

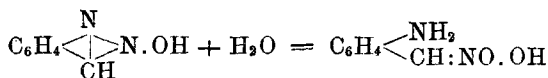
370. E. Bamberger: Über Nitroso-*N*-oxy-indazol.

(Eingegangen am 1. August 1922.)

Das aus *o*-Azido-benzaldoxim und Ätzlauge entstehende *N*-Oxy-indazol¹⁾:



zeigt Konowalows Reaktion der Iso-Nitroparaffine³⁾, was im Hinblick auf seine Strukturformel nicht überraschen kann, denn diese stellt das innere Anhydrid einer Nitronsäure⁴⁾ (Isonitroverbindung) dar:



(*o*-Aminophenyl-methylennitronsäure).

Vielleicht enthalten alkalische Lösungen des Oxy-indazols die Salze⁵⁾ dieser Säure. Werden seine angesäuerten Lösungen mit Nitrit versetzt, so bildet sich (rotes) Nitroso-*N*-oxy-indazol. Den Ort des Nitrosoradikals zu bestimmen, war wegen Substanzmangels nicht möglich; wir vermuten ihn im Benzolkern, weil eine kleine Probe, mit Zink und Essigsäure erhitzt, eine . . . mit *Pz*-Amino-indazol⁶⁾ anscheinend nicht identische Base ergab.

Da mir gegen die aus einem einzigen (negativen) Reagensglas-Versuch damals abgeleitete Vermutung längst Bedenken aufgestiegen waren, wiederholte ich die Reduktion mit dem spärlichen, von früher erübrigten Rest des Nitroso-oxy-indazols unter andern Bedingungen und konnte nun die Bildung von 3-Amino-indazol (VI.) nicht nur nachweisen, sondern die Base auch in reinem Zustand isolieren.

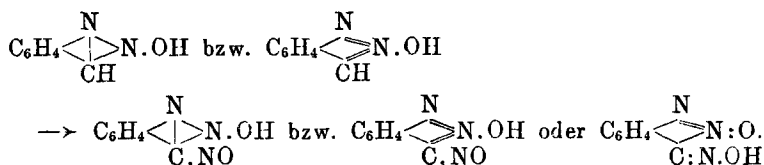
¹⁾ Bamberger und Demuth, B. 35, 1885 [1902].

²⁾ Von Hrn. Lifschitz (Zürich) mir neuerdings vorgeschlagene Formel, s. S. 3373.

³⁾ B. 35, 1893 [1902]. ⁴⁾ l. c. S. 54. ⁵⁾ l. c. S. 1886.

⁶⁾ Bamberger, A. 305, 344 [1899].

Damit ist festgestellt, daß die Nitrosogruppe des Nitroso-oxy-indazols ein Bestandteil des Azolringes¹⁾ ist:

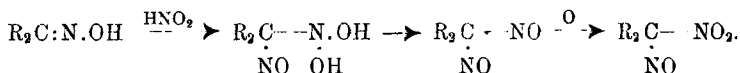


Mit dieser Auffassung, nach der das Nitroso-oxy-indazol als Anhydrid eines (substituierten) Iso-Nitroso-nitro-paraffins oder einer Nitrolsäure erscheint, sind Bildungsweise und Farbe in Übereinstimmung. Während indes die Nitrosierungsprodukte aliphatischer

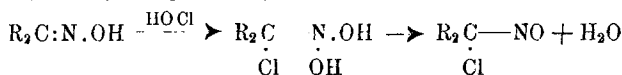
¹⁾ Über den Substitutionsvorgang bei Nitronsäuren s. Bamberger, B. 43, 2354 [1910]; auch 33, 1783 [1900]; 35, 3886 [1902].

Ferner Aschan (B. 45, 1915 [1912]), der das gewiß auch hier zweckmäßige Additionsprinzip heranzieht, das ich übrigens in ganz analogen Fällen (N(:N.Ph).OH statt N(:O).OH) bereits früher benutzt hatte (B. 33, 2045—2047 [1900]; s. a. B. 32, 1547 [1899]).

