

CCA-768

542.911.7:547.779

*Originaler wissenschaftlicher Beitrag*

## Katalytische Hydrierung von Stickstoffhaltigen Heterocyclen. II. Hydrierung von Indazolen\*

*I. Butula\*\**

*Forschungslaboratorium der Fa. Rhein-Chemie Rheinau GmbH, Mannheim,  
B. R. Deutschland*

Eingegangen am 23. October 1972

Indazol und seine Derivate (IIa und IIb) wurden an Palladium-, Rhodium- und Platin-Katalysatoren zu den 4,5,6,7-Tetrahydro-indazolen (Ia und Ib) hydriert. Obwohl einige Indazole auch in neutralen Medium hydriert werden können ist die Hydrierung Zahlreicher Indazole in Ggw. von starken Säuren immer erfolgreich. Unter diesen Bedingungen wird wegen der bevorzugten Hydrierung am Benzolkern des Indazols eine selektive Hydrierung substituierten Indazole durchführbar.

In der Literatur sind zahlreiche Indazol-Derivate und ihre Herstellungsmethoden beschrieben<sup>1</sup>. Weniger bekannt sind die entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindazole. Abgesehen von einigen Ausnahmen werden die Tetrahydroverbindungen in der Regel durch Totalsynthese aus substituierten Cyclohexanonen und Hydrazinderivaten hergestellt<sup>2</sup>. Dass die Herstellung von Tetrahydroindazolen durch Hydrieren der in vielen Fällen leicht zugänglichen Indazole nicht betrieben wurde, liegt an den Schwierigkeiten, die die Indazole bei der Hydrierung verursachen.

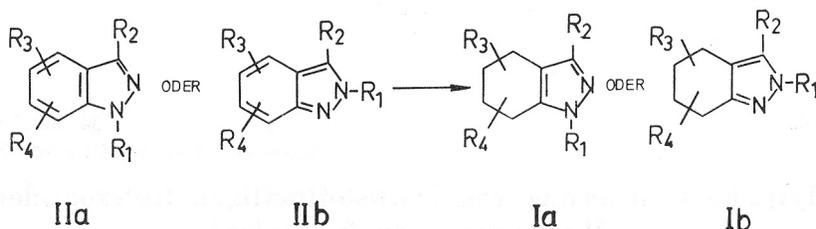
Fries, Fabel und Eckardt<sup>3</sup> berichteten über grosse Schwierigkeiten des Hydrierens, die sie durch Hemmung des angewendeten Katalysators durch das Indazol erklärten:

An Palladium in Eisessig konnten diese Autoren das Indazol nicht hydrieren, erst bei Verwendung von hohen Platinmengen (2 g Platin auf 1,2 g Indazol) war die Hydrierung in 10 Tagen beendet. Etwas besser verlief die Hydrierung von 1-Methyl-indazol (1 Teil Platin auf 1 Teil 1-Methyl-indazol in 40 Stunden) und wesentlich leichter von 2-Methyl-indazol (0,27 Teile Platin auf 1 Teil 2-Methyl-indazol in 12 Stunden).

Es zeigte sich nun, dass bei Anwendung der Hydrierungsbedingungen, die beim Hydrieren von Benzimidazolen<sup>4</sup> zum Erfolg führten, auch das Indazol und seine Derivate (IIa und IIb), an Palladium-, Rhodium- und Platin-Katalysatoren zu den 4,5,6,7-Tetrahydro-indazolen (Ia und Ib) hydriert werden können<sup>5</sup>.

\* Ein Teil der zu Patent<sup>5</sup> angemeldeten Arbeit.

\*\* Neue Anschrift: PLIVA, Chemische und Pharmazeutische Fabrik, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien.



Wie bei der Hydrierung von Benzimidazolen ist die Hydrierung immer erfolgreich, wenn die zu hydrierende Verbindung in Form ihres Salzes verwendet wird, oder aber, wenn zu dem Lösungsmittel, in dem die Indazole gelöst oder suspendiert sind, starke Säuren in einer der eingesetzter Base mindestens Äquivalenten Menge zugesetzt werden.

Verwendet man keine Säuren, oder nur einem Unterschuss davon, so kommt es, ausser bei einigen leichter hydrierbaren *N*-substituierten Indazolen, (die langsam auch in neutralen Lösungsmitteln hydriert werden), entweder zu keiner Hydrierung oder es findet nur eine unvollkommene Sättigung statt (Tabelle I).

