

Dieses Chinazolinderivat, von M. Busch (l. c.) aus *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin und Phosgen erhalten, entsteht auch beim Schmelzen des vorstehend beschriebenen Amidoharnstoffs neben Anilin. Das Auftreten von *p*-Toluidin wurde niemals beobachtet. Die Schmelze wurde stets nur mit kleinen Mengen im Proberöhrchen über freier Flamme ausgeführt. Erhitzt man grössere Mengen auf einmal, so lässt die Ausbeute an Ketochinazolin meist zu wünschen übrig. Aus der glasig erstarrten Schmelze wurde es durch Krystallisation aus Alkohol in reinem Zustande in Form weisser, glänzender, flacher Nadeln oder Blätter erhalten, welche den von Busch angegebenen Schmp. 218—220° zeigen. Die Substanz wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 75.63, H 5.88.

Gef. » » 75.75, » 6.04.

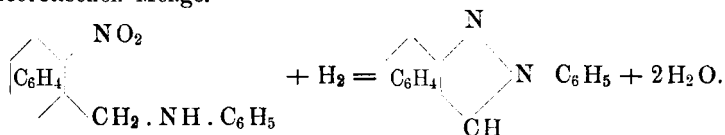
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 8. C. Paal und C. Lücker: Ueber einige Derivate des 2(*n*)-Phenylindazols.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen].

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Das 2(*n*)-Phenylindazol entsteht, wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat <sup>1)</sup> durch Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure, und zwar erhält man hierbei ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge.



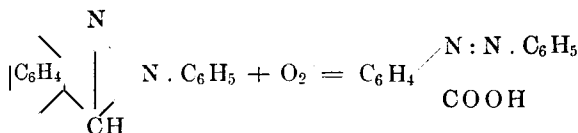
Da die Base nach diesem Verfahren verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen beschaffbar ist, haben wir einige Derivate derselben dargestellt, über welche wir nachstehend berichten <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 959.

<sup>2)</sup> Der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. sind wir für Ueberlassung einer grösseren Quantität *o*-Nitrobenzylanilin zu Dank verpflichtet.

## Oxydation des Phenylindazols.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird die Base glatt in Azobenzol-*o*-carbonsäure übergeführt<sup>1)</sup>.



Auch durch Kaliumpermanganat oder verdünnte, heisse Salpetersäure lässt sich, wie wir gefunden haben, die Oxydation bewerkstelligen. Die feingepulverte Base (1 Th.) wurde in heissem Wasser suspendirt, Aetzkali (1½ Th.) zugegeben und eine verdünnte, wässrige Lösung von Kaliumpermanganat in geringem Ueberschusse portionsweise eingetragen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Oxydation beendet. Aus der vom Braunstein abfiltrirten und eingeeengten Lösung fällt man die Azosäure durch Schwefelsäure, nimmt sie zur Reinigung in verdünntem Ammoniak auf und krystallisirt die wieder ausgefällte Säure aus Alkohol um. Die Ausbeute ist geringer wie bei Anwendung von Chromsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 68.78, H 4.67.

Gef. » » 69.02, » 4.42.

Auch durch Erhitzen des Phenylindazols mit verdünnter Salpetersäure erhält man die Azobenzolcarbonsäure in geringer Menge, doch ist sie stets mit Nitrirungsproducten verunreinigt, von denen sie durch Behandlung mit verdünntem Alkali getrennt wird.

## Nitrirung des Phenylindazols.

Kalte, rauchende Salpetersäure wirkt auf die Base unter Bildung zweier isomerer Mononitroverbindungen ein. Ein Theil der feingepulverten Substanz wurde in das sechsfache Gewicht mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure in kleinen Antheilen eingetragen und die Lösung mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Beim Eingiessen derselben in Eiswasser fällt das Nitrirungsproduct in gelben, krystallinischen Flocken aus.

$\alpha$ -Nitrophenylindazol,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Dieser in überwiegender Menge sich bildende Körper unterscheidet sich von seinem Isomeren durch höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure wurde derselbe rein in Gestalt goldglänzender Blättchen vom Schmp. 184° erhalten, welche sich leicht in Benzol und Essigäther, schwerer in Alkohol und Essigsäure lösen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3058.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_3O_2$ .

Procente C 65.27, H 3.76, N 17.60.

Gef. » » 65.09, » 4.07, » 17.84.

Die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus dem Nitrokörper sich bildende Amidoverbindung ist eine äusserst leicht zersetzliche Substanz, die sich nicht in analysenreiner Form gewinnen liess.

