicht mehr scharf, sondern sinterte etwas bei 105°.

Pikrate: a) Ätherische Lösungen der beiden Phenyl-indazole wurden mit gesättigter ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt. Die niedrigschmelzende Form lieferte hierbei hellgelbe, weiche, verfilzte Nadeln, die zwischen 100° und 123° schmolzen, während aus der anderen derbe, dunkelgelbe Krystalle vom Schmp. 90—101° entstanden. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Produkte waren gleich: schwer löslich in Ligroin und Äther, mäßig in Benzol und Methylalkohol, leicht in Eisessig, Aceton und warmem Alkohol. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden die Produkte einander ähnlicher; ein Präparat von scharfem Schmelzpunkt konnte nicht gewonnen werden. Beide Produkte hinterließen beim Verreiben mit Ammoniak reines 3-Phenyl-indazol vom Schmp. 107—108°.

b) Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuch bestanden die Niederschläge in beiden Fällen aus unverfilzten, gelben Nadeln, doch waren die Schmelzpunkte wieder verschieden.

c) Umgekehrt waren die Niederschläge, die man mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung erhielt, zwar in der Farbe etwas verschieden, schmolzen aber beide zwischen 90° und 100°.

Chlorhydrat: Die Darstellung dieses Salzes ist bereits früher beschrieben worden. Aus beiden Phenyl-indazolen erhielt man weiße Nadeln, die bei 160° zu schrumpfen begannen und bei ungefähr 180° geschmolzen waren. Auch im übrigen verhielten sich die Produkte völlig gleich.

Acetylderivat: a) Die Bildung dieser Verbindung aus den Phenyl-indazolen und Essigsäure-anhydrid ist gleichfalls schon früher besprochen worden. Bei der vorsichtigen Verseifung der Substanz mit Natronlauge entstand, wie früher, die niedrigschmelzende Form des Ausgangsmaterials.

b) Zu einer eiskalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenyl-indazol in 2 Mol.-Gew. Pyridin ließ man gleichfalls gekühltes Acetylchlorid tropfen, das zuvor über Dimethyl-anilin destilliert worden war. Der entstandene Krystallbrei wurde abgesaugt und mit Äther verrieben. Salzsaures Pyridin blieb zurück; aus dem Filtrat schied sich beim freiwilligen Verdunsten die bekannte Acetyl-Verbindung vom Schmp. 69–70° aus. Beide Formen des Phenyl-indazols lieferten dieses Produkt.

c) Unter guter Kühlung ließ man zu einer Aufschlammung von Phenyl-indazol-silber in trockenem Äther die äquimolekulare Menge Acetylchlorid in ätherischer Lösung langsam zufließen. Die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrierte Flüssigkeit ließ beim Verdunsten wiederum das oben erwähnte Acetyl-Derivat ausfallen.

Daneben entstand jedoch regelmäßig — der Versuch wurde 3-mal ausgeführt — ein chlorhaltiger Körper, der sich beim Schmelzen wie salzsaures 3-Phenyl-indazol verhielt und beim Verreiben mit Soda freies Phenyl-indazol lieferte. Indessen wurde bei einer Chlorbestimmung ein Wert erhalten, der auf eine Verbindung des Acetyl-Derivates mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure hindeutet.

0.1320 g Sbst.: 4.7 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₅H₁₃ON₂Cl. Ber. Cl 13.0. Gef. Cl 12.6.

Wir können aber nicht behaupten, daß wirklich ein derartiges Salz vorgelegen hat, da wir uns mit der Substanz nicht weiter befaßt haben.

2-Nitroso-3-phenyl-indazol: Diese Substanz ist bereits früher dargestellt, aber nicht in reinem Zustand erhalten und darum auch nicht analysiert worden. Leicht gewinnt man den Körper, wenn man zu einer Lösung des 3-Phenyl-indazols in Eisessig eine Nitritlösung tropfen läßt und das ausgeschiedene Produkt aus absol. Alkohol umkrystallisiert.

Die reine Verbindung bildet glänzende, grünstichig gelbe Nadeln und sintert nicht, wie früher angegeben wurde, zwischen 70° und 80° zusammen, sondern schmilzt scharf bei 91–92°.

0.0952 g Sbst.: 16.4 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₃H₉ON₂. Ber. N 18.8. Gef. N 19.1.

