	Berechnet für $C_6H_7NO, C_4H_6O_6$	Gefunden
C	46,33	46,63
H	5,02	5,32
N	5,40	5,12

Ueber die Einwirkung von
Alkalien auf orthomethylirte Diazoniumsalze;
ein Beitrag zur Kenntniss der Indazole
von *Eugen Bamberger*.

[Aus dem analytisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen
Polytechnikums in Zürich.]

(Eingelaufen am 22. Januar 1899.)

I. Kapitel.

Allgemeiner Theil.

Alkalien verwandeln Diazoniumsalze unter bestimmten Umständen im Sinne der Gleichung:

in gelbgefärbte, äusserst explosive „Diazoanhydride“, deren chemische Natur bisher nicht vollständig aufgeklärt worden ist ¹⁾;

*) Arr. bedeutet Arryl.

Vorländer schlägt vor (Journ. f. pract. Chem. **59**, 247) unter „Alphyl“, womit ich bisher (siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2583) aromatische Kohlenwasserstoffradicale bezeichnet habe, aliphatische Kohlenwasserstoffradicale zu verstehen, die aromatischen dagegen „Arryl“ zu benennen. Die Bedeutung des lange eingebürgerten Wortes „Alkyl“ will er dahin erweitern, dass darunter die einwerthigen Kohlenwasserstoffradicale im Allgemeinen, sowohl die aliphatischen wie die aromatischen, zu verstehen seien. Ich finde den Einwand, welchen Vorländer gegen meine Nomenclatur erhebt, berechtigt und schliesse mich gern einem in der That zweckmässigen Vorschlage an. Was ich bisher „Alphyl“ nannte, werde ich in Zukunft mit „Arryl“ bezeichnen.

Bamberger.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 446.

ob dieselben, wofür mancherlei spricht, als Diazoniumsalze der normalen Diazotate aufzufassen sind, müssen weitere Versuche lehren.

Diese Wirkungsweise der Alkalien trifft nicht für sämtliche Diazoniumverbindungen zu; das lehrt schon das Beispiel des 2,4,6-Tribromdiazobenzols, welches zu Folge einiger, schon vor mehreren Jahren mit Herrn Dr. Kraus ausgeführter Versuche in *3,5-Dibrom-2-diazo-1-phenol*,

übergeht²⁾.

Zweck der vorliegenden Abhandlung ist, zu zeigen, dass und in welcher Weise die Klasse der o-methylirten Diazoniumsalze von dem obigen Reactionsschema abweicht. Ich bespreche ihr Verhalten gegenüber den Aetzalkalien an dem zuerst und am eingehendsten untersuchten Falle des Diazomesidins.

Ueberlässt man eine saure Lösung desselben der Einwirkung von Natronlauge, so entstehen zwei Substanzen von gleicher, der Formel $C_9H_{10}N_2$ entsprechender Zusammensetzung, eine farblose und eine orangegelbe. Die erstere erwies sich als ein Homologes des von Fischer und Tafel³⁾ entdeckten Indazols, nämlich als *2,6-Dimethylindazol*⁴⁾

²⁾ Wie später wird nachgewiesen werden.

³⁾ Diese Annalen **221**, 280.

⁴⁾ Der Nomenclatur ist das Schema

zu Grunde gelegt.

wie die Gesamtheit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften und überdies die Thatsache zeigt, dass bei analoger Behandlungsweise des o-Diazotoluols eine entsprechend zusammengesetzte Base $C_7H_6N_2$ entsteht, deren Identität mit Fischer-Tafel's Indazol leicht festzustellen war.

