Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Erlangen.

(Eingelaufen den 6. December 1884.)

I. Ueber die Hydrazine der Zimmtsäure *);

von Emil Fischer und J. Tafel.

Zweite Abhandlung.

Unter den zahlreichen früher beschriebenen Producten, welche aus den o-Hydrazinen der Zimmtsäure entstehen, sind besonders zwei Basen beachtenswerth: das *Indazol* und das *Aethylchinazol*, deren Namen an ihre Verwandtschaft mit Indol und Chinolin erinnern sollten. Diese Basen enthalten neben dem Benzolkern einen Seitenring, in welchem beide Stickstoffatome der Hydrazingruppe als Glieder fungiren. Ueber die Constitution der Verbindungen konnte in der ersten Abhandlung kein sicheres Urtheil gefällt werden. Für das Indazol zum Beispiel liefs man die Wahl zwischen den Formeln:

während für das Aethylchinazol versuchsweise folgende beiden Formeln aufgestellt wurden:

Die weitere experimentelle Untersuchung hat ergeben, dafs dem Indazol die oben mit II. bezeichnete Formel zukommt, dafs dagegen die Chinazolformeln beide unrichtig sind. Das Aethylchinazol ist nämlich nicht dem Chinolin ähnlich con-

*) Vgl. erste Abhandlung diese Annalen 221, 280.

stituiert, wie man früher aus seiner Bildungsweise und seinem allgemeinen Verhalten geschlossen, sondern es enthält ebenso wie das Indazol einen fünfgliedrigen Seitenring und ist nach dem Schema :

constituiert.

Durch dieses Resultat hat der Name Chinazol seine Bedeutung verloren und es scheint uns zweckmäßiger, denselben aufzugeben und für die noch zu entdeckenden Basen zu reserviren, welche einen sechsgliedrigen Ring mit den beiden Stickstoffatomen der Hydrazingruppe enthalten.

Die früher als Aethylchinazol bezeichnete Base ist nach der neuen Formel ein Derivat der Verbindung :

welche mit dem Indazol isomer ist und für die wir daher den Namen *Isindazol* vorschlagen. Das Aethylchinazol erhält dann den Namen Aethylmethylisindazol und in ähnlicher Weise werden wir die Abkömmlinge der Base später bezeichnen.

Den Beweis für die Richtigkeit der Indazolformel :

glauben wir gefunden zu haben in der Bildungsweise und den Umsetzungen zweier Indazolderivate, der *Indazolessigsäure* :

und des *Methylindazols* :

Die Indazolessigsäure entsteht durch gelinde Oxydation

der Hydrazinzimmtsäure. Durch Abspaltung von Kohlensäure läßt sie sich einerseits in Methylindazol überführen; andererseits gewinnt man aus ihrer Bromverbindung durch Oxydation eine Monobromindazolcarbonsäure, welche bei der Behandlung mit Bromwasser Kohlensäure verliert und dasselbe Dibromid liefert, welches durch directe Bromirung des Indazols entsteht.

Damit ist der Zusammenhang zwischen den drei Indazolverbindungen zweifellos sicher gestellt.

Dasselbe oben erwähnte Methylindazol läßt sich ferner mit großer Leichtigkeit aus dem *o*-Amidoacetophenon gewinnen. Behandelt man die Diazoverbindung des letzteren mit schwefligsaurem Natron, so entsteht in bekannter Weise das diazoacetophenonsulfonsaure Natron :

Letzteres geht durch Reduction zunächst in das Hydrazinsalz über und dieses liefert bei der Spaltung mit Salzsäure direct Methylindazol. Aber das Salz erleidet auch schon beim Stehen in wässriger Lösung eine interessante Veränderung. Unter Wasserverlust geht es über in ein Salz mit der empirischen Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$, welches Kupfer- und Silberlösung nicht mehr reducirt, mithin kein gewöhnliches Hydrazin mehr ist und welches ferner, mit Salzsäure gelinde erwärmt, ebenfalls unter Abspaltung der Sulfogruppe Methylindazol bildet.

Wir glauben annehmen zu dürfen, daß dieses zweite Salz aus dem hydrazinacetophenonsulfonsauren Natron :

in der Weise entsteht, daß der Sauerstoff des Carbonyls mit den beiden Wasserstoffatomen der Hydrazinkette als Wasser austritt und dadurch eine Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff und den beiden Stickstoffatomen stattfindet. Das wasserärmere Salz erhält nach dieser Betrachtung die Formel :

und ist als *methylindazolsulfonsaures Natron* zu bezeichnen.

Wir schlossen daraus weiter, dafs im Methylindazol, ferner im Indazol und seinen sämtlichen Derivaten die gleiche Verkettung der beiden Stickstoffatome mit dem einen am Benzolkern haftenden Kohlenstoffatom vorhanden ist.

Bei den Isindazol-(Chinazol)-Verbindungen sind die Verhältnisse etwas complicirter. Das Aethylmethylisindazol (Aethylchinazol) wurde zuerst aus seiner Carbonsäure gewonnen. Die letztere entstand, wie früher beschrieben wurde, durch vorsichtige Reduction der *o*-Nitrosoäthylamidozimmtsäure :

Wir haben inzwischen nachgewiesen, dafs hierbei zunächst die *Aethylhydrazinzimmtsäure* entsteht und diese bei Zutritt von Luft unter Wasserstoffverlust in die Aethylisindazolessigsäure (Chinazolcarbonsäure) übergeht. Diese Reaction ist offenbar analog der Umwandlung der nicht äthylirten Hydrazinzimmtsäure in die Indazolessigsäure und führte zu der Vermuthung, dafs Chinazol und Indazol ähnlich constituirt seien. Wir wurden in dieser Auffassung bestärkt durch eine andere eigenthümliche Bildungsweise des Aethylchinazols. Die Base entsteht nämlich in reichlicher Menge bei der Reduction des *o*-Nitrosoäthylamidoacetophenons.

Diese Reaction erklärt sich am leichtesten durch die Annahme, dafs bei der Reduction der Nitroverbindung zunächst Aethylhydrazinacetophenon entsteht, welches dann weiter durch Wasserabspaltung zwischen der Carbonyl- und der Amidogruppe in Aethylmethylisindazol (Aethylchinazol) mit der Formel :

übergeht.

Diese Auffassung der Isindazole (Chinazole), welche mit den verschiedenen Bildungsweisen am leichtesten in Einklang zu bringen ist, wird bestätigt durch das Verhalten jener Verbindungen bei der Oxydation.

Wir haben den Versuch mit der Aethylchinazolcarbonsäure (später als Aethylisindazolessigsäure bezeichnet) ausgeführt.

Wenn die Säure nach der Formel :

constituirt ist, so muß bei geeigneter Oxydation eine Carbonsäure von der Formel :

zu gewinnen sein.

Behandelt man die Monobromäthylchinazolcarbonsäure in Eisessiglösung mit Chromsäure, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein Körper von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$, welcher alle Eigenschaften eines Aldehyds besitzt und durch weitere Oxydation in eine Carbonsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}$ übergeht. Die letztere verliert bei der Destillation ebenfalls Kohlensäure und verwandelt sich in die sauerstofffreie Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$ und die letztere ist offenbar ein Monobromäthylisindazol :

Indazol und Isindazol sind dem Indol und seinen Derivaten sehr ähnlich zusammengesetzt, aber sie unterscheiden sich von denselben doch sehr wesentlich durch ihre Eigenschaften. Zunächst sind sie viel stärkere Basen als jenes; vor allem aber sind sie gegen Oxydationsmittel außerordentlich viel beständiger als das Indol. Besonders interessant ist in dieser Beziehung der Vergleich zwischen der später beschriebenen *Bromäthylisindazolcarbonsäure*:

und der *Aethylindolcarbonsäure* *) :

Die erstere entsteht durch Oxydation mit Chromsäure und ist gegen diese auffallend beständig. Die letztere wird von den schwächsten Oxydationsmitteln, z. B. von salpetriger Säure, Eisenchlorid, Ferricyankalium und ähnlichen Agentien leicht zerstört. Es scheint uns beachtenswerth, daß ein geschlossener Ring mit zwei Stickstoffatomen so außerordentlich viel stabiler ist, als derselbe Ring mit einem Stickstoffatom weniger und einem Kohlenstoffatom mehr.