2. Alkylderivate des 3-Phenyl-indazols.

2-Methyl-3-phenyl-indazol: 3-Phenyl-indazol wurde mit der 3-fach molekularen Menge Jodmethyl 7 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die entstandene braune, krystallinische Masse nahm man in Wasser auf, filtrierte, machte die Base durch Alkali frei und versetzte den ätherischen Auszug mit gesättigter Pikrinsäure-Lösung. Es fiel sogleich ein gelber Niederschlag aus; beim Eindunsten des Filtrats folgten

noch einige gelbe Nadeln; nach dem vollständigen Eindunsten hinterblieb ein rotes Öl, das bald erstarrte. Die Mengen des gelben und des roten Pikrats verhielten sich etwa wie 4 : 1.

Das gelbe Pikrat zersetzte man durch warme Lauge, nahm die Base in Äther auf, schüttelte die Lösung mehrfach mit Ammoniak durch, verdampfte nach dem Trocknen den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Unter 19 mm Druck ging bei 210—213° ein gelbliches Öl über, das beim Erkalten erst zäh, dann im Verlauf einiger Tage fest wurde. Das Rohprodukt schmolz bei 39—40° und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden.

Der reine Körper schmilzt bei 47—49°, bildet derbe, diamantglänzende Krystalle, die anscheinend dem monoklinen System angehören, und ist in den üblichen organischen Mitteln leicht löslich.

0.1145 g Sbst.: 13.05 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.2.

Das zugehörige Pikrat scheidet sich aus Benzol in derben, körnigen Krystallen ab, aus Äthyl- oder Methylalkohol in hellgelben Nadeln. Schmp. 186—187°. In Alkohol und Benzol mäßig löslich, in Äther schwer.

1-Methyl-3-phenyl-indazol: 3-Phenyl-indazol in der 10-fachen Menge Methylalkohol wurde mit Natrium ($1\frac{1}{2}$ At.-Gew.) und Jodmethyl (2 Mol.-Gew.) 2 Stdn. am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß gekocht. Aus der neutral gewordenen Flüssigkeit destillierte man den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl ab, nahm nach Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt in Äther auf und gab die entsprechende Menge Pikrinsäure in ätherischer Lösung hinzu. Es entstand nur ein schwacher Niederschlag des eben beschriebenen Pikrats, während nach dem Eindampfen des Filtrats das oben erwähnte rote Pikrat in reichlicher Menge zurückblieb. Die durch Alkali in Freiheit gesetzte Base kann man mit überhitztem Wasserdampf übertreiben; sie scheidet sich im Destillat in weißen Krystallen ab und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther rein. Bequemer ist es jedoch, die Base im Vakuum zu destillieren. Sie siedet unter 12 mm Druck bei etwa 207°; das Destillat ist anfangs ein gelbes Öl, erstarrt jedoch nach einiger Zeit.

Bei langsamem Verdunsten einer petrolätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung in stark glänzenden, großen Krystallen ab, an denen die Bipyramide des rhombischen Systems und das Pinakoid gut zu erkennen sind. Die Substanz schmilzt bei 78.5—80° und ist im allgemeinen leichter löslich als das Isomere.

0.1747 g Sbst.: 20.65 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.4.

Das rote Pikrat der Base konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit nur durch Verreiben mit Ligroin gereinigt werden. Der Schmelzpunkt solcher Produkte lag zwischen 91° und 95°.

0.1732 g Sbst.: 23.55 ccm N (14°, 755 mm).

$C_{20}H_{15}O_7N_5$. Ber. N 16.0. Gef. N 15.8.

3-Phenyl-indazol-silber und Jodmethyl: Bei Zimmertemperatur war keine merkliche Umsetzung zu beobachten. Man erwärmte daher das Gemisch beider Substanzen mit Äther im Druckfläschchen auf 50°. Bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Hilfe von Pikrinsäure erhielt man etwa 5 Tle. 1-Derivat und 7 Tle. 2-Verbindung.

1.2-Dimethyl-3-phenyl-indazoliumjodid: Dieser Körper entsteht, wenn man 1- oder 2-Methyl-phenyl-indazol mit etwa 3 Mol.-Gew. Jodmethyl 12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Man löst die braun gefärbte Krystallmasse in Wasser, filtriert, dampft zur Trockne und krystallisiert aus absol. Alkohol um. Ist das so gewonnene Produkt noch mit kleinen, schwarzen Kryställchen vermischt, so kann man es durch Wiederholung der Operationen von dieser Verunreinigung befreien.