Diese Bildungsweise des Dimethylindazols, bestehend in spontaner Anhydrisirung des Mesityldiazohydrats:

ist nichts principiell Neues, denn man weiss aus den Untersuchungen von Witt, Nölting und Grandmougin⁶⁾, von Michel und Grandmougin⁷⁾, und⁸⁾ von Gabriel und Stelzner⁹⁾, dass die Diazoniumsalze o-methylirter und zugleich nitrirter Aminbasen in Nitroindazole umgewandelt werden können. Die hier mitgetheilte Ueberführung des Diazomesidins in Dimethylindazol und ebenso die unten zu besprechende, ganz analoge Bildungsweise des Indazols und Monomethylindazols zeigen, dass die Anwesenheit der Nitrogruppe in o-methylirten Diazoniumverbindungen nicht, wie man nach den Versuchen der oben angeführten Autoren vermuthen sollte, eine nothwendige Vorbedingung der Indazolbildung ist. In *alkalischer* Lösung

⁵⁾ Diese Formel soll durchaus keine Ansicht über die Constitution der Diazohydrate ausdrücken, sondern nur die Indazolbildung plausibel darstellen.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3635 und **25**, 3149.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2349.

⁸⁾ Siehe auch Heusler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4156.

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 306.

findet dieselbe auch bei nichtnitrierten Diazokörpern statt¹⁰⁾; die negativen Erfolge, welche die genannten Forscher beim o-Toluidin und asymmetrischen m-Xylidin zu verzeichnen hatten, sind darauf zurückzuführen, dass sie saure Flüssigkeit anwendeten.

Die Erklärung für dieses verschiedene Verhalten nitriten und nicht nitriten Diazoverbindungen bezüglich der Ueberführbarkeit in Indazole dürfte darin zu suchen sein, dass die Salze der (schwächer basischen) nitrierten bereits in saurer Lösung in Folge hydrolytischer Dissociation die genügende Menge von Diazohydroxymolekeln enthalten, während die Salze der (stärker basischen) nichtnitrierten die Hydroxyde erst beim Alkalisiren erzeugen. Diese freien Diazohydroxyde müssen aber auf alle Fälle vorhanden sein, denn sie sind die unmittelbaren Generatoren der Indazolbasen.

Wie schon bemerkt, scheidet sich aus einer alkalischen Diazomesidinlösung neben dem farblosen Dimethylindazol ein gleichzusammengesetzter Körper von intensiv gelber Farbe ab. Durch kryoskopische und ebullioskopische Untersuchung liess sich beweisen, was von vornherein durch die physikalischen Eigenschaften desselben angedeutet war, dass seine Molekulargrösse

¹⁰⁾ Nachdem ich diese Thatsache festgestellt hatte (1895), ist auch von Noelting und Jelenberger gelegentlich ihrer Arbeiten über nitrierte Indazole (Chem. Zeitung **21**, Nr. 18) gefunden worden, dass o-Diazotoluol bei der Zersetzung in kalter, mit Soda neutralisirter Lösung Indazol in kleiner Menge (3 pC.) bildet.

Daneben entsteht aber als Hauptproduct nicht, wie bei mir, Toluolazindazol, sondern Toluoldisazokresol

Ich hatte übrigens Herrn Noelting schon vor seiner Publication (nämlich im August 1896) von meinen Beobachtungen Mittheilung gemacht.

der Formel $C_{18}H_{20}N_4$ entspricht. Der gesammte Charakter der Substanz, ihre Farbe und Sublimationsfähigkeit, ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure wiesen darauf hin, dass sie zur Klasse der Azokörper gehöre. Dieser Vermuthung entsprach in der That das Verhalten gegen Reductionsmittel:

Sie wird durch dieselben zunächst unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in ein Gemenge zweier primärer Basen zerlegt im Sinne der Gleichung

von welchen sich die eine — $C_9H_{11}NH_2$ — als Mesidin, die andere als ein amidirtes Dimethylindazol herausstellte, denn sie zerfiel bei fortgesetzter Reduction in Ammoniak und Dimethylindazol:

Letzteres erwies sich identisch mit dem Producte unmittelbarer Einwirkung von Natronlauge auf Diazomesidin.