Der Unterschied ist fast derselbe, wie zwischen dem leicht angreifbaren Naphtalin und dem so auffallend beständigen Chinolin.

I. Indazol.

Die Base wird aus der o-Hydrazinzimmtsäure dargestellt. Die letztere wurde früher durch Zersetzen des o-hydrazin-

*) E. Fischer und O. Hefs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 559.

zimmtsulfonsauren Natrons mittelst feuchter gasförmiger Salzsäure erhalten.

Bei Darstellung gröfserer Mengen, wie sie zu der vorliegenden Arbeit nöthig waren, ist es von Werth, das lästige Arbeiten mit gasförmiger Salzsäure zu vermeiden.

Dies gelang auf folgende Weise: Das hydrazinsulfonsaure Salz wurde mit concentrirter Salzsäure zu einem zähen Brei angerührt und auf dem Wasserbad erhitzt. Zuerst wird die gelblichweifse Masse fast fest, um bei höherer Temperatur plötzlich in eine braune, dünnflüssige Lösung überzugehen. Ist dies geschehen, so mufs das Erhitzen unterbrochen werden, da sonst Verharzung eintritt. Auf diese Weise können in wenigen Minuten beliebige Mengen sulfonsaures Salz in salzsaure Hydrazinzimmtsäure übergeführt werden.

Die salzsaure Lösung wird mit Aetznatron beinahe neutralisirt und die Säure nach der alten Vorschrift mittelst essigsäuren Natrons isolirt. Dabei wurde das Eindampfen nicht mehr in offenen Schalen, sondern im Vacuum vorgenommen. Die Ausbeuten sind nach der alten und neuen Methode dieselben.

Den früheren Angaben über das Indazol fügen wir folgende Beobachtungen zu.

Das Indazol siedet unzersetzt bei 269 bis 270° (Faden ganz im Dampf, Barometerstand 743 mm). Aus Aether ist es in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Die Salze des Indazols dissociiren sehr leicht.

Das *Chlorid* fällt beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als röthliches Oel nieder. Dasselbe löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in bräunlich gefärbten Kryställchen gefällt.

Das *Sulfat* wird erhalten, wenn die alkoholische Lösung der Base mit nicht überschüssiger Schwefelsäure versetzt und

dann Aether zugegeben wird. Das Salz fällt, wenn reine Base angewendet wird, in farblosen, warzenförmig vereinigten Kryställchen aus. In wenig Wasser löst es sich leicht auf, nach einiger Zeit scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von Indazol ab. Von überschüssiger Schwefelsäure wird es leicht aufgenommen.

Das *Pikrat* entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure unter intensiver Gelbfärbung. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen ab, welche in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Platindoppelsalz. — Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Aus heifser verdünnter Salzsäure kann er in warzenförmigen Krystallaggregaten erhalten werden.

Die wässerige Lösung des Indazols giebt mit einigen Metallsalzen Niederschläge, so mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid.

Die Silberverbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in hübschen farblosen Nadeln, die Mercuriverbindung aus Alkohol in gut ausgebildeten Prismen, welche zum Theil Schwalbenschwanzzwillinge zeigen.

Nitrosoindazol. — Wie schon früher angegeben, erzeugt salpetrigsaures Natron in der schwach sauren Lösung des Indazols einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction liefert.

Die Base wurde in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Eis gekühlt und eine Lösung von Natriumnitrit allmählich zugegeben. Dabei fällt das Nitrosamin in gelben Nadelchen aus, welche mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet direct analysirt wurden :

0,1075 g gaben 25,9 cbcm Stickgas bei 9° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O$	Gefunden
N	28,57	28,32.

In verdünntem Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden, weil dabei theilweise Rückbildung von Indazol stattfindet. Ebenfalls leicht löslich ist der Körper in warmem Ligroin, aus welchem er beim Abkühlen in goldgelben, spiefsigen Nadeln krystallisirt.

Der Schmelzpunkt des Nitrosoindazols liegt bei 73 bis 74°.

Monobromindazol. — Die Verbindung wurde aus der später beschriebenen Monobromindazolcarbonsäure erhalten. Erhitzt man diese Säure mit ca. 20 Theilen Wasser 4 Stunden auf 200° *), so spaltet sie sich in Kohlensäure und Bromindazol, welches beim Erkalten der wässerigen Lösung auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wurde ohne weiteres mit Natron versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der beim Verdampfen desselben bleibende braune Rückstand mit Wasser ausgekocht. Dabei bleibt ein braunes Harz zurück, während das Bromindazol in Lösung geht und beim Erkalten in farblosen zolllangen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° krystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet :

0,1846 g gaben 0,1767 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_5N_2Br$	Gefunden
Br	40,61	40,73.

In kaltem Wasser ist die Bromverbindung sehr schwer, in heißem bedeutend leichter löslich. Noch leichter wird sie von heißer Natronlauge aufgenommen. Versetzt man ihre warme wässrige Lösung mit Bromwasser, so bildet sich sofort ein voluminöser Niederschlag von Dibromindazol.

*) Die Angabe ist nicht genau, weil die Temperatur bei den gebräuchlichen einfachen Luftbädern niemals überall die gleiche ist.

Dibromindazol. — Die Verbindung entsteht, wie eben erwähnt, aus dem Monobromindazol, sie bildet sich ferner bei der Behandlung der Monobromindazolcarbonsäure mit Bromwasser und schliesslich entsteht sie eben so leicht aus dem Indazol selbst, wenn dasselbe in wässriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Brom zusammentrifft.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Essigester und warmem Chloroform leicht löslich. Aus warmem verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, zu büschelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen. Schöner erhält man den Körper aus Chloroform; er bildet dann lange farblose verfilzte Nadeln, welche bei 239 bis 240° schmelzen und bei wenig höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

Die bei 130° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0,2405 g gaben 0,2719 CO₂ und 0,0334 H₂O.

0,1736 g „ 15,8 cbcm N bei 13° und 739 mm Druck.

0,2848 g „ 0,8192 AgBr.

0,1362 g (aus Monobromindazol) gaben 0,1851 AgBr.

	Berechnet für C ₇ H ₄ N ₂ Br ₂	Gefunden	
C	30,44	30,83	—
H	1,45	1,54	—
N	10,14	10,45	—
Br	57,97	57,97	57,83.

Das Dibromindazol zeigt ein eigenthümliches Verhalten gegen Alkalien. In heisser Natronlauge löst es sich sehr leicht und in grosser Menge auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert in langen verfilzten Nadeln ab. In heissem Wasser sowie in Säuren ist der Körper unlöslich.

Bei längerer Behandlung der heissen alkalischen Lösung mit Natriumamalgam wird das Dibromindazol in Indazolverwandelt.

Von Kaliumpermanganat wird der Körper schon in der

Kälte langsam angegriffen, dagegen wirkt Chromsäure auch in kochender Eisessiglösung nicht auf ihn ein.

Das Monobromindazol enthält selbstverständlich, wie die Monobromindazolcarbonsäure, aus welcher es entsteht, das Brom im Benzolkern. Dasselbe gilt für ein Bromatom in dem Dibromid. Die Stellung des zweiten Bromatoms läßt sich hier mit Sicherheit nicht bestimmen. Aber die Beobachtung, daß die Indazolessigsäure mit Bromwasser nur ein Monosubstitutionsproduct liefert und daß ferner die Bromindazolcarbonsäure bei Aufnahme von weiterem Brom zugleich Kohlensäure verliert, führt doch zu der Vermuthung, daß das Dibromindazol sowohl im Benzolkern, wie in dem Indazolring substituiert sei, mithin die Formel :

besitze.