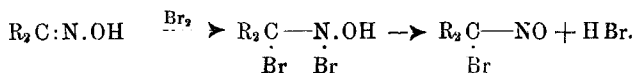
Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß mir die an den zitierten Stellen (B. 33, 1783 [1900]; 35, 3886 [1902]; 43, 2353 [1910]) mitgeteilte Deutung der Schollischen Pseudonitrol-Synthese auch jetzt noch sehr einkleuchtend erscheint, obwohl sie auch folgendermaßen beschrieben werden kann:



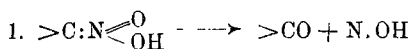
Im Lichte dieser Auffassung erscheinen die Reaktionen des Acetoxims mit HNO_2 , HOCl , Br_2 gleichartig:



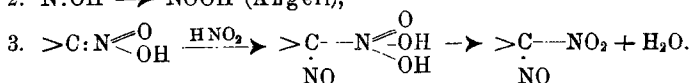
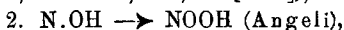
(B. 43, 2354 [1910], Note 2 und dortige Zitate),



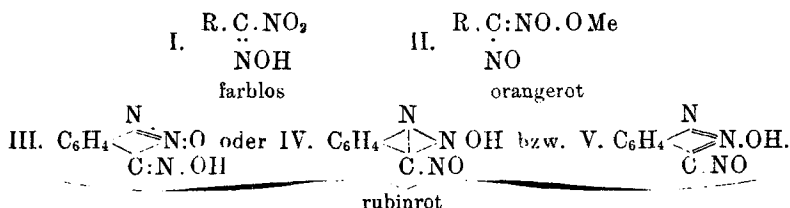
Die früher (B. 35, 3886 [1902]; 36, 703, 704, 707 [1903]) erwähnte Selbstzersetzung der Nitronsäuren läßt sich, soweit es die Bildung von Pseudonitrolen betrifft, in folgender Weise darstellen:



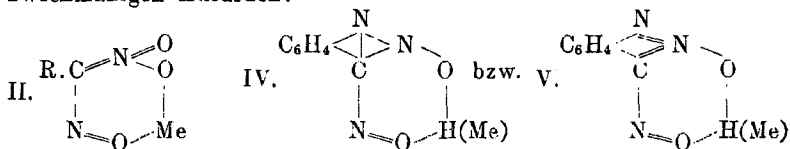
(vergl. Steinkopf und Jürgens, J. pr. [2] 84, 688 [1911]; s. a. Bamberger, ibid. 101, 330, 331 [1921]),



Nitronsäuren — die Nitrolsäuren — farblos sind und die rote Farbe nur in den Salzen zur Erscheinung kommt, sind sowohl Nitroso-oxy-indazol als auch seine Salze tief rot:



Es ist möglich oder sogar wahrscheinlich, daß Nitroso-oxy-indazol und seine Salze strukturell gleichartig, nämlich beide C-Nitrosoverbindungen sind (IV. bzw. V.). Ein Oxim (III.) dürfte schwerlich rubinrot sein. Daß II. und IV. bzw. V. nicht blau oder grün, sondern rot sind, findet in den »Konjugationsformeln«¹⁾ von Hantzsch²⁾ einen zweckmäßigen Ausdruck:



Obwohl das Verhalten des Oxy-indazols gegen Eisenchlorid und salpetrige Säure³⁾ an dasjenige aliphatischer Nitronsäuren (*aci* Nitroparaffine) erinnert, ist die Annahme seiner Aufschließbarkeit zu *o*-Aminophenyl methylennitronsäure (s. oben) durchaus nicht notwendig; es könnte auch als solches mit salpetriger Säure das Nitrosierungsprodukt IV. oder V. und, vermöge der dem Azolring angehörenden N.OH-Gruppe, mit Ferrisalzen⁴⁾ violettbraune Färbung und Fällung geben.