Führt man die Reduction des gelben Körpers $C_{18}H_{20}N_4$ mit Natrium und Alkohol aus, so lassen sich die eben besprochenen zwei Reductionsphasen nicht scharf trennen, da das Amidodimethylindazol alsdann theilweise in Dimethylindazol und Ammoniak gespalten wird, so dass man eine (übrigens gut trennbare) Mischung dieser beiden mit Mesidin und Amidodimethylindazol erhält.

Durch Reduction des gelben Körpers $C_{18}H_{20}N_4$ entsteht also neben Mesidin ein amidirtes Dimethylindazol. An welcher Stelle des Moleküls aber befindet sich das Amid des letzteren?

Darüber giebt bereits das allgemeine Verhalten der Base eine ungefähre Auskunft, denn dasselbe schliesst sich demjenigen gewisser *fünf*gliedriger Amidverbindungen (Amidothiazole) in so auffälliger Weise an und weicht von demjenigen sechsgliedriger in ebenso auffälliger Weise ab, dass man schon deswegen veranlasst ist, das Amid im Fünfring des Indazolmoleküls zu suchen. Ein directer Beweis für die Richtigkeit

dieser Annahme findet sich in dem merkwürdigen Oxydationsproducte des Amidodimethylindazols, auf welches ich sogleich näher eingehen werde.

Das vorliegende Structurproblem stellt aber noch eine weitere Frage: ob nämlich dieses dem Fünfringe angehörige Amid mit dem Kohlenstoff- oder dem Stickstoffatom verbunden ist, ob — mit anderen Worten — von den beiden noch zulässigen Formeln

die erste oder die zweite zu bevorzugen ist.

Bei der ausgesprochenen Aehnlichkeit des Amidodimethylindazols mit den aromatischen Aminen und bei der nicht minder ausgesprochenen Unähnlichkeit mit den Hydrazinen konnte der Ausfall dieser Wahl kaum zweifelhaft sein; es genügt der Hinweis, dass dasselbe in kuppelnde und sich im Allgemeinen normal verhaltende Diazoniumsalze überführbar ist, um die Hydrazin-formel (II) von vornherein auszuschliessen¹¹⁾.

Ein unanfechtbarer Beweis gegen die Formel II liegt auch in den Eigenschaften des Chlordimethylindazols, welches sich aus dem diazotirten Amidodimethylindazol durch Kochen mit Salzsäure darstellen lässt. Dieser Körper ist von ausserordentlicher Beständigkeit, kann andauernd ohne irgendwelche Zersetzung mit Wasser gekocht werden und besitzt — was vor allem hervorzuheben ist — ausgesprochen saure Eigenschaften, so dass er sich in verdünnten wässrigen Aetzlaugen auflöst.

Eine Substanz von solchem Verhalten kann nicht als Chlorimid

¹¹⁾ Amidoguanidin ist zwar auch diazotirbar, sein Diazoderivat aber von den hier vorliegenden principiell verschieden.

angesehen werden; es bleibt für sie als einzig die Formel

und mithin die entsprechende Formel I für das Amidodimethylindazol selbst zulässig.

Ein weiteres, wichtiges Argument, das im gleichen Sinne zu verwerthen ist, findet sich am Schlusse dieses Kapitels.

Wie mir scheint, steht mit der Formel I auch der eigenartige Verlauf der Oxydation in besserer Uebereinstimmung: Chromsäuremischung, Permanganat, Persulfat, Wasserstoffsuperoxyd verwandeln Amidodimethylindazol in eine saure Substanz, $C_9H_9N_3O$, deren Aehnlichkeit mit Weddige-Finger's Oxy- β -phentriazin¹²⁾ („Benzazimid“)

so unverkennbar ist, dass sie nicht anders als dessen Dimethylderivat angesprochen werden kann.

Die Richtigkeit dieser Auffassung des Oxydationsproductes $C_9H_9N_3O$ liess sich *direct* beweisen durch Untersuchung des Amidoindazols selbst: es lieferte, unter gleichartigen Bedingungen wie das Homologe oxydirt, ein der Säure $C_9H_9N_3O$ entsprechendes Product von der Formel $C_7H_5N_3O$, dessen Identität mit dem Oxy- β -phentriazin aus einem directen Vergleiche beider Präparate mit unzweifelhafter Sicherheit hervorging.