Weißer Krystalle vom Schmp. 189—190°.

0.0545 g Sbst.: 0.0364 g AgJ.

$C_{15}H_{15}N_2J$. Ber. J 36.3. Gef. J 36.1.

Spaltet man aus der Substanz durch Erhitzen Jodmethyl ab, so liefert der Rückstand mit Pikrinsäure nur rotes Pikrat, ist also reines 1-Methyl-Derivat.

2-Äthyl-3-phenyl-indazol: Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt in beträchtlicher Menge — etwa im Verhältnis 1:2 — gewonnen, als man 3-Phenyl-indazol mit einer alkoholischen Lösung von Natrium und Jodäthyl im Rohr auf 100° erhitzte. Sie wurde durch ihr in Äther schwer lösliches Pikrat von dem 1-Derivat getrennt und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Gelbes Öl, das unter 10 mm Druck bei etwa 193—195° siedet.

0.2117 g Sbst.: 23.8 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. N 12.6. Gef. N 12.9.

Das Pikrat krystallisiert aus Ligroin oder Benzol in kurzen, gelben Nadeln, aus Alkohol in langen, rosettenförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 160—162°.

1-Äthyl-3-phenyl-indazol: Diese Base entstand als Hauptprodukt bei dem oben angeführten Versuch; beim Kochen des Gemisches unter Rückfluß ging die Umsetzung nur langsam vor sich. Leider zersetzte sich die Substanz bei dem Versuch, sie durch Destillation im Vakuum zu reinigen. Dieses Verhalten war gänzlich unerwartet, da sich alle ähnlichen Indazole unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Erscheinung

auf einem unglücklichen Zufall beruht, jedoch fehlte es an Material, um den Versuch zu wiederholen.

Das Pikrat ist tiefrot gefärbt und sehr zersetzlich.

2-Allyl-3-phenyl-indazol: 3-Phenyl-indazol wurde mit der 3-fach molekularen Menge Allylbromid 6 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Aus der ätherischen Lösung des in der gewöhnlichen Weise isolierten Reaktionsproduktes fiel auf Zusatz von Pikrinsäure ein anfangs orange-farbiges Pikrat, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein gelb aussah und bei 138–140° schmolz. In dieser Substanz lag das Pikrat des 2-Allyl-Derivates vor, doch mußte von der Gewinnung der freien Base abgesehen werden, da man nur 0.75 g Phenyl-indazol für den Versuch hatte verwenden können.

Durch Eindunsten des Filtrates vom schwer löslichen Pikrat wurde ein roter Rückstand erhalten, der das Pikrat des 1-Isomeren darstellte.

1-Allyl-3-phenyl-indazol: Als einziges Reaktionsprodukt erhielt man das 1-Allyl-Derivat, als man das Silbersalz des Phenyl-indazols mit Allyljodid und Äther im Druckfläschchen auf 50° erwärmte, denn Pikrinsäure fällte aus dem Filtrat vom Jodsilber keine Spur des gelben Pikrates aus. Das mit Thiosulfat gereinigte Allyl-phenyl-indazol wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Gelbes Öl, das unter 15 mm Druck etwa bei 215–216° siedet.

0.1625 g Sbst.: 16.2 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}N_2$. Ber. N 12.0. Gef. N 11.6.

Das rote Pikrat der Base wird schon durch warmes Wasser zersetzt und läßt sich nicht umkrystallisieren.

3. Ester der 3-Phenyl-indazol-2-carbonsäure.

Methylester: Als Phenyl-indazol mit Chlor-ameisensäure-methylester auf dem Wasserbad erwärmt wurde, ging es in Lösung und darauf schied sich vom Boden des Gefäßes aus allmählich eine krystallinische Masse ab, während der darüber befindliche Chlor-ameisensäure-ester lebhaft siedete. Sobald sich keine Salzsäure mehr entwickelte, ließ man erkalten, preßte den Krystallbrei auf Ton ab und krystallisierte die Substanz zweimal aus Methylalkohol um. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

Glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 112–113°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Methylalkohol, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Petroläther.