Aethylindazol [1z-2-Aethylindazol *)].

Das Indazol enthält nach seinem Verhalten gegen salpetrige Säure noch eine Imidogruppe. Deren Wasserstoff

*) In dieser Abhandlung sind mehrere Aethyl- und Methyl-derivate des Indazols und Isindazols beschrieben, welche das Alkyl in dem stickstoffhaltigen Ringe theils an Stickstoff, theils an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zur Unterscheidung derselben benutzen wir die von A. Baeyer vorgeschlagene Nomenclatur.

Wir bezeichnen zu dem Zweck den fünfgliedrigen stickstoffhaltigen Ring :

welchen sowohl die Indazol-, als auch die Isindazolverbindungen enthalten, mit dem Symbol *Is*. Zur Unterscheidung der Stellung benutzen wir dann die arabischen Ziffern und zwar so, daß die

läßt sich sehr leicht durch Aethyl ersetzen und es entsteht eine äthylirte Base von der Formel :

Wird 1 Th. Indazol mit 2 Th. Jodäthyl vier Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so resultirt eine bräunliche, krystallinische Masse, welche sich in Wasser bis auf eine Trübung von überschüssigem Jodäthyl löst. Letzteres wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt und die Lösung mit Aetznatron übersättigt. Dabei fällt ein öliger Niederschlag aus, welcher dem Gemisch mit Aether entzogen wird. Derselbe hinterläßt beim Verdunsten ein schwach braunes Oel von aromatischem, indazolähnlichem Geruch, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe ist in Wasser leichter löslich, als das Indazol und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Die schwach saure Lösung der Base scheidet mit salpetrigsaurem Natron die erstere unverändert ab, die Verbindung ist also, wie zu erwarten, eine tertiäre Base.

Von den Salzen des Aethylindazols sind am schönsten das Sulfat und das Pikrat.

Das erstere fällt in feinen, rein weissen Nadeln aus, wenn das Gemisch der alkoholischen Lösungen der Base und Schwefelsäure mit Aether versetzt wird, wobei ein Ueber-

Zählung mit dem an den Benzolkern gebundenen Stickstoffatom beginnt. Das vorliegende Aethylindazol mit der Formel :

erhält demnach die Bezeichnung *Is-2-Aethylindazol*, während das später beschriebene Methylindazol :

den Namen *Is-3-Methylindazol* erhält.

schufs von Schwefelsäure nicht schadet. Das Salz ist in Wasser äußerst leicht löslich. Die Lösung trübt sich erst beim Erwärmen, nicht auf Zusatz von viel kaltem Wasser. In Alkohol löst es sich ebenfalls leicht auf.

Das im Vacuum getrocknete Salz erweicht bei 138° und schmilzt vollständig bei 150 bis 152°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_9H_{10}N_2, H_2SO_4$ stimmen.

0,2176 g gaben 0,3567 CO_2 und 0,1036 H_2O .

0,1845 g „ 18,4 ccm N bei 10° und 737 mm Barometerstand.

0,1803 g „ 0,1707 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	44,26	44,71
H	4,92	5,29
N	11,48	11,58
SO_4	39,34	39,01.

Das Pikrat fällt in hübschen, rhomboidisch geformten Blättchen aus, wenn die ätherischen Lösungen von Base und Pikrinsäure gemischt werden. Dasselbe ist in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in niedrig verzweigten Krystallaggregaten. Auch in heißem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht und krystallisirt daraus in schönen glänzenden Blättchen.

Die wässrige Lösung des Aethylindazols giebt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen, weissen Niederschlag, der in reinem heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in farblosen Nadeln krystallisirt.

II. Methy lindazol [Iz-3-Methy lindazol *]).

Wie bereits erwähnt, entsteht diese Verbindung sehr leicht aus der o-Hydrazinverbindung des Acetophenons. Als

*) Vgl. S. 313 und 314, Anmerkung.

Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Base dient das o-Amidoacetophenon, welches nach der Methode von Baeyer und Bloem leicht gewonnen wird.

Ein Gewichtstheil salzsaures Amidoacetophenon wird in wenig Wasser gelöst und dann mit einem Theil concentrirter Salzsäure versetzt, wobei sich das Salz zum größten Theil wieder abscheidet. In das gut gekühlte breiartige Gemisch gießt man jetzt langsam eine Lösung von Natriumnitrit, bis der Geruch nach salpetriger Säure dauernd bemerkbar ist. Hierbei verschwindet der Krystallbrei, weil sich die gebildete Diazoverbindung in Wasser löst. Die Flüssigkeit wird jetzt in eine kalt gesättigte Lösung von schwefligsaurem Natron, welche zwei Gewichtstheile des trockenen Salzes Na_2SO_3 oder eine entsprechend größere Menge des käuflichen wasserhaltigen Products enthält, eingegossen. Die Mischung nimmt eine tief rothe Farbe an, welche aber nach einiger Zeit in gelb umschlägt, offenbar, weil das zuerst entstehende diazo-sulfonsaure Natron unter dem Einfluß der schwefligen Säure in das hydrazinsulfonsaure Salz übergeht. Die Flüssigkeit reducirt jetzt Quecksilberoxyd und alkalische Kupferlösung sehr energisch. Läßt man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so nimmt allmählich das Reductionsvermögen ab und nach circa einer halben Stunde beginnt die Ausscheidung von farblosen glänzenden Blättchen, welche nach Verlauf von einigen Stunden die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Die Krystallisation erfolgt um so rascher und vollständiger, je reicher die Lösung an Natriumsalzen ist. Die neue Verbindung ist ebenfalls ein sulfonsaures Salz, welches sich aber von der Hydrazinverbindung äußerlich durch den Mangel an reducirenden Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung durch den Mindergehalt an Wasser unterscheidet. Dasselbe hat die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und

längere Zeit im Vacuum, zuletzt über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2062 g gaben 0,2090 BaSO₄.

0,1878 g " 18,8 cbem N bei 10° und 738 mm Bar.

0,2969 g " 0,0886 Na₂SO₄.

	Berechnet für C ₈ H ₇ N ₂ SO ₃ Na	Gefunden
S	13,67	13,80
N	11,97	11,64
Na	9,83	9,67.

Nach früheren Betrachtungen ist das Salz als eine Sulfonsäureverbindung des Methylindazols von der Formel :

anzusehen, denn es liefert beim Erhitzen mit Salzsäure neben Schwefelsäure ganz glatt Methylindazol.

Das sulfonsaure Salz ist in heißem Wasser sehr leicht und in kaltem in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. Aus dieser Lösung wird es jedoch durch Zusatz von Natriumsulfit, Chlornatrium oder Aetznatron ausgeschieden.

Von Quecksilberoxyd, Fehling'scher Lösung und salpetriger Säure wird es nicht verändert.

Für die Darstellung des Methylindazols ist die Isolirung seines sulfonsauren Salzes überflüssig. Man gewinnt die Base eben so leicht direct aus dem hydrazinacetophenonsulfonsauren Natron. Wir verfahren dabei in folgender Weise :

Die wie oben angegeben bereitete Lösung von diazo-sulfonsaurem Salz wird, um die Reduction zu beschleunigen, mit Natriumamalgam geschüttelt, wobei die Flüssigkeit stets etwas sauer gehalten wird. Die reducirte Lösung wird vom Quecksilber abgossen, mit $\frac{1}{6}$ ihres Volumens concentrirter Salzsäure versetzt und zehn Minuten gekocht; jetzt wird mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterläßt beim Verdunsten eine braune krystallinische Masse.