Die Wirkung der Oxydationsmittel auf dimethylirtes Amidoindazol entspricht mithin der Gleichung:

¹²⁾ Die Frage, ob diesem Körper und seinen Homologen die Keto- oder die (wohl in den Metallsalzen anzunehmende) Enolform zukommt, kann hier unerörtert bleiben.

Dieser merkwürdige Oxydationsverlauf ist eine Klasseneigenthümlichkeit der Iz-Amidoindazole¹³⁾; die drei bisher dargestellten Vertreter

liessen sich in die entsprechenden Oxyphentriazine

verwandeln, deren allgemeiner Charakter schon an anderer Stelle¹⁴⁾ besprochen wurde.

Dass der Oxydationsprocess der Iz-Amidoindazole unter gewissen Bedingungen einen ganz anderen Verlauf nimmt — er kann auch zur Bildung prächtig rother, basischer Farbstoffe führen — wird weiter unten dargelegt werden.

Die hiermit zur Genüge erörterte analytische Untersuchung der bei der Einwirkung von Alkalien auf Mesityldiazoniumsalze entstehenden Körper hat also zu einem befriedigenden Einblicke in diese Reaction geführt, die den Gegenstand vorliegender Abhandlung bildet.

Wie erwähnt, gehen aus der genannten Reaction zwei Substanzen hervor, eine farblose von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\cdot\text{N}_2$, Dimethylindazol, entstanden gemäss der Gleichung

¹³⁾ Iz- das heisst im Imidazolring substituiert.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2636. Die Erörterung dieses eigenartigen Oxydationsvorganges kann daher hier unterbleiben.

und eine orangegelbe ¹⁵⁾ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4$, die auf Grund ihrer jetzt aufgeklärten Abbauproducte als ein Azokörper aufgefasst werden muss, erzeugt durch Combination unveränderten Diazomesidins mit Dimethylindazol:

Ich bezeichne das gelbe Reactionsproduct daher als Iz_3 -Mesitylazo - 2,6 - B - dimethylindazol. Sein oben besprochener Zerfall in

Amidodimethylindazol und Mesidin

steht in erwünschter Uebereinstimmung mit dieser Auffassungsweise und die ebenfalls schon erörterte Zerlegbarkeit des Amido-

¹⁵⁾ Die für diesen Körper allenfalls noch discutable Formel

schon mit den Reductionsproducten (Amidodimethylindazol und Mesidin) schlecht harmonirend, wird durch die auf Seite 317 mitgetheilte Synthese ausgeschlossen.

dimethylindazols in Dimethylindazol und Ammoniak findet ihre Analogie in der bekannten Spaltung des Anilins in Benzol und Ammoniak oder in der Spaltung des Amidomethylketols¹⁶⁾ in Methylketol resp. Dihydromethylketol und Ammoniak.

Zum vollständigen Abschlusse der vorliegenden Untersuchung fehlte noch eins: die Probe auf die Richtigkeit der analytischen Ergebnisse. Sie konnte durch die Synthese geliefert werden; aus der Combination des Dimethylindazols mit Diazomesidin ging ein Azokörper hervor, welcher sich mit dem gelben Producte unmittelbarer Einwirkung von Natronlauge auf diazotirtes Mesidin in jeder Beziehung identisch erwies. Die Fähigkeit, mit Diazokörpern zu kuppeln, ist eine in der Indazolkasse ziemlich verbreitete Eigenschaft; wir konnten durch Variation sowohl der Indazolbasen wie der Diazoniumsalze eine Reihe prächtig gefärbter Azokörper nach dem allgemeinen Reactionsschema:

herstellen. Diese übrigens nur in alkalischer Lösung¹⁷⁾ vor sich gehende Reaction ist nicht überraschend, denn auch Pyrrol und seine Homologen sind unter bestimmten Versuchsbedingungen in analoge Farbstoffe überführbar¹⁸⁾. Das im experimentellen Theile beschriebene Phenylazoindazol

¹⁶⁾ Wagner, diese Annalen **242**, 383 u. ff.