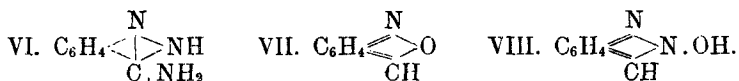
¹⁾ Von den von Bamberger und Baudisch, B. 42, 3577 [1909], für Nitroso-phenylhydroxylamin-Eisen vorgeschlagenen Konjugationsformeln scheint mir die l. c. zuletzt angeführte die empfehlenswerteste zu sein.

²⁾ B. 45, 85 [1912]; vergl. auch J. Lifschitz, Ph. Ch. 87, 562 [1914]; B. 50, 1719 [1917]; Helv. chim. acta 2, 133 [1919].

³⁾ Diese bewirkt beim Oxy-indazol die Rötung direkt; man braucht also die Lösung nicht erst zu alkalisieren und dann anzusäuern (Unterschied von Nitroparaffinen).

⁴⁾ B. 35, 1893 [1902]. Das Methyl-oxy-oxo-phenylen-miazin von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg (B. 35, 4383 [1902]) wird durch Ferrichlorid ähnlich gefärbt wie das Nitroso-oxy-indazol und — wie bei diesem — geht auch nach gütiger Privatmitteilung von Hrn. Anschütz die Eisenfärbung beim Schütteln mit Äther in diesen (mit bräunlich gelbem Ton) über.

V. weist die den Nitronsäuren eigene Atomgruppe >C:N.OH auf; nur ist :O durch :N ersetzt; das Gleiche gilt selbstredend für die Lifschitzsche Formel des Oxy-indazols selbst. Darin sehe ich einen Vorzug, der dem früher¹⁾ benutzten Symbol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{>N.OH}$ ebenso wenig zukommt, wie etwa dem (der Anthranilformel VII.²⁾ nachgebildeten) Symbol VIII.



Beschreibung der Versuche.

Etwa 0.05—0.06 g fein zerriebenes Nitroso-*N*-oxy-indazol — in Eisessig gelöst, teils suspendiert — werden mit einem Überschuß von zerschnittenem Blattzinn auf der Maschine geschüttelt, bis die rote Farbe zu schwachem, bei weiterem Schütteln sich nicht mehr änderndem Gelb verblaßt ist (1 Stde., vielleicht genügt weniger Zeit). Die trübe Lösung wird von schwarzen Zinnrückständen abgossen und nach dem Auswaschen mit Wasser auf einem Uhrglas freiwilliger Verdunstung überlassen. Nachdem der Rückstand mit salzsäure-haltigem Wasser, das ihn leicht löst, aufgenommen ist, wird er mit Schwefelwasserstoff entzinnt, auf dem Dampfbad eingeeengt, mit Ammoniak alkalisiert, oftmals ausgeäthert und das vom Äther größtentheils durch Destillation befreite Extrakt mit Gasolin versetzt: Fällung weißer, glänzender Blättchen, welche im gleichen Bad wie 3-Amino-indazol³⁾ und wie die Mischung beider scharf bei 153—154° schmelzen. Ihre wäßrige, mit Ätzlauge versetzte Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft in kürzester Zeit tief himbeerrot⁴⁾. Zum Überfluß wurde noch der Träger dieser Farbe, das Azoin-dazol, isoliert, indem man die alkalische Lösung mit wenig Ferricyankalium versetzte. Der sofort in roten Flocken ausfallende, auf einem Mikrofilter gesammelte Azokörper löste sich leicht in verd. Salzsäure mit tieferer Farbe. Auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure krystallisierte das charakteristische, aus dunkelbordeauxroten, grün schimmernden Nadelchen bestehende, in salpetersäure-haltigem Wasser schwer lösliche Nitrat so reichlich aus, daß das Filtrat fast farblos abließ. Sämtliche Versuche wurden mit einem Sammlungspräparat⁵⁾ vergleichshalber ausgeführt und ergaben völlige Identität.