0.1700 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Ester bei der Destillation vollständig unter Bildung von Kohlendioxyd und fischartig riechenden Produkten. Als der Körper aber unter 15 mm Druck erhitzt wurde, ging die Abspaltung des Kohlendioxyds allmählich vor sich, und zwischen 217° und 222° destillierte ein gelbes Öl über, das, mit Pikrinsäure 1- und 2-Methyl-3-phenyl-indazol-pikrat lieferte

Äthylester: Darstellung und Reaktionsverlauf waren genau so wie beim Methylester. Auch die Ausbeute war ebenso gut.

Glänzende, weiße, rosettenförmig verwachsene Nadeln. Schmp. 83—84°. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Methylester.

0.1246 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.5.

Der Körper ist gegen Hitze wesentlich beständiger als das Methylderivat. Erst gegen 270° begann unter gewöhnlichem Druck die Abspaltung von Kohlendioxyd, und bei weiterem Erhitzen ging zwischen 275° und 280° ein gelbes Öl über, während ein Teil der Substanz verharzte. Aus der ätherischen Lösung des Destillats fällte Pikrinsäure ein gelbes Pikrat, das als 2-Äthyl-3-phenyl-indazol-pikrat erkannt wurde. Aus dem Filtrat erhielt man nach dem Eindunsten ein rotes Pikrat, das sich als die entsprechende 1-Äthyl-Verbindung erwies. Die Mengen beider Pikrate waren ungefähr gleich.

4. 3-Oxy-2-phenyl-indazol.

Darstellung aus 2-Oxy-3-phenyl-indazol: Zur Umlagerung in das 3-Oxy-2-phenyl-indazol kochte man nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ eine Lösung des 2-Oxy-3-phenyl-indazols mit verd. Natronlauge und leitete gleichzeitig Wasserdampf durch die Flüssigkeit, um das entstandene Benzophenon abzutreiben. Wie früher wurden aus 5 g Ausgangsmaterial 3.5 g rohes Umlagerungsprodukt erhalten. Die Anwendung von Soda statt Natronlauge änderte die Ausbeute nicht.

Der Schmelzpunkt des reinen Körpers lag bei etwa 212°, gleichviel ob er aus Alkohol, Eisessig oder Benzol umkrystallisiert wurde, jedoch schrumpft er schon vorher etwas zusammen.

Darstellung aus Hydrazobenzol-o-carbonsäure: Man verfuhr genau nach der Freundlerschen Vorschrift²⁾, nahm das Rohprodukt in heißem verdünntem Ammoniak auf, fällte aus dem Filtrat das Oxyphenyl-indazol durch Salzsäure wieder aus und krystallisierte es zur Beseitigung einer hartnäckig anhaftenden violetten Färbung, die man auch früher schon beobachtet hatte, mehrfach aus siedendem Alkohol

¹⁾ B. 29, 1267 [1896]. ²⁾ Bl. [4] 9, 738 [1911].

unter Zusatz von Tierkohle um. Der Körper schmolz für sich und gemischt mit dem durch Umlagerung erhaltenen Präparat bei 212°.

Oxydation des Umlagerungsproduktes: Zu einer Lösung von 1 g Umlagerungsprodukt in 25 ccm warmem Eisessig ließ man langsam die berechnete Menge Chromsäure-anhydrid, gleichfalls in Eisessig, tropfen und erhitze zum Schluß noch eine Zeit lang. Beim Eingießen der braungrünen Lösung in Wasser schieden sich schmutzig-braune Flocken ab, die beim Kochen mit Soda zum größten Teil in Lösung gingen. Beim vorsichtigen Ansäuern fiel die entstandene Azobenzol-o-carbonsäure zum Teil fest, zum Teil als rotes Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0.5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin zeigte die Säure den gleichen Schmelzpunkt, 93—95°, wie ein nach den Angaben von Paal¹⁾ durch Oxydation von 2-Phenyl-indazol dargestelltes Präparat; auch die Mischung beider schmolz bei dieser Temperatur.

Methyläther: Man schüttelte eine alkalische Lösung des 3-Oxy-2-phenyl-indazols so lange mit Dimethylsulfat, bis nichts Alkalilöslisches mehr vorhanden war, nahm das ausgeschiedene rötliche Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und ließ die Lösung dann langsam verdunsten, wobei sich der Äther in prächtig blau fluorescierenden Tafeln abschied. Die Ausbeute war gut.