¹⁷⁾ Daher konnten Indazolazokörper aus Diazoniumlösungen nicht mittelst Natriumacetat, sondern nur mit Aetzalkalien erhalten werden.

¹⁸⁾ Fischer und Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2251 und Wagner, loc. cit.

Die Kuppelungsfähigkeit der Indazole war nicht sicher vorauszusehen, da beispielsweise Benzimidazol

ist ein Seitenstück zu dem längst bekannten Phenylazopyrrol

Die Analogie ¹⁹⁾ der gelben Producte der Einwirkung von Alkalien auf o-methylirte Diazosalze mit den Pyrrolazokörpern kann als Bestätigung des Resultates gelten, zu welchem die analytische Untersuchung führte und welches in der Formel

mit (alkalischem) Diazobenzol keinen Azokörper liefert, wie ein besonderer Versuch lehrte. Auch Nitroindazol

(Schmelzp. 181°) giebt mit Diazotat keinen Farbstoff, ebensowenig Pyrazol

von welchem mir Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Ed. Buchner eine kleine Probe zur Verfügung stand.

- ¹⁹⁾ Die Pyrrolazokörper übertreffen die entsprechenden Indazolfarbstoffe erheblich an Basicität, denn sie lösen sich schon in ganz verdünnten Mineralsäuren auf. Auch unterscheiden sich die Fischer-Hepp'schen Körper in Bezug auf ihre ausserordentliche Empfindlichkeit gegen erwärmte Säuren (*selbst Essigsäure*) von den im Text beschriebenen; ferner färbt sich die concentrirte schwefelsaure braudrothe Lösung des Phenylazopyrrols mit Bichromat tief dunkelbraun, während die entsprechende, tief violette Lösung meiner Substanz sich unter gleichen Bedingungen aufhellte. Alle diese Unterschiede lassen es möglich erscheinen, dass die

seinen Ausdruck fand; die namentlich in Rücksicht auf die Untersuchungen von Thiele und Marais (diese *Annalen* **273**, 154) etwa noch in Erwägung zu ziehende Formel II

würde dieser Analogie nicht Rechnung tragen und würde überdies mit der (sehr schwach) sauren Natur der Indazolverbindungen, von welcher im experimentellen Theile näher die Rede ist, nicht wohl vereinbar sein.

Die sauren Eigenschaften der genannten Körperklasse²⁰⁾ und ebenso ihre Beziehungen zu den Pyrrolazokörpern sind,

Pyrrolderivate Hydrazone, die Indazolabkömmlinge aber Azokörper sind:

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch darauf aufmerksam machen, dass sich Phenylazopyrrol leicht mit Wasserdampf verflüchtigt — eine Eigenschaft, die man bei seiner Darstellung mit Vortheil verwerthen kann. Zum Umkrystallisiren des Farbstoffs eignet sich vor allem niedrig siedender Petroläther.

²⁰⁾ Ich erinnere an die vor längerer Zeit von mir erwähnte Thatsache (diese *Annalen* **273**, 281), dass sich auch gewisse Benzimidazole z. B.

in verdünnter Aetzlauge auflösen. Die Indazolazokörper sind ausserordentlich viel weniger sauer.

insofern sie die zweite Formel ausschliessen, zugleich ein neuer Beweis dafür, dass ihren Reductionsproducten, den Amidoindazolen, die Formel

zukommt und nicht etwa die oben als II bezeichnete

Charakteristik der 1z-Amidoindazole.