Die Ausbeute ist sehr gut, von 36 g salzsaurem Amidoacetophenon wurden 24 g Rohbase erhalten, während die Theorie 27,5 g verlangt.

Die Base wurde durch Destillation gereinigt. Zur Analyse wurde dieselbe aus Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0,2215 g gaben 0,5925 CO₂ und 0,1275 H₂O.

0,0942 g „ 17,5 cbem N bei 15° und 742 mm Bar.

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂	Gefunden
C	72,73	72,95
H	6,06	6,39
N	21,21	21,23.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Phenanthrendampf ausgeführt gab folgendes Resultat :

0,0940 g gaben 17,8 cbem Luft bei 12° und 745 mm Bar.

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂	Gefunden
Dichte	4,57	4,37.

Eine andere Bildungsweise des Methylindazols wurde bei der Untersuchung der Hydrazinzimmtsäure beobachtet. Sie wird in dem Abschnitt über Indazolessigsäure beschrieben.

Das Methylindazol schmilzt bei 113° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet bei 280 bis 281° unzersetzt (Faden ganz im Dampf, Barometerstand 736 mm). Das Destillat erstarrt sofort zu einer schwach gelblich gefärbten krystallinischen Masse. Wie das Indazol sublimirt es in geringem Maße schon auf dem Wasserbad. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Das Methylindazol löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und fast nicht in concentrirten Alkalien. Aus heißem Wasser krystallisirt es in farblosen, zolllangen, dünnen

Nadeln, welche sich leicht röthlich färben. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Die ätherische Lösung der Base hinterläßt beim Verdunsten sehr schön ausgebildete Krystalle.

Die Dämpfe des Methylindazols zeigen einen indazolähnlichen süßen Geruch, welcher am besten hervortritt, wenn man die Base mit Wasser kocht.

In der salzsauren Lösung der Base erzeugt Bromwasser einen schwach gelben Niederschlag, welcher vom Dibromindazol äußerlich nicht zu unterscheiden ist. Derselbe löst sich in Chloroform leichter als letzteres und wird daraus durch Ligroin in farblosen Nadeln abgeschieden.

Die Salze des Methylindazols sind im allgemeinen beständiger als die des Indazols.

Das *Chlorid* wird erhalten, wenn man in die ätherische Lösung der Base trockene Salzsäure einleitet, wobei es sofort krystallinisch ausfällt. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. In wässriger Lösung dissociirt es erst beim Erhitzen. Wird die alkoholische Lösung des Salzes mit viel Aether versetzt, so fallen nach einiger Zeit prächtig glänzende, verfilzte Nadeln aus, welche bei Anwendung reiner Base vollkommen farblos sind. Sie schmelzen bei 177°. Eine Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1221 g gaben 0,1043 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7N_2Cl$	
Cl	21,02	21,09.

Das *Sulfat* ist weniger schön als das Chlorid; es fällt in kugeligen, aus feinen Nadelchen bestehenden Aggregaten aus, wenn die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren versetzt und dann Aether zugegeben wird.

Das *Pikrat* erhält man beim Zusammenbringen der beiden Agentien sowohl in alkoholischer, als in ätherischer Lösung

als ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich ist. Aus letzterem krystallisirt es in feinen verfilzten Nadeln.

Das *Platindoppelsalz* fällt als gelber Niederschlag aus, wenn eine salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt wird. Derselbe wird aus heisser verdünnter Salzsäure in hübschen Nadelchen erhalten, beim Erwärmen mit Wasser tritt dagegen Zersetzung ein.

Auch mit einigen Metallsalzen geht das Methylindazol Verbindungen ein.

Giesst man die heisse wässerige Lösung der Base zu einer heissen Lösung von überschüssigem Quecksilberchlorid, so bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Derselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen, farblosen, meist sternförmig vereinigten Nadelchen aus. In Alkohol ist die Verbindung leichter löslich als in Wasser und fällt daher beim Vermischen der beiden Agentien in alkoholischer Lösung nicht aus.

Die *Silbernitrat*verbindung des Methylindazols krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln.

Durch salpetrige Säure wird die Base in ein Nitrosamin verwandelt.

Nitrosomethylindazol. — Zur Darstellung desselben wurde die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und in die gekühlte Flüssigkeit allmählich eine Lösung von Natriumnitrit gegeben. Hierbei entsteht ein gelber Niederschlag, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet und direct analysirt wurde.

0,1195 g gaben 26,4 cbcm N bei 10° und 745 mm Bar.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7N_3O$	
N	26,09	25,93.

Das Nitrosamin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, leicht auch in warmem Ligroin, aus welchem es sich beim Abkühlen in hübschen gelben Nadelchen ausscheidet. Die Verbindung schmilzt bei 60,5°. Von heissem Wasser und verdünntem Alkohol wird sie unter theilweiser Rückbildung von Methylindazol aufgenommen.

Dieselbe Rückverwandlung in Methylindazol erleidet das Nitrosamin bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure.

Aethylmethylindazol (1z-2-Aethyl-1z-3-Methylindazol).

Wird ein Theil Methylindazol mit zwei Theilen Jodäthyl vier Stunden auf 100° erhitzt, so resultirt eine krystallinische braune Masse, welche sich in Wasser zu einer durch überschüssiges Jodäthyl getrüben Flüssigkeit löst. Letzteres wird auf dem Wasserbad weggetrieben, die Lösung filtrirt, mit Aetznatron übersättigt und der entstandene ölige Niederschlag mit Aether aufgenommen. Derselbe hinterläßt ein schwach braun gefärbtes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Auch die aus dem reinen Chlorid erhaltene Base erstarrte nicht beim Abkühlen.

Das Oel zeigt einen süßen, an Chinolin erinnernden Geruch, ist in heissem Wasser ziemlich löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol und Aether löst es sich in allen Verhältnissen.

Die Salze des Aethylmethylindazols sind etwas beständiger, als die des Methylindazols.

Das *Sulfat* wird in dünnen, reinweißen Nadelchen erhalten, wenn das Gemisch der alkoholischen Lösungen von Base und Schwefelsäure mit Aether versetzt wird. Dasselbe ist in Wasser wie in Alkohol äußerst löslich.

Das *Chlorid* erhält man beim Einleiten trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als weißen krystallinischen Niederschlag, der sich in Wasser und Alkohol leicht

löst und aus der letzteren Lösung durch Aether in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadelchen gefällt wird. Beim Erwärmen mit Wasser ist keine Dissociation zu bemerken, dagegen ist der Schmelzpunkt nicht constant. Eine Chlorbestimmung gab folgende Zahlen :

0,2180 g gaben 0,1687 AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2HCl$	Gefunden
Cl	17,93	17,97.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heifser verdünnter Salzsäure in langen flachen Nadeln.

Die Base ist isomer mit dem früher beschriebenen Aethylmethylisindazol (Aethylchinazol). Auf die Bedeutung dieser Isomerie werden wir später zurückkommen.

Dimethylindazol (1z-2, 3-Dimethylindazol).

Die Methylierung des Methylindazols wurde ganz so ausgeführt, wie die Aethylierung. Beim Abdunsten des Aethers bleibt ein gelbliches Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer gelblichweißen Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung wurde das Oel in heifsem Wasser gelöst, von einer geringen Menge braunen Harzes abfiltrirt und erkalten gelassen. Zuerst scheidet sich die Base ölig ab, nach kurzer Zeit erstarrt sie aber zu vollkommen farblosen Blättchen, welche bei 60° getrocknet werden können und bei 79 bis 80° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende, mit den für die Formel $C_9H_{10}N_2$ berechneten gut übereinstimmende Zahlen :

0,1868 g gaben 0,5073 CO_2 und 0,1163 H_2O .