¹⁾ B. 35, 1887 [1902]. ²⁾ B. 42, 1664 [1909].

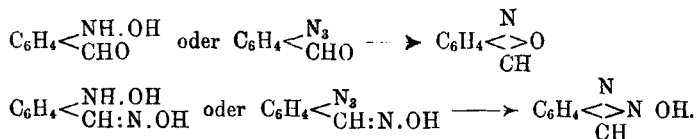
³⁾ Bamberger, A. 305, 346 [1899]. ⁴⁾ l. c. S. 347.

⁵⁾ Bamberger und Wildi, B. 39, 4279 [1906].

An einer Probe von wenigen Milligramm Nitroso-oxy-indazol überzeugte ich mich, daß es auch bei (allmählichem und schwachem) Erwärmen mit Zinkstaub und sehr verd. Salzsäure zu Amino-indazol reduziert wird: einige Minuten mit Luft geschüttelt, färbte sich das mit Ätzlauge alkaliisierte Filtrat schwach, aber deutlich himbeerrot — gerade wie eine entsprechend verd. Lösung von notorischem Amino-indazol.

o-Hydroxylamino-benzaldoxim und *N*-Oxy-indazol.

Bei der funktionellen Ähnlichkeit zwischen Aryl-hydroxylaminen und Arylaziden¹⁾ wäre zu erwarten, daß sich — entsprechend der Umwandlung von *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd oder Azido-benzaldehyd in Anthranil²⁾ — auch Hydroxylamino-benzaldoxim³⁾, gerade wie Azido-benzaldoxim⁴⁾, in *N*-Oxy-indazol (das Oxim des Anthranils⁵⁾) überführen läßt:



Frühere, in einer Fußnote kurz erwähnte, freilich nur flüchtige und vorzeitig abgebrochene Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf *o*-Hydroxylamino-benzaldoxim⁶⁾ haben kein bestimmtes Resultat ergeben.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali⁶⁾ auf das Oxim (bei Zimmertemperatur) ließ sich die Bildung von Oxy-indazol nicht nachweisen. Ich betone indes ausdrücklich den lediglich orientierenden Charakter aller dieser unabgeschlossenen Versuche. Sicher ist nur, daß ätzalkalische Lösungen von Hydroxylamino-benzaldoxim⁷⁾ und *N*-Oxy-indazol verschiedenes Verhalten zeigen.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule.

¹⁾ A. 424, 233–296 [1921]. ²⁾ B. 36, 3645 [1903]; 51, 613 [1918].

³⁾ B. 34, 4026 [1901]; 36, 3656 [1903]. ⁴⁾ l. c. 35, 1887 [1902].

⁵⁾ B. 51, 619 [1918]. ⁶⁾ l. c. 33, 274 [1900].

⁷⁾ Die l. c. 36, 3656 [1903]; 39, 4259 [1906] mitgeteilte Methode zu seiner Darstellung versagte plötzlich, als der jahrelang benutzte Zinkstaub durch eine andere Sorte ersetzt wurde. Ich habe schon in meiner ersten, ausführlichen Abhandlung über Phenyl-hydroxylamin (B. 27, 1548, Note 2 [1894]) auf die »Launen« des Zinkstaubs hingewiesen und empfehle die Darstellung von Aryl-hydroxylaminen aus den entsprechenden Nitroverbindungen mit Zink und Chlorammonium nur dann, wenn man sich an einer probeweis ausgeführten Reduktion von Nitro-benzol von der Brauchbarkeit des Zinkstaubs überzeugt hat. Andernfalls dürfte das freilich kostspieligere und mühsamere Verfahren von Willstätter und Knbli (B. 41, 1936 [1908]) zu empfehlen sein, das ich nicht aus eigener Erfahrung kenne.