Diese bisher unbekannten Basen — es wurden untersucht:

— zeigen zwar im Grossen und Ganzen den Klassencharakter der Anilinbasen, unterscheiden sich von ihnen aber in mehrfacher Hinsicht, z. B. dadurch, dass sie, unter bestimmten Bedingungen der Einwirkung salpetriger Säure unterworfen, freie Diazohydroxyde $R.N_2OH$ von ganz eigenartigem Verhalten liefern, welche sich in Form gelb gefärbter, auffallend beständiger Niederschläge abscheiden²¹⁾. Die letzteren, die übrigens noch eingehender untersucht werden müssen, kuppeln mit Phenolaten an und für sich (z. B. wenn sie mit denselben in kalter, wässrig alkoholischer Lösung zusammentreffen) mit ganz anderer Nüance, als wenn sie zuvor durch Mineralsäuren oder durch warme Aetzalkalien oder durch kochendes Wasser in Lösung gebracht sind. Schon diese Thatsache und nicht minder die im experi-

²¹⁾ Die im Sechsring amidirten Indazole verhalten sich nicht so. Witt, Noetting, Grandmougin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3641; Gabriel und Stelzner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 307.

mentellen Theile erörterten, sehr charakteristischen Erscheinungen, unter welchen der Lösungsprocess erfolgt, deuten darauf hin, dass die Diazohydroxyde nicht als solche, sondern nur insofern von den genannten Solventien aufgenommen werden, als dabei der Diazocomplex eine chemische Aenderung erfährt (siehe unten).

Die Eigenschaft, durch salpetrige Säure unter bestimmten Umständen in Diazohydrate von der Formel $R.N_2OH$ verwandelt zu werden, theilen die 1z-Amidoindazole mit anderen, fünfgliedrigen Ringbasen, nämlich mit den Amidothiazolen²²⁾,

Ob das Verhalten²³⁾ der von diesem derivirenden Diazohydroxyde dem oben geschilderten entspricht, ist aus den vorliegenden Publicationen nicht zu entnehmen.

²²⁾ Wohmann, diese Annalen **259**, 277; Schatz, diese Annalen **261**, 8; Nef, diese Annalen **265**, 108. Die einzigen sechsgliedrigen cyclischen Aminbasen, welche Diazohydroxyde von sicher (analytisch) ermittelter Zusammensetzung geben, sind — so viel mir bekannt — die Amidourazile Behrend's (diese Annalen **245**, 13 und **258**, 337). Diese Diazohydrate sind aber ihrem ganzen Verhalten nach nicht mit den obigen vergleichbar.

Kürzlich beschrieben Bülow und v. Reden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2576) eine Tetrazodiphenyldicarbonsäure, welcher sie die Formel

zuerteilen. Ich sehe indess keinen Grund, warum man diese Formel nicht durch die (für mich sogar viel plausiblere)

ersetzen sollte. Den von den Verfassern zu Gunsten ihrer Ansicht angeführten Argumenten kann ich nicht beipflichten.

²³⁾ Thiele und Schleussner erhielten, als sie Diamidophenylsotriazol

Die Indazoldiazohydroxyde lösen sich in verdünnter Salzsäure nach kurzem Schütteln — nicht sofort — mit gelber Farbe auf; fügt man zu derartigen Lösungen Natriumhydroxyd oder besser noch Kaliumacetat hinzu, so scheiden sich nicht wieder die ursprünglichen Körper, sondern deren Anhydride in Form prächtig krystallisirter Niederschläge aus. Ich habe diese merkwürdigen, dem Typus des Griess'schen „Diazobenzols“

entsprechenden Körper, welche im Sinne der Zeichen

erzeugt werden, als Indazoltriazolene bezeichnet und an anderer Stelle ²⁴⁾ so genau charakterisirt, dass ich hier von ihrer Beschreibung absehen darf. Sie werden auch im experimentellen Theile nicht mehr zur Sprache kommen.

Ob man Indazoldiazohydroxyd oder Indazoltriazolen in Salzsäure löst, die Lösung besitzt in beiden Fällen dieselben Eigenschaften und enthält offenbar den nämlichen Körper: das Diazoniumchlorid

oder das Chlorhydrat des Triazolens

(diese Annalen **295**, 150) unter bestimmten Umständen diazotirten, einen grünlichgelben Niederschlag, welchen sie geneigt sind, für ein Oxydationsproduct zu halten. Vielleicht liegt auch in ihm ein Diazohydroxyd vor.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**.