Auch aus Ligroin krystallisiert der Körper in Blättchen mit blauer Fluorescenz. Er schmilzt bei 95—96° und ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwer in Petroläther.

0.1112 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.2.

Acetyl-Derivat: Diese Verbindung, die früher durch Kochen des Oxykörpers mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt wurde, kann man auch durch längeres Erhitzen mit Acetylchlorid gewinnen. Beim Übergießen des Oxy-phenyl-indazols mit dem Säurechlorid erstarrte alles zu einem Krystallbrei, der beim Erwärmen in Lösung ging. Nach 6-stündigem Kochen verjagte man das überschüssige Acetylchlorid und verrieb die hinterbliebene zähe, klebrige Masse so lange mit Petroläther, bis sie zu einem weißen Pulver zerfiel. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurde die Substanz auf den angegebenen Schmp. 90—91° gebracht.

Benzoyl-Derivat: Beim Erwärmen einer natron-alkalischen Lösung des Oxykörpers mit überschüssigem Benzoylchlorid schied sich der Benzoesäure-ester fest ab und war nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein.

¹⁾ B. 24, 3060 [1891].

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 180—181°. Heller (a. a. O.) gibt 180.5° an. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol und Ligroin, schwer in Äther und Benzol.

0.1508 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 8.9. Gef. N 8.9.

5. Sulfonsäuren und Sulfon-oxyde von Indazolen.

Natriumsalz der 3-Phenyl-indazol-2-sulfonsäure: Man verreibt 20 g o-Amino-benzophenon mit 20 ccm konz. Salzsäure, diazotiert das mit wenig Wasser versetzte Salz mit 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser und läßt die Flüssigkeit in eine eiskalte Lösung von 40 g wasserfreiem Natriumsulfit in 300 ccm Wasser eintropfen. Nach 2—3 Stdn. hat sich das Hauptprodukt der Reaktion, das Oxy-phenyl-indazol, ausgeschieden; aus dem gelb gefärbten Filtrat krystallisiert über Nacht das Salz der Sulfonsäure in glänzenden, schuppigen, weißen Blättchen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge auf etwa ein Drittel ihres Volumens kann man noch eine weitere Menge des Salzes gewinnen.

Da die Substanz Fehlingsche Lösung nicht reduziert, kann sie sich nicht von einer Hydrazosulfonsäure ableiten, sondern muß bereits bicyclisch sein. Bewiesen wurde dies durch die Analyse des Bariumsalzes, das aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbarium gefällt und aus mäßig warmem Wasser umkrystallisiert wurde.

0.1635 g Sbst.: 0.0563 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_6N_4S_2Ba$. Ber. Ba 20.1. Gef. Ba 20.3.

3-Phenyl-indazol-2-sulfonoxyd: Der Körper fällt auf Zusatz starker Salzsäure zu einer konzentrierten kalten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes aus und läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren.

Weiße Nadeln vom Schmp. 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin und Benzol. In Essigsäureanhydrid löst sich die Substanz leicht auf und geht darin bei Wasserbad-Temperatur in 2-Acetyl 3-phenyl-indazol über.

Das Sulfonoxyd ist schwer verbrennlich. Für die Schwefel-Bestimmung kochte man die Verbindung mit konz. Salzsäure, filtrierte das beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene 3-Phenyl-indazol ab und fällte im Filtrat die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium.

0.1535 g Sbst.: 13.7 ccm N (16°, 745 mm). — 0.1742 g Sbst.: 0.1453 g $BaSO_4$. — 0.1560 g Sbst.: 0.1285 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{10}O_3N_2S$. Ber. N 10.2, S 11.7.

Gef. » 10.1, » 11.5, 11.3.

Als 3-Phenyl-indazol mit der doppelt molekularen Menge Chlor-sulfonsäure-äthylester¹⁾ übergossen wurde, trat nach we-

¹⁾ Der Chlor-sulfonsäure-äthylester wurde nach den Vorschriften von Bushong (Am. 30, 214 [1903]) und Willcox (Am. 32, 450 [1904])

nigen Augenblicken unter starker Erwärmung eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure ein, und beim Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus. Das auf Ton abgepreßte Rohprodukt schmolz bei 185°; einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhöhte den Schmelzpunkt auf 195—196°. Bei derselben Temperatur schmolz auch ein Gemisch mit dem früher bereiteten Sulfonoxyd.