TABELLE I

Hydrierung von 1,2 g Indazol in 30 ml Wasser mit 2,0 g Pd/BaSO<sub>4</sub> (5% Pd) bei 60 °C und 1 kg/cm<sup>2</sup>

Versuch Nr.	Äquivalent HCl	Hydrierungszeit (in Std.) bis zur Aufnahme von 50% (100%) der berechneten Wasserstoffmenge
1	0,0	keine Hydrierung
2	0,6	nach 30 Stunden wurden immer noch 65% Indazol zurückgewonnen
3	1,0	3,1 (7,0)
4	2,0	2,4 (5,3)

Im Wasser findet keine Hydrierung statt. Unter Zugabe von 0,6 Moläquivalent HCl wird das Indazol unvollständig hydriert. Die bei Zugabe von 1 Moläquivalent HCl schnell und vollständig ausführbare Hydrierung (Versuch 3), wird mit einem Überschuss von HCl wesentlich beschleunigt (Versuch 4).

In der Tabelle II sind die Ergebnisse der Hydrierung von Indazol mit verschiedenen an Kohle als Träger aufgetragenen Platinmetall-Katalysatoren, unter verschiedenen Bedingungen, angegeben.

Daraus ergibt sich, dass Indazol an Palladium/Kohle schon in Essigsäure hydriert wird. Im Gegensatz zu Angaben von Fries *et al.*<sup>3</sup> konnten wir mit ähnlichen Ergebnissen auch mit Palladium auf Bariumsulfat und anderen Träger hydrieren. Allerdings ist die Hydrierung um etwa 8 bis 10 mal schneller, wenn zur Hydrierlösung starke Säuren zugegeben werden (vergl. Tab. II, Versuch 5 bis 8). Wenn Platin das Indazol in Eisessig sogar unter Druck nicht vollständig zu hydrieren vermag, genügt eine Zugabe von nur 1 Moläquiv. HCl um die Hydrierung schon bei Normaldruck in 11 Std. zu beenden (Versuch 10 und 3).

TABELLE II

Hydrierung von 10 mMol Indazol in 30 ml Lösungsmittel bei Normaldruck bzw. von 50 mMol Indazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü an verschiedenen 5%-igen Kohle-Trägerkatalysatoren\*

Versuch Nr.	Indazol gr.	Katalysator-metall gr.	Lösungs-mittel	Temp. 0 °C	Druck atü	Hydrierungsdauer (Std.)	
						1/2	Ende
1	1,2	Pd (0,1)	Wasser	60	1	keine Hydrierung	
2	1,2	Pd (0,1)	Wasser + + 0,36 gr HCl	60	1	3,0	7,0
3	1,2	Pt (0,1)	„	60	1	5,0	11,0
4	1,2	Rh (0,1)	„	60	1	5,0	11,0
5	1,2	Pd (0,1)	AcOH (99,9 <sup>0</sup> %)	60	1	4,0	9,5
6	1,2	Pd (0,1)	AcOH (2 M)	60	1	4,0	9,5
7	1,2	Pd (0,1)	AcOH (50 <sup>0</sup> %) + + 0,5 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	1	0,5	1,2
8	1,2	Pd (0,1)	AcOH (99,9 <sup>0</sup> %) + + 1,1 g HClO <sub>4</sub>	60	1	0,4	1,0
9	5,9	Pd (0,025)	AcOH (99,9 <sup>0</sup> %)	120	60	0,4	0,9
10	5,9	Pt (0,025)	„	120	60	Nach dem 30% H <sub>2</sub> auf- genommen wurden, kamm die H <sub>2</sub> -Auf- nahme zum Stillstand	
11	5,9	Rh ((0,025)	„	120	60	0,3	0,6

\* Die Resultate beziehen sich auf die im exp. Teil beschriebenen Katalysatoren. Gleichartige Katalysatoren verschiedener Herkunft lieferten oft stark abweichende Werte.

Die am schwersten hydrierbaren, in N-Stellung nicht substuierten Indazole, wie Indazol selbst, 3-Carboxy-indazol, sowie im Benzolkern des Indazols substituierte Indazole, wie z. B. 5-Methyl-indazol und 5,7-Dimethylindazol, werden in Eisessig als Lösungsmittel sehr langsam oder nur, und dann auch schnell, in Gegenwart von starken Säuren (Tabelle III) hydriert. Hier zeigt sich sehr deutlich, dass das sonst für träge Hydrierungen verwendetes Lösungsmittel, Eisessig, nicht ausreicht, um die Hydrierung mit Erfolg zu Ende zu führen. Erst nach Zugabe von starken Säuren verläuft die Hydrierung schnell und in guten Ausbeuten (Tab. III).