Letzteres scheint mir wahrscheinlicher, weil das Chlorhydrat, welches man leicht in Form gelblichweisser, glänzender, flacher Nadeln isoliren kann, sich in Wasser mit tiefgelber Farbe und stark saurer Reaction löst — beides Zeichen hydrolytischer Dissociation. Der Process der Auflösung des Indazoldiazohydroxyds in Salzsäure würde mithin der Gleichung

entsprechen. Ich betone indess ausdrücklich, dass ich die Möglichkeit der Diazoniumformel durchaus nicht bestreite.

Erwärmt man das salzsaure Salz mit Alkohol, so entweichen Ströme von Stickstoff unter Hinterlassung von Indazol und Bildung von Acetaldehyd:

und kocht man es mit starker Salzsäure oder versetzt man seine Lösung in dieser bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupferchlorür, so verwandelt es sich in Iz-Chlorindazol:

Die analoge Ueberführung in Cyanindazol mittelst Cuprocyanid wollte bisher nicht gelingen. Wohl aber sind Brom- und Jodindazol auf analoge Weise erhältlich. Näheres über letztere findet man in den Ber. d. deutsch. chem. Ges.

Die Anhydrisirung der Indazoldiazohydroxyde zu Triazolenen erfolgt schon, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, wenn

man die ersteren wenige Minuten mit Wasser aufkocht; bei langandauerndem (vieltündigem) Sieden zersetzen sich die zunächst erzeugten Triazolene unter reichlicher Abscheidung amorpher, brauner Producte so langsam, dass nach dreistündigem, lebhaftem Kochen die Kuppelungsfähigkeit gegenüber α -Naphtolat noch äusserst intensiv war; zugleich entstehen sehr geringe Mengen Indazole

In wässrigen Alkalien lösen sich die Indazoldiazohydroxyde (unter theilweiser Zersetzung) erst bei langandauernder Berührung auf; es ist wahrscheinlich, dass diese Lösungen normale Diazotate enthalten.

Keins von den bisher dargestellten Iz-Amidoindazolen zeigt Hofmann's Isonitrilreaction — ein Mangel, welchen sie mit 4-Amidoantipyrin, 3,5-Dimethyl-4-amidopyrazol und 1,3,5-Trimethyl-4-amidopyrazol theilen, lauter fünfgliedrige Amine²⁵⁾, welche ich Dank der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Knorr auf ihr Verhalten gegen Chloroform und alkoholisches Kali zu prüfen in der Lage war.

Eine spezifische Eigenschaft der Amidoindazole

besteht ferner darin, dass sie durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkalien geröthet werden; diese für diagnostische Zwecke sehr werthvolle Reaction, deren Empfindlichkeit durch Anwendung von *ganz wenig* Ferricyankalium (an Stelle von Luft) ausserordentlich gesteigert werden kann, beruht auf der Bildung wohlkrystallisirter, rother, metallisch grünlänzender Farbstoffe, welche leicht und in reichlichster Menge durch

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 714, diese Annalen **293**, 58.

Wenn Amidoantipyrin die Reaction giebt, dann jedenfalls so schwach, dass ich sie nicht sicher feststellen konnte.

längeres Einleiten eines Luftstromes in die alkalisirten wässrigen Lösungen der Iz-Amidoindazole abgeschieden werden können. Ihre genauere Untersuchung steht noch aus; für heute genüge die Bemerkung, dass sie leicht in verdünnten Mineralsäuren lösliche, primäre (diazotirbare) Basen sind, welche im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der Nitate in salpetersäurehaltigem Wasser an die Eurhodine erinnern.

In Bezug auf weitere Derivate der Iz-Amidoindazole sei auf den experimentellen Theil (Kapitel II und III) verwiesen.