0,2705 g „ 44,9 cbcm N bei 10° und 736 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
C	73,97	74,06
H	6,85	6,92
N	19,18	19,24.

Die Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, unter Verbreitung eines süßen, dem des Indazols ähnlichen Geruchs. In Alkohol, Aether, Ligroin und heissem Wasser ist sie leicht löslich.

Von den Salzen ist das *Sulfat* am schönsten. Dasselbe wird erhalten, wenn die alkoholische Lösung der Base mit nicht überschüssiger Schwefelsäure versetzt wird. Nach kurzer Zeit fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der aus verfilzten Nadelchen besteht. Bei nicht gar zu verdünnten Lösungen erstarrt die Masse vollständig. Die Ausscheidung des Salzes kann durch Zusatz einiger Tropfen Aether beschleunigt werden. Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in langen verfilzten Nadeln.

Das *Pikrat* scheidet sich als dicker gelber Niederschlag ab, wenn ätherische Pikrinsäure zu einer ätherischen Lösung der Base gegeben wird. In heissem Alkohol ist das Salz leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadelchen.

Das *Platindoppelsalz* krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in spiefsigen Nadeln von schwach gelber Farbe.

Die Säure entsteht in überraschend leichter Weise bei der Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf die kalte alkalische Lösung der o-Hydrazinzimmtsäure. Diese Oxydation erfolgt sogar bei Gegenwart von Reductionsmitteln. So hat sich ergeben, daß der in der ersten Abhandlung erwähnte *), aus der Hydrazinzimmtsäure mit Natriumamalgam erhaltene Körper nichts anderes als Indazolessigsäure ist.

*) Diese Annalen 221, 282.

Die Bildung dieser Säure erfolgt nach der Gleichung :

Ihre Constitution ergibt sich aus den früher erwähnten Beziehungen zum Methylindazol. Dagegen bleibt ihre Entstehung aus der Hydrazinzimmtsäure noch räthselhaft.

Am nächsten liegt die Annahme, daß bei dieser Oxydation unter gleichzeitiger Wasseraufnahme Hydrazinbenzoylessigsäure :

gebildet, diese aber spontan durch Wasserverlust in die Indazollessigsäure verwandelt werde. Diese Erklärung reicht aber nicht mehr aus für eine zweite Bildungsweise der Indazollessigsäure. Das diazozimmtsulfonsaure Natron :

wird durch warme Salzsäure leicht zersetzt. Es verliert seine Sulfongruppe in Form von Schwefelsäure und geht direct in Indazollessigsäure über. Vergleicht man diese Reaction mit der zuvor besprochenen Oxydation der Hydrazinzimmtsäure, so wird man unwillkürlich zu der Vermuthung gedrängt, daß im letzteren Fall nicht die Kohlenstoff-, sondern die empfindliche Hydrazingruppe Wasserstoff verliere und daß dann weiter auf bisher unerklärte Weise der Indazolring zustandekomme.

Die zweite, eben erwähnte Bildungsweise der Indazollessigsäure aus diazozimmtsulfonsaurem Natron ist für die Darstellung der Säure nicht zu empfehlen; aber sie bietet doch in theoretischer Beziehung Interesse genug, um ausführlich beschrieben zu werden.

Das diazozimmtsulfonsaure Natron entsteht, wie bekannt, beim Zusammenbringen der Diazozimmtsäure mit schwefligsaurem Alkali, geht aber unter diesen Umständen sehr rasch durch weitere Reduction in das hydrazinzimmtsulfonsaure Salz

über. Letzteres *) läßt sich leicht isoliren und wird eben so leicht durch Oxydation in die Diazoverbindung zurückverwandelt. Zu dem Zweck löst man das Hydrazinsalz in wenig Wasser, versetzt mit Natronlauge und setzt unter Umschütteln so lange gelbes Quecksilberoxyd zu, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet. Die filtrirte Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt, besitzt keine reducirenden Eigenschaften mehr und enthält unzweifelhaft das diazozimmtsulfonsaure Salz. Die Isolirung des letzteren ist eine umständliche Operation; durch Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Alkohol und Aether erhielten wir dasselbe in goldgelben Nadeln, welche öfter in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt werden. Dieselben enthielten Wasser, welches bei 105° entweicht, wobei die Krystalle eine blafgelbe Farbe annehmen. Das Salz besitzt die Eigenschaften der diazosulfonsauren Verbindungen; von Zinkstaub und Essigsäure wird es sofort in das hydrazinsulfonsaure Salz verwandelt. Erwärmt man seine wässrige Lösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure, so wird es vollständig zersetzt und es entsteht in reichlicher Menge Indazolesäure. Die Isolirung der letzteren ist hier viel umständlicher, als nach der ersten Methode. Die saure Lösung muß zunächst mit Soda beinahe neutralisirt und dann mit Kupferacetat gefällt werden. Behandelt man das in heißem Wasser suspendirte Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff, so geht die in Freiheit gesetzte Säure in Lösung, um sich aus dem Filtrat beim Erkalten abzuscheiden.

Darstellung der Indazolesäure. — Die Hydrazinzimmtsäure wird in Alkali gelöst und die Lösung in einer Flasche so lange mit Luft geschüttelt, bis ihre Fähigkeit Fehling'sche Lösung zu reduciren verschwunden ist, dann wird mit Salzsäure versetzt, bis die von ausgeschiedener Säure

*) Emil Fischer, diese Annalen 221, 274.

breiig gewordene Masse Methylorangepapier röthet. Das Filtrat wird eingedampft und liefert noch eine weitere Portion Säure. Die Ausbeute an gelblich gefärbtem Rohproduct beträgt 88° der theoretischen Menge. Zur Reinigung wird dasselbe aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften der Indazolesäure. — Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in feinen, meist gelblich gefärbten, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche bei 168 bis 170° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Säure führte zu folgenden Zahlen :

0,1662 g	gaben	0,3578	CO ₂	und	0,0657	H ₂ O.
0,2304 g	"	0,5207	"	"	0,0982	"
0,2165 g	"	0,4901	"	"	0,0907	"
0,0706 g	"	9,6	cbcm N	bei 10° und 732	mm	Bar.
0,1742 g	"	24,1	"	"	10°	" 733 " "
Berechnet für		Gefunden				
<chem>C6H5N2O2</chem>						
C	61,37	61,68	61,64	61,74	—	—
H	4,55	4,39	4,73	4,65	—	—
N	15,91	—	—	—	15,67	15,97.

Die Indazolesäure ist in Alkohol, Eisessig, Aceton und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und in Aether schwerer löslich. Sehr schwer oder gar nicht löslich ist sie in Chloroform, Ligroin und Benzol. Die heisse wässrige Lösung reagirt sauer. Die Verbindung löst sich in Alkalien und Mineralsäuren unter Bildung der entsprechenden Salze. Aus der Lösung in Säuren kann sie durch Aether extrahirt werden.

Charakteristisch ist das *Kupfersalz*. Dasselbe fällt aus schwach salzsaurer oder essigsaurer Lösung bei Zusatz von Kupferacetat als blafsgrüner schleimiger Niederschlag aus. Derselbe ist ganz unlöslich auch in heissem Wasser, löst sich aber etwas in heissem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt

das Salz in feinen grünen Nadelchen, welche im Vacuum getrocknet ein äußerst leichtes Pulver bilden und bei 100° noch Wasser verlieren. Die Analyse der einige Zeit im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat :

0,1329 g verloren bei 105° getrocknet 0,0102 an Gewicht und hinterließen beim Glühen 0,0280 CuO.

	Berechnet für (C ₇ H ₆ O ₂ N ₂) ₂ Cu + 2 H ₂ O	Gefunden
Cu	14,09	13,80
H ₂ O	8,05	7,67.

Das Salz eignet sich besonders für die Erkennung und Isolirung der Indazolessigsäure.