TABELLE III

Hydrierung von 10 mMol (1,46 g) 5,7-Dimethyl-indazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü und 120 °C

Versuch Nr.	0,5 g Katalysator (5% Metall)	Lösungs-mittel	Hydrierungszeit (Std.)	
			1/2	Ende
1	Pd/BaSO <sub>4</sub>	Eisessig	keine Hydrierung	
2	Pd/BaSO <sub>4</sub>	Eisessig + + 1,1 g HClO <sub>4</sub>	0,25	0,5
3	Rh/Kohle	„	0,1	0,25

Die Aktivität der Platinmetalle fällt bei der Hydrierung bei Normaldruck in Richtung Pd > Rh > Pt, bei höherem Druck und Temperatur in Richtung Rh > Pd > Pt ab.

Leichter werden, im Einklang mit der Arbeit von Fries *et al.*<sup>3</sup>, die in N-Stellung substituierten Indazole hydriert. Hier gelingt die Hydrierung auch manchmal in neutralen Lösungsmitteln wie Alkohol, Dioxan, Tetrahydrofuran usw. Es zeigt sich jedoch, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit auf mehr als das Fünfzehnfache ansteigt, wenn zur Hydrierlösung, starke Säure zugesetzt werden (Tabelle IV).

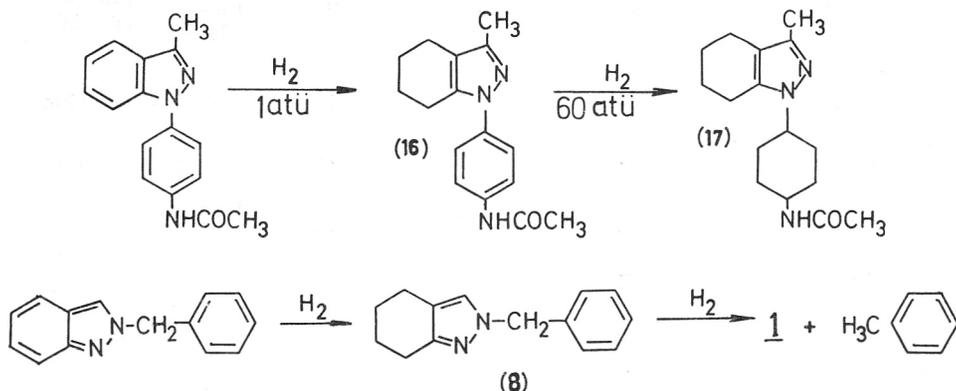
TABELLE IV

Hydrierung von 10 mMol (1,46 g) 2-Aethyl-indazol in 30 ml Lösungsmittel mit 1 g Pd/TiO<sub>2</sub> (5%Pd) bei Normaldruck und 60 °C.

Versuch Nr.	Lösungs-mittel	Hydrierungszeit (Std.)	
		1/2	Ende
1	Aethanol	11,0	27,0
2	Eisessig	3,1	6,5
3	Eisessig + 1,1 g HClO <sub>4</sub>	0,23	0,5

Eventuell vorhandene aromatische Reste werden bei Normaldruckhydrierungen nicht oder nur mit Verzögerung angegriffen. Bei höheren Reaktionstemperaturen und Reaktionsdrücken lassen sich im allgemeinen, bei Abbrechen der Hydrierung nach der Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff, auch die 4,5,6,7-Tetrahydroindazol-Derivate herstellen. Bei weiter geführtem Hydrieren, besonders unter Verwendung von Rhodium- oder Platin als Katalysator, werden auch die anderen aromatischen Reste hydriert. So wird 1-(4-Acetamino-phenyl)-3-methyl-indazol and Pd/TiO<sub>2</sub> bei Normaldruck und 80 °C in 45%iger Ausbeute zu 1-(4-Acetamino-phenyl)-3-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (**16**) hydriert. Bei 60 atü und 120 °C erhält man neben wenig **16**, 67% eines Gemisches von cis- und trans-1-(4-Acetamino-cyclohexyl)-3-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (**17**). Beim Hydrieren von 2-Benzyl-indazol unter Normaldruck

wird zuerst das Indazol-Kern hydriert, bei weiterer Hydrierung, besonders unter Druck wird auch der Benzyl-Rest hydrogenolytisch gespalten.