Auch beim Übergießen von Phenyl-indazol-silber mit Chlorsulfonsäure-ester fand eine starke Erwärmung statt. Man filtrierte vom Chlorsilber ab und ließ den überschüssigen Ester verdunsten. Der anfangs ölige Rückstand erstarrte über Nacht und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gleichfalls als das bekannte Sulfonoxyd.

3-Methyl-indazol-2-sulfonsäure: Setzt man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure starke Salzsäure, so scheidet sich die freie Sulfonsäure in feinen, weißen Nadelchen ab. Die Substanz ist in Wasser, verd. Natronlauge, Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol und Ligroin kaum löslich. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure läßt sich die Säure rein erhalten.

Die so gewonnene Verbindung schmilzt scharf bei 102—103° und enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.2065 g Sbst.: 0.1904 g BaSO₄. — 0.8078 g Sbst. verloren über Schwefelsäure 0.1160 g an Gewicht.

$C_8H_8O_3N_2S + 2H_2O$. Ber. S 12.9, H₂O 14.5.

Gef. » 12.7, » 14.4.

Die wasserfreie Säure, ein glanzloses, weißes Pulver, schmilzt bei 185—190°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser nimmt sie ihr Krystallwasser wieder auf.

Zwei Proben wasserfreier Säure, die eine in einem offenen, die andere in einem zugeschmolzenen Reagensglas wurden nebeneinander etwa 1 Stde. auf 100—103° erhitzt. Die zweite Probe hatte ihre Eigenschaften nicht verändert; dagegen war der Schmelzpunkt der ersten, die eine der Aufnahme von 1 Mol. Wasser ungefähr entsprechende

dargestellt, indem man absol. Alkohol langsam zu Sulfurylchlorid tropfen ließ, das sich in einem Destillierkolben befand und mit Eis-Kochsalz gekühlt wurde. Während des Zutropfens saugte man durch eine Capillare einen trocknen Luftstrom durch die Flüssigkeit. Nach Bushong soll sich das Reaktionsgemisch, das man allmählich Zimmertemperatur annehmen läßt, in 2 Schichten trennen, doch haben wir, wie auch Willcox, diese Erscheinung niemals beobachtet. Nach dem Schütteln mit Wasser wurde der Chlorsulfonsäure-ester über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet, im Vakuum destilliert und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt.

Gewichtszunahme erfahren hatte, auf 179.5—180.5° gesunken; auch war das Produkt bedeutend löslicher in Wasser und wurde durch Salzsäure aus dieser Lösung nicht gefällt. Da auf Zusatz von Natronlauge 3-Methyl-indazol ausfiel, und das Filtrat Schwefelsäure enthielt, war das Umwandlungsprodukt schwefelsaures 3-Methyl-indazol.

Die Identität der Substanz wurde durch ein Vergleichspräparat und durch eine Schwefel-Bestimmung erwiesen.

0.1510 g Sbst.: 0.1490 g BaSO₄.

C₈H₈N₂, H₂SO₄. Ber. S 13.9. Gef. S 13.6.

Über die Zersetzung und Umwandlung der wasserhaltigen Säure bei höherer Temperatur ist bereits im allgemeinen Teil berichtet worden. Um das zwischen 140° und 150° entweichende Gas kennen zu lernen, erhitzte man eine größere Probe der Säure in einem mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Reagenglas im Schwefelsäurebad allmählich bis auf 190°. Das frei werdende Gas wurde durch einen Strom trockner Luft in eine mit Wasser beschickte Vorlage gedrückt und erteilte ihm saure Reaktion. Da außerdem die Flüssigkeit Jod- und Kaliumpermanganat-Lösung entfärbte und Mercuronitrat-Papier schwärzte, enthielt sie schweflige Säure.

3-Methyl-indazol und Chlor-sulfonsäure-äthylester: Übergießt man 3-Methyl-indazol mit Chlor-sulfonsäure-ester, so kocht die Masse nach einigen Augenblicken auf und erstarrt dann zu einem Krystallbrei. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 179.5—180.5° und ist schwefelsaures 3-Methyl-indazol.

Indazol und Chlor-sulfonsäure-ester: Die Umsetzung der beiden Substanzen verläuft äußerlich genau ebenso; das Reaktionsprodukt ist schwefelsaures Indazol, das bei 194—195° schmilzt.

Marburg, Chemisches Institut.