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Silbernitrat, Bleiacetat, Mercurichlorid und Mercuronitrat weiss gefällt. Die Niederschläge sind in heissem Wasser löslich, aber nur das Silbersalz krystallisirt beim Erkalten hübsch aus.

Von den Salzen der Indazolessigsäure mit Säuren wurde nur das *Chlorid* isolirt. Es fällt aus der ätherischen Lösung der Base beim Einleiten trockener Salzsäure in schwach gefärbten Krystallkörnern aus. Die wässrige Lösung derselben wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

Umwandlung der Indazolessigsäure in Methyldiazol. — Wie schon bemerkt, schmilzt die Indazolessigsäure unter Zersetzung; dabei entsteht eine sauerstofffreie Base, welche unzersetzt destillirt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet lieferte sie folgende Zahlen

0,1523 g gaben 0,4068 CO₂ und 0,0866 H₂O.

0,1075 g „ 19,9 cbcm N bei 18° und 748 mm Bar.

	Berechnet für C ₆ H ₆ N ₂	Gefunden
C	72,72	72,85
H	6,06	6,32
N	21,21	21,38.

Sie zeigt denselben Schmelzpunkt 113°, wie das aus Amidoacetophenon erhaltene Methyldiazol, mit dem sie sich

auch in jeder anderen Beziehung, wie Krystallgehalt der Salze und Schmelzpunkt des Nitrosamins, identisch erweist.

Nitrosoindazolessigsäure. — Wird eine kalte sehr verdünnte schwefelsaure Lösung der Indazolessigsäure mit einer vierprocentigen Natriumnitrillösung versetzt, so tritt sofort Gelbfärbung ein und bei längerem Stehen scheiden sich goldgelbe feine Nadelchen ab. Ein aus reiner Indazolessigsäure dargestelltes, im Vacuum getrocknetes Präparat gab folgende Zahlen :

0,1198 g gaben 21,6 cbem N bei 18° und 745 mm Barometerstand.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7N_3O_3$	
C	20,49	20,48.

Die Substanz zersetzt sich schon bei 96° unter energischer Gasentwicklung, ohne vorher zu schmelzen. Sie ist in Aether und Chloroform leicht aber langsam löslich, leicht ferner in kaltem Alkohol, Eisessig, warmem Essigester und in Alkalien, unlöslich in Ligroin und Wasser. Aus Essigester kann sie in gelben Kryställchen erhalten werden, welche erst bei 123° ebenfalls unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz scheint demnach in zwei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt zu existiren. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Nitrosamin in die Indazolessigsäure zurückverwandelt.

Monobromindazolessigsäure entsteht durch Einwirkung von Brom auf die Indazolessigsäure sowohl in alkalischer, als in saurer Lösung.

Die Säure wird in verdünnter Salzsäure gelöst und eine Lösung desselben Gewichts Brom in Wasser zugegeben. Es scheidet sich ein mehr oder weniger braun gefärbter Niederschlag ab. Derselbe wird unter Anwendung von Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt und bildet dann wenig gefärbte, verfilzte Nadeln. Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus heifsem Wasser umkrystallisirt und bei 130° getrocknet

0,2504 g gaben 0,3841 CO₂ und 0,0617 H₂O.

0,2784 g " 0,2060 AgBr.

0,2568 g " 25,3 cbcm N bei 23° und 738 mm Bar.

	Berechnet für C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ Br	Gefunden
C	42,84	41,83
H	2,70	2,74
N	10,98	10,79
Br	31,37	31,49.

Die Säure schmilzt bei 200° unter heftiger Gasentwicklung. Sie löst sich in heißem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht. Sie krystallisirt beim Erkalten der heißen Lösung in farblosen verfilzten Nadeln. In heißem Eisessig sowie in Alkohol ist sie sehr leicht, in Chloroform und Benzol nur ganz wenig löslich.

Die essigsäure Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen blafsgrünen Niederschlag, welcher auch in heißem Wasser unlöslich ist.

Die Säure enthält das Brom im Benzolkern, wie ihr Verhalten bei der Oxydation zeigt.

IV. Zusammenhang zwischen Indazol und Methylindazol.

Wenn Methylindazol und Indazolessigsäure nach den Formeln :

constituirt waren, so durfte man erwarten, daß beide bei der Oxydation eine Carbonsäure von der Formel :

liefern würden, welche durch Verlust von Kohlensäure in Indazol übergehen mußte. Wir haben den Versuch bei beiden Verbindungen ausgeführt, ohne den gewünschten Erfolg. Die Indazolessigsäure wird durch die meisten Oxydationsmittel

vollständig verbrannt. Aus dem Methylindazol gelingt es zwar durch Behandlung mit Permanganat eine Säure zu gewinnen, welche thatsächlich bei der Destillation Indazol liefert, aber die Menge des letzteren ist so gering, daß wir dem Versuch keine besondere Beweiskraft zuschreiben können. Viel bessere und ebenso überzeugende Resultate hat uns die gleiche Behandlung der Bromindazolessigsäure geliefert. Dieselbe wird durch Chromsäure ziemlich glatt in eine Säure $C_8H_5N_2BrO_2$ verwandelt, welche beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure Monobromindazol und bei der Behandlung mit Bromwasser direct Dibromindazol liefert. Das letztere ist identisch mit dem früher beschriebenen Dibromid, welches aus dem Indazol selbst entsteht.

Das Oxydationsproduct der Bromindazolessigsäure ist demnach eine Carbonsäure des Bromindazols von der Formel :

Monobromindazolcarbonsäure. — 1 Th. Bromindazolessigsäure wird in heißem Eisessig gelöst und in die mit nicht zu viel Wasser verdünnte Flüssigkeit eine Lösung von 1 Th. Chromsäure unter stetigem Kochen und Schütteln tropfenweise eingetragen. Zum Schlusse kocht man noch 5 bis 10 Minuten, reducirt die überschüssige Chromsäure durch Zusatz von schwefliger Säure, verdünnt dann mit Wasser und fügt Natronlauge bis zur vollständigen Lösung des Chromhydroxyds zu. Die alkalische Lösung wird jetzt gekocht bis zur völligen Abscheidung des Chromoxyds. Der größte Theil der Carbonsäure bleibt dabei in der alkalischen Mutterlauge, ein Theil derselben wird jedoch durch das Chromhydroxyd niedergewaschen. Man kocht daher den filtrirten Niederschlag noch zweimal mit verdünnter Natronlauge und zwar jedesmal bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit. Die chromfreien alkalischen Filtrate werden vereinigt und mit Salzsäure schwach

angesäuert. Dabei fällt die Carbonsäure als gelber flockiger Niederschlag aus, welcher beim Trocknen ein braunes Pulver liefert. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 75 pC. der theoretisch berechneten Menge. Dieses Product kann direct zur Darstellung des früher beschriebenen Monobromindazols und ebenso zur Umwandlung in Dibromindazol benutzt werden.

Zur Reinigung wird die rohe Carbonsäure in Soda gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Säure bildet dann sehr feine verfilzte Nadelchen von gelblicher Farbe, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

0,1043 g gaben 0,1525 CO₂ und 0,0232 H₂O.

0,1528 g gaben 0,1185 AgBr.

	Berechnet für C ₈ H ₅ N ₃ O ₂ Br	Gefunden
C	39,83	39,88
H	2,08	2,47
Br	33,19	33,00.

Die Carbonsäure löst sich sehr leicht in ätzenden und kohlensaurigen Alkalien. In Wasser und verdünnter Salzsäure ist sie fast unlöslich. Erhitzt man die Verbindung über 240°, so zersetzt sie sich unter starkem Aufblähen und liefert neben viel Kohle nur eine kleine Menge Monobromindazol. Viel glatter erfolgt dieselbe Spaltung beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 200°, wie bei dem Monobromindazol ausführlicher beschrieben ist.