#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden im Berl-Block bestimmt. Die Konstitution der hergestellten Tetrahydro-indazole wurde durch Analyse (C H N Werte entsprachen der berechneten innerhalb einer Fehlerbreite von  $\pm 0,3\%$ ), Dünnschichtchromatographie, IR- und, falls erforderlich, NMR-Spektroskopie sichergestellt.

Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel (0,2—0,5 nm) der Fa. Merck, die 5-prozentigen Palladium-Katalysatoren wurden nach Kuhn und Butula<sup>6</sup> hergestellt, die Platin- und Rhodiumkatalysatoren wurden von der Fa. Kali-Chemie Engelhard Katalysatoren GmbH, Hannover bezogen.

10 bis 20 mMol Ausgangsverbindung wurden bei Normaldruck in 20 bis 40 ml Lösungsmittel, bei höheren Drucken 20 bis 100 mMol Substanz in 50 bis 100 ml Lösungsmittel, mit 1 bis 2 g 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Palladium- bzw. Rhodium-Träger-Katalysator hydriert. Die Mineralsäure wurde in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-igem Überschuss in Bezug auf die dem Indazol äquivalente Menge zugesetzt. Nur bei Verwendung 1 M Mineralsäure (in der Tab. V angegeben), wurde mit grösserem Überschuss gearbeitet.

Die angewendete Hydrierungstechnik und die Aufarbeitungsmethoden A—D wurden in unseren früheren Arbeiten über das Hydrieren von Benzimidazolen<sup>4</sup> beschrieben. Hydrierungsbedingungen und Resultate sind in der Tabelle V angegeben, nur einige kompliziertere Beispiele werden im Einzelnen beschrieben.

Die schon bekannten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben<sup>1</sup> hergestellt, die Herstellung neuer Verbindungen weiter unten beschrieben. Für die schon bekannten Tetrahydro-indazole sind die Literaturangaben in der Tabelle V gegeben.

#### Herstellung von Ausgangsverbindungen

1-(4-Acetamino-phenyl)-3-methyl-indazol, wurde durch kurzes Erhitzen von 1-(4-Amino-phenyl)-3-methyl-indazol<sup>7</sup> in Acetanhydrid und anschliessendes Umkristallisieren aus Methanol/Äther gewonnen. Schmp. 141—142 °C.

1-(4-Acetamino-phenyl)-3,7-dimethyl-indazol, wurde analog der oberen Verbindung aus 1-(4-Amino-phenyl)-3,7-dimethyl-indazol<sup>7</sup> hergestellt. Schmp. 153—155 °C.

#### Hydrierungen

Hydrierung von 1-(4-Acetamino-phenyl)-3-methyl-indazol. — a) 0,5 g Substanz wurden an 1 g Pd/BaSO<sub>4</sub> (5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ig) in 20 ml Eisessig + 10 ml 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60 °C und 1 atü bis zur Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff hydriert. Der Katalysator wurde

TABELLE V

Die Hydrierung von Indazolen II

Ausgangsverbindungs (IIa, IIb)				Hydrierung	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Methode	Kat. (°C)
H	H	H	H	A	RH
1-Methyl-	H	H	H	B	PC
2-Methyl-	H	H	H	B	PC
1-Aethyl-	H	H	H	B	P
2-Aethyl-	H	H	H	B	P
1-Hexadecyl-	H	H	H	B	RH
1-Benzyl-	H	H	H	B	PC
2-Benzyl-	H	H	H	B	PC
H	Methyl	H	H	A	PC
H	Carboxy	H	H	D	PC
H	Methoxy-carbonyl	H	H	A	R
H	H	6-Methyl	H	A	R
H	H	7-Methyl	H	B	R
H	H	4-Methyl	6-Methyl	A	R
H	H	5-Methyl	7-Methyl	B	I
1-/4-Acetaminophenyl	Methyl	H	H	A	I
1-/4-Acetaminophenyl	Methyl	H	H	A	R
1-/4-Acetaminophenyl	Methyl	6-Methyl	H	A	R