Was über die Einwirkung der Alkalien auf Diazomesidin gesagt wurde, trifft auch für andere o-methylirte Diazoniumsalze zu. Es gilt allgemein (in qualitativer Hinsicht) die Gleichung:

wie das Verhalten des diazotirten o-Toluidins und des as. m-Xylidins beweist.

Aus ersterem erhielten wir

aus as. m-Xylidin

o-Tolylazoindazol wurde auf reductivem Wege zerlegt in

Amidoindazol und o-Toluidin

und 1,3-Xylilazomethylindazol entsprechend in

Amidomethylindazol und as. m-Xylidin

In Bezug auf das Mengenverhältniss der bei der Einwirkung von Aetzkalkien auf o-Methyldiazoniumsalze entstehenden Producte ist zu bemerken, dass in allen bisher untersuchten Fällen die Azokörper weitaus überwiegen gegenüber den Aminbasen; letztere treten so sehr zurück, dass ihre Reindarstellung bei Verarbeitung geringer Quantitäten Diazoniumsalz kaum möglich ist. Auch die Isolirung der reinen Indazolazoverbindungen ist oft — so beim Mesidin und Xylidin — in Folge überreichlicher Harzbildung mit experimentellen Schwierigkeiten verknüpft; glücklicherweise wird dadurch die Zugänglichkeit der interessanten Amidoindazole nicht allzusehr beeinträchtigt, da sie durch Reduction der directen (ungereinigten) Abscheidungsproducte alkalisirter o-Methyldiazolösungen dargestellt werden können. Näheres darüber im Anhang des zweiten und im dritten Kapitel.

Neben den Indazolen und ihren Azoderivaten und neben massenhaft abgeschiedenen Harzmassen entsteht bei der Wechselwirkung zwischen o-Methyldiazoniumsalzen und Natronlauge eine Reihe anderer Producte, welche — so gering ihre Menge auch ist — immerhin Erwähnung verdienen. Ich habe dieselben nur in einem Falle, nämlich bei Verarbeitung des Diazomesidins untersucht, da die Geringfügigkeit der Ausbeute die Inangriffnahme sehr erheblicher Quantitäten Ausgangsmaterial

nothwendig macht. Neben Dimethylindazol und Mesitylazodimethylindazol liessen sich in diesem Falle folgende Körper isoliren:

zwei durch ihre Löslichkeit in Aether unterschiedene
Harze,
Mesityl,
Mesitylen,
Monochlormesitylen,
Mesidin,
Mesitylensäure.

Das Auftreten von Mesitylen neben Mesitylensäure zeigt, dass das Diazomesidin eine gleichzeitig verlaufende Reduction und Oxydation erfährt. Die sehr eigenthümliche Bildung von Chlormesitylen dürfte auf die Wirkung des Chlornatriums zurückzuführen sein, welches bisweilen in die Diazoniumlösung hineingeworfen wurde (siehe Kapitel II) und eine sichtbare, von Gasentwicklung begleitete Zersetzung hervorrief.

Die Regenerirung von Mesidin aus seinem Diazoproducte schliesst sich analogen Erfahrungen früherer Beobachter an.

II. Kapitel.

Ueber die Einwirkung von Natronlauge auf Diazomesidin.

215 g Mesidin¹⁾ werden in 412 g käuflicher concentrirter Salzsäure, welche mit Wasser auf 1940 ccm verdünnt war, gelöst, durch heftiges Rühren in einen feinkörnigen Brei des Chlorhydrats verwandelt und mit 118 g Natriumnitrit und 400 g Wasser bei 0° bis 5° diazotirt. Die auf — 8° abgekühlte Lösung²⁾ wurde dann unter fleissigem Quirlen in eine aus 215 g

¹⁾ Diese Menge wurde in vier Portionen diazotirt und die ausgeschiedenen Massen M (siehe Text) vereinigt weiter verarbeitet.

²⁾ Oefters wurde zur Kühlung Eis und Kochsalz in die Lösung hineingeworfen, was von sichtbarer Gasentwicklung begleitet war und wohl die Bildung von Chlormesitylen zur Folge hatte (vergl.