Versetzt man die warme Lösung der Carbonsäure in Essigsäure mit Bromwasser, so beobachtet man neben der Entwicklung von Kohlensäure sofort die Abscheidung eines flockigen Niederschlages, welcher aus Chloroform in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 240° krystallisirt und nach der Analyse sowie seinem sonstigen Verhalten unzweifelhaft Dibromindazol ist.

V. Isindazolverbindungen.

Die früher beschriebene Aethylisindazolessigsäure (Aethylchinazolcarbonsäure) wurde durch Reduction der Nitrosoäthylamidozimmtsäure gewonnen und ihre Bildung durch die empirische Gleichung :

interpretirt. Wir haben jetzt gefunden, daß die Reaction in zwei Phasen verläuft und daß aus der Nitrosoverbindung zuerst eine Hydrazinsäure entsteht, welche, sobald sie mit Luft in Berührung kommt, zur Isindazolverbindung oxydirt wird.

Reducirt man die Nitrosoverbindung in der früher angegebenen Weise mit Zinkstaub und Essigsäure, nur mit der Aenderung, daß die Luft durch eine Kohlensäureatmosphäre ersetzt ist, so erhält man zunächst eine Flüssigkeit, welche alkalische Kupferlösung stark reducirt. Die reducirende Substanz läßt sich isoliren, wenn man die Flüssigkeit unter Abschlus der Luft zur Entfernung des Zinks zunächst mit Schwefelwasserstoff fällt und das Filtrat mit viel reinem Aether extrahirt. Der ätherische Extract hinterläßt beim Verdunsten im Kohlensäurestrom eine gelbe, nicht krystallisirende Masse, welche nach ihren Reactionen *Aethylhydrazinzimmtsäure* enthält. Dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung sehr energisch und bleicht ebenso wie die Hydrazinzimmtsäure Lackmustinctur. Sie verliert aber diese Eigenschaften sehr bald, wenn man sie in wässriger oder ätherischer Lösung mit Luft schüttelt, weil sie dadurch in Aethylisindazolessigsäure verwandelt wird.

Nach diesen Beobachtungen wurde auch das Verfahren zur Darstellung der Aethylisindazolessigsäure etwas modificirt und dadurch die Ausbeute beträchtlich verbessert.

Aethylisindazolessigsäure. — Je 3 g Nitrosoprodukt werden in 40 ccm Eisessig gelöst und allmählich unter

tüchtigem Schütteln Zinkstaub zugegeben, indem die Temperatur zwischen 30 und 50° gehalten wird. Wenn eine Probe keine Nitrosoreaction mehr giebt, wird vom Zinkstaub abfiltrirt und der Eisessig im Vacuum soweit als möglich abgedampft. Jetzt wird Wasser zugegeben, wobei sich ein gelber harziger Körper ausscheidet. Mehrere solche Portionen werden in einer Schale vereinigt und mit kohlensaurem Natron übersättigt. Nachdem durch Kochen alles Zink gefällt ist, wird filtrirt. Hier und da reducirt das Filtrat schon jetzt Fehling'sche Lösung nicht mehr, meist aber ist es nöthig, die alkalische Lösung tüchtig mit Luft zu schütteln, wobei nach kurzer Zeit die Reductionsfähigkeit verschwindet. Die oxydirte Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure versetzt. Znnächst entsteht ein gelblicher krystallinischer Niederschlag, der bei vorsichtigem weiterem Säurezusatz plötzlich eine röthliche Farbe annimmt. Derselbe wird filtrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so erhaltene Aethylisindazolessigsäure ist ganz rein. Ihre Menge betrug 55 pC. der theoretischen Ausbeute.

*Neue Bildungsweise des Iz-1-Aethyl-Iz-3-Methylisindazols *)*
(*Aethylchinazols*).

Aus dem o-Amidoacetophenon entsteht bei der Umwandlung in das Hydrazin Methylindazol. Der gleiche Versuch bei dem o-Aethylamidoacetophenon ausgeführt lieferte uns eine Base, welche sich identisch mit Aethylmethylisindazol (Aethylchinazol) erwies.

Zur Darstellung des Aethylamidoacetophenons wurden 1 Th. Amidoacetophenon mit 1 Th. Jodäthyl 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich eine schwach gefärbte Salzmasse vor, welche von

*) Vgl. S. 313 Anmerkung.

überschüssigem Jodäthyl durchtränkt war. Letzteres wurde durch Lösen in Wasser und Erwärmen auf dem Wasserbad vertrieben. Die Base wurde durch Alkali in Freiheit gesetzt und der wässerigen Lösung mittelst Aether entzogen. Derselbe hinterläßt beim Abdunsten ein braunes Oel, welches mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und einen zum Husten reizenden Geruch besitzt.

Dasselbe ist ein Gemenge verschiedener Basen, aus welchem das Monoäthylamidoacetophenon als Nitrosamin abgeschieden wird. Zu diesem Zweck wird das Oel in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natron beinahe neutralisirt und unter guter Kühlung allmählich so viel Natriumnitritlösung zugegeben, dafs nach tüchtigem Schütteln eben Geruch nach salpetriger Säure auftritt. Bei Beginn der Reaction entsteht ein hellgelber Niederschlag, schliesslich sammelt sich ein rothgelbes Oel am Boden des Gefäßes an. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung einigemal tüchtig mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Dabei nimmt letztere beträchtliche Mengen einer Base auf, welche durch Alkali wieder abgeschieden werden kann. Dieselbe besteht wahrscheinlich aus Diäthylamidoacetophenon, welches aus der schwach sauren Lösung durch salpetrigsaures Natron unverändert ausgeschieden wird.

Die so gereinigte ätherische Lösung des Nitrosamins wurde zuerst bei 50°, schliesslich im Vacuum eingedunstet. Es bleibt ein goldgelbes Oel zurück, welches nicht erstarrt. Dasselbe ist in verdünnten Säuren, wie auch in Ligroin unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich.

Die Reduction des Nitrosamins wird am besten folgendermassen durchgeführt: Man löst das Oel in Essigsäure und giebt diese Lösung ganz allmählich unter tüchtigem Schütteln zu einem gut gekühlten Gemenge von Wasser und Zinkstaub. Nach Beendigung der Reaction übersättigt man mit Natron

und destillirt mit Wasserdampf, wobei ein schwach gelbes Oel übergeht.

Zur Reinigung wurde dasselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt, das abgeschiedene Oel ist ein Gemenge von unverändertem Aethylmethylisindazol mit wenig Nitrosamin. Man löst das Product in Aether und trennt nach dem Verdampfen des letzteren die Base von den indifferenten Producten durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure. Aus der schwefelsauren Lösung wird die nun reine Base durch Alkali abgeschieden und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterläßt beim Verdampfen ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches in einer Kältemischung sofort zu Blättern erstarrte, die bei $29,5^{\circ}$ schmelzen und mit dem Aethylmethylisindazol aus Aethylisindazolessigsäure in Löslichkeit, Krystallform und Geruch, sowie in den Eigenschaften des Platindoppelsalzes vollständig übereinstimmen.

Wie schon früher erwähnt, ist das Aethylmethylisindazol isomer mit dem Aethylmethylindazol. Diese Isomerie ist ein weiterer Grund für die Annahme der Indazolformel :

denn wäre das Indazol :

so würde das Aethylmethylindazol die Formel :

erhalten und da der Indazolring eine außerordentlich stabile Atomgruppe ist, so würde man mit ziemlich großer Sicherheit darauf zählen dürfen, daß bei der Reduction des Nitro-

soäthylamidoacetophenons das gleiche Aethylmethylindazol gebildet würde.