Nitroazobenzol-*o*-carbonsäure,  $C_{12}H_8N_2(NO_2) \cdot COOH$ , entsteht durch Oxydation der vorstehend beschriebenen Nitroverbindung mit Chromsäure in Eisessiglösung in der beim Phenyldiazol (l. c.) angegebenen Weise. Nach beendigter Reaction wird die Lösung in viel Eiswasser gegossen und das in rothen Flocken ausfallende Oxydationsproduct entweder durch mehrfaches Lösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit Schwefelsäure oder durch Extraction mit Aether und Behandlung des ätherischen Auszugs mit verdünnter Natronlauge von Nebenproducten befreit.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in prächtigen, rothen, bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_3O_4$ .

Procente: C 57.56, H 3.69.

Gef. » » 57.48, » 3.89.

$\beta$ -Nitrophenyldiazol,  $C_{13}H_9N_2 \cdot NO_2$ , ist in den alkoholischen Mutterlaugen der auskrystallisirten  $\alpha$ -Verbindung enthalten und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure gereinigt. Kleine, hellgelbe, meist concentrisch gruppirte Nadelchen vom Schmp.  $174^{\circ}$ , leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_3O_2$ .

Procente: N 17.60.

Gef. » » 17.87.

Die Substanz besitzt ebenso wie das  $\alpha$ -Derivat kaum mehr basische Eigenschaften.

#### Bromirung des Phenyldiazols.

Brom wirkt auf die Base in der Kälte nur langsam ein. Zur vollständigen Bromirung ist längeres Erhitzen mit einem Ueberschuss an Brom nothwendig; dabei entstehen stets zwei Substitutionsproducte, ein Monobrom- und ein Tribromderivat in wechselnden Mengen, je nach der Dauer der Einwirkung. Zur Darstellung derselben wird das Phenyldiazol in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom entweder einige Stunden rückfliessend gekocht oder eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf  $110$ — $120^{\circ}$  erhitzt.

Tribromphenylindazol,  $C_{13}H_7Br_3N_2$ , entsteht gewöhnlich als Hauptproduct und scheidet sich beim Erkalten der Bromirungsflüssigkeit in schönen, weissen Nadeln ab.

In der Mutterlauge findet sich neben wenig gelöst gebliebener Tribromverbindung das leichter lösliche Monobromphenylindazol (s. u.), welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Das Tribromphenylindazol ist schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Eisessig. Es krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in weissen, bei  $204^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_7Br_3N_2$ .

Procente: C 36.19, H 1.62, Br 55.68.

Gef. » » 35.77, » 1.75, » 55.37.

Wir hofften, durch Oxydation die Tribromverbindung in eine Tribromazobenzol-*o*-carbonsäure überführen zu können. Die Substanz erwies sich jedoch gegen Oxydationsmittel ausserordentlich widerstandsfähig. Selbst bei mehrstündigem Kochen mit Chromsäure in Eisessig bleibt der grösste Theil der Substanz unangegriffen. Nur in sehr geringer, zur Analyse nicht ausreichender Menge wurde eine in kleinen, rothen Nadelchen krystallisirende Säure erhalten, welche voraussichtlich die gesuchte Azoverbindung darstellt.

Monobromphenylindazol,  $C_{13}H_9BrN_2$ . Wir haben diese Substanz nur in kleinen Mengen erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadelchen vom Schmp.  $147^{\circ}$ . Der Körper scheint von der aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilin synthetisch dargestellten Verbindung (loc. cit.) verschieden zu sein.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9BrN_2$ .

Procente: Br 29.31.

Gef. » » 29.00.

#### Sulfurirung des Phenylindazols.

Dieselbe gelingt leicht durch Erhitzen der Base mit rauchender Schwefelsäure im Oelbade auf  $120-130^{\circ}$ . Bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. Man erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in viel Wasser klar löst. Versetzt man nun das erkaltete Sulfurirungsgemisch mit dem gleichen Volum Eis, so scheidet sich das Reactionsproduct in fast quantitativer Ausbeute in kleinen weissen Nadeln ab, welche aus einem Gemisch zweier isomerer Monosulfosäuren bestehen.

Analyse des Gemenges: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_3$ .

Procente: S 11.68.

Gef. » » 11.95.

Die beiden Säuren lassen sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser trennen.

Wir haben die in grösserer Menge entstehende, leichter lösliche  $\alpha$ -Säure in reinem Zustande isolirt und einige ihrer Salze dargestellt. Die entsprechenden Salze der  $\beta$ -Säure sind in Wasser viel schwieriger löslich.