\* Zur Trennung der nicht zugeordneten Isomeren siehe im Text weiter unten

zu entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydro-indazolen Ia bzw. Ib

bedingungen		E n d p r o d u k t (Ia, Ib)			
Lösungs- mittel	Temp. °C Druck kg/cm <sup>2</sup>	Verbindung	Nr.	Aus- beu- te	Schmp. °C
AcOH	$\frac{120}{60}$	4.5.6.7-Tetrahydro- indazol <sup>8</sup>	1	90	82
H <sub>2</sub> O + HCl	$\frac{20}{1}$	1-Methyl-4,5,6,7-tetra- hydroindazol <sup>9</sup>	2	94	flüssig
H <sub>2</sub> O + HCl	$\frac{20}{1}$	2-Methyl-4,5,6,7-tetra- hydroindazol <sup>9</sup>	3	96	flüssig
H <sub>2</sub> O + HCl	$\frac{80}{1}$	1-Aethyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>10</sup>	4	95	flüssig
H <sub>2</sub> O + HCl	$\frac{80}{1}$	2-Aethyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>10</sup>	5	96	flüssig
AcOH + HCl	$\frac{120}{60}$	1-Hexadecyl-4.5.6.7- tetrahydroindazol	6	90	Sdp. ~ 180/5 mm flüssig
AcOH + HCl	$\frac{120}{60}$	1-Benzyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>10</sup>	7	72	flüssig
AcOH + HCl	$\frac{60}{1}$	2-Benzyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>10</sup>	8	70	flüssig
H <sub>2</sub> O + HCl	$\frac{60}{1}$	3-Methyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>11</sup>	9	80	73
AcOH + + HClO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	3-Carboxy-4.5.6.7- tetrahydroindazol <sup>12</sup>	10	75	256
AcOH	$\frac{120}{60}$	3-Methoxycarbonyl- 4.5.6.7-tetrahydro- indazol	11	90	136
H <sub>2</sub> O + HClO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	6-Methyl-4,5,6,7-tetra- hydroindazol <sup>13</sup>	12	14	99
H <sub>2</sub> O + HClO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	7-Methyl-4.5.6.7-tetra- hydroindazol <sup>10</sup>	13	78	flüssig
AcOH + + HClO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	4.6-Dimethyl-4.5.6.7- tetrahydroindazol <sup>14</sup>	14	85	77
AcOH + + HClO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	5.7-Dimethyl-4.5.6.7- tetrahydroindazol	15	93	flüssig Sdp. ~ 110/ /0,1 mm
AcOH 60%ig + + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	1-(4-Acetamino- phenyl)-3-methyl- 4.5.6.7-tetrahydro- indazol	16	45	161
AcOH	$\frac{120}{60}$	<i>cis</i> - und <i>trans</i> -1-(4- Acetamino-cyclo- hexyl)-3-methyl-4.5. 6.7-tetrahydroindazol	17a 17b	60 und 28	193* und 207
AcOH + + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\frac{120}{60}$	<i>cis</i> - und <i>trans</i> -1-(4- Acetamino-cyclo- hexyl)-3,6-dimethyl- 4.5.6.7-tetrahydro- indazol	18a 18b	60 und 35	164* und 185

abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und nach Zugabe von Wasser mit verd. NaOH alkaliert und das ausgeschiedene Produkt abgenutscht. Nach 3 maligen Umkrystallisieren aus Benzol/benzin erhielt man 230 mg (45%) 1-(4-Acetaminophenyl)-3-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (**16**) mit Schmp. vom 159—161 °C.

b) 1,3 g (ca. 5 mMol) Ausgangsverb. wurden an 1 g Pd/BaSO<sub>4</sub> (5%-ig) in 30 ml Eisessig bei 120 °C und 60 atü innerhalb 3 Stdn. hydriert. Das Rohprodukt wurde auf einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Mit Chloroform + 5% Methanol eluiert man 0,59 g (45%) *cis* (*trans*)-1-(4-Acetamino-cyclohexyl)-3-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (**17a**) mit Schmp. vom 191—193 °C, dann 0,26 g (20%) **16** und zum Schluss 0,29 g (22%) des zweiten Decahydroisomers **17b** mit Schmp. vom 205—207 °C. Eine *cis/trans* Zuordnung der isolierten Produkte **17a** und **17b** wurde nicht vorgenommen. An Rh/Kohle wird wesentlich schneller und vollkommener hydriert. Man erhielt ausschliesslich die beiden Isomere **17a** und **17b** (siehe Tabelle V).