Ganz in derselben Weise wie Aethylmethylisindazol entsteht aus dem Methyl-o-Amidoacetophenon das

Iz-1, 3-Dimethylisindazol. — Die Base wurde nach demselben Verfahren wie die Aethylverbindung dargestellt.

Das Endproduct ist ein hellgelbes Oel, welches beim Abkühlen sehr rasch zu fast farblosen Blättern erstarrt. Aus 5 g Amidoacetophenon wurden 0,8 g reine Base erhalten; eine Ausbeute, welche bei der großen Zahl der Operationen eine befriedigende zu nennen ist.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,2002 g gaben 0,5414 CO₂ und 0,1243 H₂O.

0,1162 g „ 18,8 chem Stickstoff bei 11° und 740 mm Bar.

	Berechnet für C ₉ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	73,97	73,75
H	6,85	6,89
N	19,18	18,78.

Der Körper schmilzt bei 36,5°. Er wirkt auf Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht ein, ist also kein Hydrazin. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, verbreitet er beim Kochen mit Wasser einen äußerst intensiven, zum Niesen reizenden Geruch, welcher dem des Aethylmethylisindazols sehr ähnlich ist.

Mit diesem zeigt die Base ferner Analogie in der leichten Dissociirbarkeit ihrer Salze, von denen die meisten sehr hübsch krystallisiren.

Das *Chlorid* erhält man beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als krystallinischen Niederschlag. In Alkohol leicht löslich, wird das Salz durch Aether daraus in hübschen farblosen Nadelchen gefällt. Auch

in Wasser ist das Chlorid leicht löslich und diese Lösung trübt sich schon bei gelindem Erwärmen.

Das *Sulfat* fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in farblosen, prächtig glänzenden Nadeln aus. Es ist in wenig Wasser leicht löslich und dissociirt beim Erwärmen der Lösung, nicht aber bei Zusatz von viel kaltem Wasser.

Das *Pikrat* entsteht beim Vermischen von Pikrinsäure und Base in ätherischer Lösung als gelber, in heissem Alkohol leicht löslicher Niederschlag. Aus letzterem krystallisirt es in rechteckigen Tafeln.

Durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind die Verbindungen des Dimethylisindazols mit Metallsalzen.

Silbernitrat, Mercurichlorid und Mercuronitrat erzeugen in der wässerigen Lösung der Base weisse voluminöse Niederschläge, welche sich in heissem Wasser lösen. Daraus krystallisirt die Silberverbindung in glänzenden rechteckigen Tafeln, die Mercuriverbindung in farblosen Nadeln und die Mercuroverbindung in stark lichtbrechenden dünnen Prismen.

Oxydation der Bromäthylisindazolessigsäure.

Wie früher erwähnt, wird die Auffassung der Isindazolverbindungen als Abkömmlinge der mit dem Indazol isomeren Verbindung :

bestätigt durch das Verhalten der gebromten Aethylisindazolessigsäure bei der Oxydation. Wir wählten diese Substanz für den Versuch wegen der Beständigkeit und leichten Isolirbarkeit ihrer Oxydationsproducte. Bei der Behandlung mit Chromsäure liefert dieselbe unter Abspaltung des Carboxyls zunächst einen Aldehyd von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$.

Zur Gewinnung dieses Products löst man 1 Th. der Brom-

verbindung in 10 Th. Eisessig und fügt in der Siedehitze ganz allmählich eine Lösung von 1 Th. Chromsäure in möglichst wenig 70procentiger Essigsäure zu. Zum Schlufs wird die Flüssigkeit einige Minuten gekocht, dann in kaltes Wasser eingegossen und der abgeschiedene flockige Niederschlag mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt eine dunkelbraune essigsäure Lösung des Oxydationsproducts. Das letztere scheidet sich beim Eingiefsen in überschüssige Natronlauge als krystallinischer, gelblich gefärbter Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Methylalkohol erhält man die Verbindung in langen, fast farblosen Prismen. Für die Analyse wurden dieselben im Vacuum getrocknet.

0,1607 g gaben 0,2818 CO_2 und 0,0548 H_2O .

0,1555 g „ 15,5 cbcm Stickgas bei 23° und 742 mm Bar.

0,1828 g „ 0,1359 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{OBr}$	Gefunden
C	47,43	47,77
H	3,56	3,78
N	11,07	10,97
Br	31,62	31,63.

Die Verbindung entsteht aus der Bromäthylisindazolessigsäure nach der Gleichung :

Sie schmilzt bei 88° und destillirt unzersetzt. In heifsem Wasser ist sie schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Prismen. In heifsem Aethyl- und Methylalkohol, ferner in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol ist sie leicht löslich. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung bei längerem Kochen energisch, erzeugt in einer farblosen Lösung von fuchsinschwefliger Säure eine intensive blauviolette Färbung und verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. Sie zeigt mithin die Reactionen der Aldehyde.

Beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird sie in die entsprechende Carbonsäure verwandelt. Die

letztere erhält man ebenfalls und leichter direct durch Oxydation der Bromindazolessigsäure.

Monobromäthylisindazolcarbonsäure. — 1 g Monobromäthylisindazolessigsäure wurde mit 8 g 50 procentiger Essigsäure übergossen und mit 2 g Kaliumdichromat und 3 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Bald beginnt eine stürmische Reaction unter starker Erwärmung, welche durch gelinde Kühlung gemäßig wird. Es scheiden sich jetzt Oeltröpfchen aus, welche beim weiteren Kochen verschwinden und einem krystallinischen Niederschlag Platz machen. Nach dem Erkalten wird die grüne Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei der Rest der Säure in Flocken ausfällt. Der Niederschlag wird filtrirt und mit einer Lösung von kohlen saurem Kali ausgelaugt. Versetzt man das Filtrat mit einer concentrirten Kochsalzlösung, so scheidet sich ein schwer lösliches Natronsalz in schillernden farblosen Blättchen ab. Dieses wird filtrirt, in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, wobei die Carbonsäure in fast farblosen Flocken ausfällt. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in eigenthümlich gekrümmten Nadelchen, welche nicht ganz constant bei ungefähr 210° schmolzen und bei der Analyse keine genau stimmenden, aber immerhin für die Formel $C_{10}H_9N_2O_2Br$ entscheidende Zahlen gaben.

0,1113 g gaben 0,1843 CO_2 und 0,0382 H_2O .

0,1577 g „ 0,1086 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C	44,61	45,16
H	3,85	3,81
Br	29,74	29,80.

Die Säure ist in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Chloroform äußerst leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung und liefert ein erstarrendes

Sublimat von *Monobromäthylisindazol*. — Dieses wurde durch directe Destillation der Säure dargestellt, mit Wasserdampf destillirt und dann mit Aether aufgenommen. Letzterer hinterliefs beim Verdunsten ein kaum gefärbtes Oel, welches in der Kälte zu einer weichen Krystallmasse erstarrte. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

0,1804 g gaben 0,3204 CO₂ und 0,0686 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ Br	Gefunden
C	48,00	48,44
H	4,00	4,22.

Der Körper schmilzt bei 48° und destillirt unzersetzt. Er ist in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich leicht unter Verbreitung eines intensiven Geruchs, welcher an den des Aethylmethylisindazols erinnert. Das Bromäthylisindazol zeigt wie das Monobromindazol keine basischen Eigenschaften; es ist in Alkalien und Säuren unlöslich.

II. Ueber einige Verbindungen der Hydrazine mit Keton- und Aldehydsäuren;

von Alfred Elbers.

Von den Hydrazinderivaten der Aldehyd- und Ketonsäuren sind bisher nur die Verbindungen der Brenztraubensäure *) ausführlicher untersucht. Um die bei dieser Gelegenheit aufgefundene neue Synthese **) von Indolderivaten aufzuklären

*) E. Fischer und F. Jourdan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2241.

) Ferner E. Fischer und O. Hefs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 559.