Phenylindazol- $\alpha$ -sulfosäure,  $C_{13}H_9N_2 \cdot SO_3H$ , krystallisirt in weissen, strahlig angeordneten Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösen und sich bei ungefähr  $300^{\circ}$  unter Zersetzung schwärzen. Die Säure wurde auch durch Zerlegung des aus dem Sulfurirungsgemisch isolirten Bleisalzes (s. u.) mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_2SO_3$ .

Procente: C 56.93, H 3.65, S 11.68.

Gef. » » 56.34, » 4.08, » 11.34.

Die schwerer lösliche  $\beta$ -Säure, die nur in geringer Menge erhalten wurde, krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Krystallkörnchen, welche sich gegen  $320^{\circ}$  schwärzen.

Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Säure,  $C_{13}H_9N_2SO_3Na$ , wurde sowohl aus der freien Säure durch Neutralisation mit Natronlauge und Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, als auch aus dem Sulfurirungsgemisch dargestellt. Letzteres wird mit 5 Theilen Wasser verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Aus dem in krystallinischen Flocken sich abscheidenden Gemische der Natriumsalze wurde die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol in reinem Zustande in Gestalt weisser Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_9N_2SO_3Na$ .

Procente: Na 7.77.

Gef. » » 7.65.

Phenylindazol- $\alpha$ -sulfosaures Baryum,  $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Ba$ . Das mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Sulfurirungsgemisch wurde in der Wärme mit einer concentrirten Aetzbariumlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, beiss filtrirt und der Baryumsulfatrückstand zweimal mit Wasser ausgekocht. Aus den vereinigten, wässrigen Lösungen entfernt man das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure und engt das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein.

Das  $\alpha$ -Salz scheidet sich hierbei in kleinen, weissen, in der Lösung suspendirten Flittern, das Salz der  $\beta$ -Säure in kleinen, sehr schwerlöslichen, an den Gefässwänden haftenden Krystallkörnchen ab. Das in grösserer Menge vorhandene  $\alpha$ -Salz wurde mechanisch von seinen Isomeren getrennt und durch Krystallisation aus Wasser, in welchem es sich in der Wärme ziemlich leicht löst, in Gestalt farbloser, langgestreckter Blättchen oder Schuppen in reinem Zustande erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{18}N_4S_2O_6Ba$ .

Procente: Ba 20.05.

Gef. » » 20.93.

Das Bleisalz der  $\alpha$ -Säure,  $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$ , wurde in ähnlicher Weise wie das vorstehend beschriebene Salz aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Bleicarbonat isolirt. In Lösung geht fast ausschliesslich das Salz der  $\alpha$ -Säure. Aus der passend eingeeengten, wässrigen Lösung krystallisirt es in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich nur mässig in heissem Wasser, garnicht in Alkohol lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{18}N_4S_2O_6Pb$ .

Procente: Pb 27.49.

Gef. » » 27.92.

### 9. A. Rossel und L. Frank: Darstellung von Phosphor aus den Phosphaten der Alkalien und alkalischen Erden mittels Aluminium als Reduktionsmittel und Einwirkung des Aluminiums auf Sulfate und Chloride.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Bei der Prüfung der Einwirkung einer grossen Anzahl von Substanzen auf Aluminium zeigt es sich, dass namentlich die grosse Reduktionsfähigkeit des Metalls in Gegenwart von Alkalien die Verwendung desselben als solches vielfach verhindert, was für Aluminium die Bezeichnung »das Metall der Enttäuschung« rechtfertigen würde. Aber nicht allein bei Gegenwart der Alkalien, sondern bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur wirkt Aluminium direct reducierend auf eine sehr grosse Anzahl von beständigen Verbindungen.

Eine höchst interessante Reaction bildet die Einwirkung des Aluminiums auf Phosphorsalze. Schmilzt man das gewöhnliche Phosphorsalz,  $NH_4NaHPO_4$ , in einem Porcellantiegel bis zur Bildung des Natriumphosphates,  $NaPO_3$ , und wirft in das geschmolzene Salz Aluminiumblättchen, so entstehen sofort kleine Flämmchen, die an die spontane Zersetzung des Phosphorwasserstoffes erinnern. Wird dagegen die Reaction in einer Glasröhre in einem trockenen Wasserstoffstrom ausgeführt, so destillirt Phosphor über; es entsteht durch die Reduction des Salzes Phosphor, ohne Bildung von Phosphorwasserstoff auch im Porcellantiegel, die Flamme ist durch den brennenden Phosphor erzeugt. Die Einwirkung findet schon bei der Schmelztemperatur des Phosphorsalzes statt, bei welcher die Aluminiumblättchen sich im Salz auflösen; die Entwicklung des Phos-