*Hydrierung von 1-(4-Acetamino-phenyl)-3,7-dimethyl-indazol.* — 2,9 g Substanz wurden an Rh/Kohle durchhydriert (siehe Tabelle V). Nach der chromatographischer Trennung wie im oberen Beispiel, erhielt man Isomer **18a** mit Schmp. 162—164° (60%) und Isomer **18b** mit Schmp. 183—185 °C (35%) des *cis(trans)*-1-(4-Acetamino-cyclohexyl)-3,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindazols.

*Hydrierung von 2-Benzyl-indazol.* — 2,1 g (10 mMol) wurden an 1 g Pd/BaSO<sub>4</sub> (5%-ig) in 30 ml Eisessig bei 60 °C und 1 atü bis zur einer H<sub>2</sub>-Aufnahme von 2,1 Moläquiv. (ca. 4 Stdn) hydriert. Das Rohprodukt wurde auf einer Kieselgelsäule mittels Chloroform chromatographiert. Zuerst eluiert man 1,48 g (70%) 2-Benzyl-4,5,6,7-tetrahydroindazol (**8**) und dann 0,3 g des durch Hydrogenolyse entstandenes 4,5,6,7-Tetrahydro-indazols (**1**).

Wenn die Hydrierung von 2-Benzyl-indazol nach 4 Stdn. nicht abgebrochen wurde, wurden nach 7 Stdn. insgesamt 3 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen und die Benzyl-Gruppe wurde vollkommen abhydriert. Man erhielt **1** in 90%-iger Ausbeute.

*Hydrierung von 1-Benzyl-indazol.* — 2,1 g Substanz wurden an 1 g Katalysator 1,2 Stdn. hydriert (Tabelle V). Das Rohprodukt wurde wie oben chromatographiert und man erhielt 70% 1-Benzyl-4,5,6,7-tetra-indazol (**7**) und 17% **1**.

Wird diese Hydrierung weitergeführt, entsteht durch Abspaltung der Benzylgruppe das 4,5,6,7-Tetrahydro-indazol (**1**) in fast quantitativer Ausbeute.

## LITERATUR

1. R. H. Wiley, *Pyrazole, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and condensed Rings in the Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 22 (1967) 289.
2. *ibid.* S 362
3. K. Fries, K. Fabel und H. Eckardt, *Liebigs Ann. Chem.* **550** (1942) 31
4. I. Butula, *Croat. Chem. Acta* **45** (1973) 297.
5. I. Butula (für Rhein-Chemie Rheinau GmbH) *Deutsche Offen.* 1,948.793 mit Unionspriorität vom 26. 9. 1969; *C. A.* **75** (1971) P 5902 d
6. R. Kuhn und I. Butula, *Liebigs Ann. Chem.* **718** (1968) 50
7. E. B. Dennler und A. R. Frasca, *Tetrahedron* **22** (1966) 3131
8. C. Ainsworth, *Org. Syntheses, Col. vol. IV* (1963) 536
9. K. v. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke und B. Ottens, *Liebigs Ann. Chem.* **469** (1929) 68
10. K. von Auwers, W. Buschmann und R. Heidenreich, *Liebigs Ann. Chem.* **435** (1924) 277
11. I. I. Grandberg, A. N. Kost und L. S. Yaguzhinski, *Zhur. Obshch. Khim.* **29** (1959) 2537; *C. A.* **54** (1960) 11000 c
12. K. v. Auwers und P. Heimke, *Liebigs Ann. Chem.* **453** (1927) 211
13. O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **329** (1903) 120.
14. K. v. Auwers, L. Frhr. v. Sass und W. Wittekindt, *Liebigs Ann. Chem.* **444** (1925) 208

**IZVOD****Katalitičko hidriranje dušikovih heterocikla. II. Hidriranje indazola***I. Butula*

Hidriranjem indazola IIa i IIb na katalizatorima paladija, platine i rodija, pod uvjetima za hidriranje benzimidazola, dobiveni su 4,5,6,7-tetrahidroindazoli Ia i Ib. I ovdje se je pokazalo da se hidriranje najuspješnije provodi u prisustvu jakih mineralnih kiselina.

ISTRAŽIVAČKI LABORATORIJ  
TVORNICA RHEIN-CHEMIE RHEINAU  
MANNHEIM, SR NJEMAČKA

Primljeno 23. listopada 1972.