bindung und schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 135°.

0,1060 g gaben 0,0750 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	38,60	38,23

Das aus dem Jodmethylat mit Natronlauge, sowie aus dem Chlormethylat des p-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazols durch Ammoniak erhaltene *p-Tolyliminopyrin*, $C_{12}H_{15}N_3$, wurde auch hier durch seine Derivate charakterisiert. Das *Pikrat*, $C_{12}H_{15}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH$, bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 177°, die *Benzolsulfoverbindung*, $C_{12}H_{14}N_2 \cdot NSO_2C_6H_5$, weiße Krystalle vom Schmelzp. 203°, das *Carbonat* zersetzt sich bei 126°.

Auch das *p-Tolylmethyl-4-azobenzoliminopyrin*, $C_{12}H_{14}N_3 \cdot N=NC_6H_5$, wurde analog der o-Verbindung dargestellt.

0,1935 g gaben 38,5 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	22,95	23,06

Es bildet gelbbraune Blättchen und schmilzt bei 191°.

III. Über die 5-p-Carbonsäuren des Anilopyrins und deren Ester;

von A. Michaelis und Wilhelm Titius.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um weiteres Material für die Beurteilung der Konstitution der Iminopyrine und damit der Pyrine überhaupt zu liefern. Nach der Ansicht von Roser und Stolz¹⁾ hat das Iminopyrin die Konstitution

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3281 (1903).

entsprechend der Konstitution des Antipyrins nach Knorr. Nach der von dem einen¹⁾ von uns ausgesprochenen Ansicht ist das Iminopyrin dagegen das Anhydrid einer Ammoniumbase:

Wir haben nun durch Kondensation von p-Amidobenzoessäuremethylester den Methylester der Anilopyrin-5-carbonsäure dargestellt und diesen durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift. Durch Übersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium erhielten wir so das schwerlösliche jodwasserstoffsäure Salz der gebildeten Anilopyrin-5-carbonsäure, welchem die Formel

zukommt. Das Salz ist ein sehr gut charakterisierter, gut krystallisierter Körper, der in Lösung stark sauer reagiert. Aus diesem Salz ließ sich durch Silberoxyd oder Alkali und Kohlensäure, wie im experimentellen Teil näher angegeben ist, leicht die entsprechende Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ erhalten, die aus Wasser mit 5 H_2O krystallisiert und eine sehr beständige, ebenfalls gut charakterisierte Verbindung ist.

Nach der Auffassung von Roser-Stolz müßte diese Verbindung die Konstitution

¹⁾ Diese Annalen 339, 117 (1905).

besitzen. Sie müßte dann eine Säure sein und wenigstens in konz. Lösung noch sauer reagieren und faßbare Salze bilden, wie es z. B. bei den Piperidincarbonsäuren der Fall ist. Sowohl die Nipecotinsäure,

als auch die Isonipecotinsäure,

reagieren nach Ladenburg¹⁾ sauer und erstere bildet auch ein Natronsalz, während von der α -Pipecolinsäure, bei der die NH-Gruppe der Carboxylgruppe benachbart ist, nach Willstätter²⁾ ein Kupfersalz $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ bekannt ist. Auch das der vorliegenden Säure noch ähnlichere Arecaidin³⁾, die Methyltetrahydronicotinsäure,

reagiert in konz. Lösung schwach sauer. Ebenso ist die p-Dimethylaminobenzoessäure $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ noch eine Säure, die ein in gelben Blättchen krystallisierendes Calciumsalz⁴⁾ bildet, während, wenn der Stickstoff durch Addition von Jodmethyl fünfwertig wird, durch Alkali sofort ein inneres Salz

entsteht.⁵⁾

Nach der Auffassung des einen von uns würde dagegen die Anilopyrincarbonsäure das innere Anhydrid der Ammoniumbase

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2768 (1892).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3168 (1901).

³⁾ Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. org. Chem. **6**, 38.

⁴⁾ E. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 341 (1889).

⁵⁾ Michael und Wing, Am. Chem. Journ. **7**, 195 (1885).

sein. Da aber hier die stark elektronegative Gruppe COOH vorhanden ist, so ist es wahrscheinlich, daß die Ringschließung nicht, wie bei dem Anilopyrin, zwischen

NH- und $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{OH}$, sondern zwischen der letzteren Gruppe und dem Carboxyl stattfinden wird, so daß ein Körper von folgender Konstitution entsteht:

Danach müßte sich also ein indifferenten Körper von den Eigenschaften eines Betains bilden.

In der Tat reagiert die oben angeführte Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ in konz. Lösung nicht sauer, sondern deutlich alkalisch, in verdünnter Lösung neutral und bildet keine festen Salze. Sie löst sich wohl in einem Überschuß von Natronlauge, ebenso wie die Betaine, wird aber schon durch Kohlensäure aus dieser Lösung gefällt. Mit Säuren bildet sie dagegen leicht Salze, die sauer reagieren, mit Jodmethyl den Ester eines Jodmethylenes, genau wie ein Pyrin:

Es ist also unzweifelhaft ein Körper von der angegebenen Konstitution gebildet worden.

Wir fragen nun: Wenn eine Carboxylgruppe, die in Parastellung zum Stickstoffatom steht, das mit dem

5-Kohlenstoffatom verbunden ist, also von dem Hydroxyl in 2-Stellung weit entfernt ist, so leicht ein inneres Salz bildet, wird dies nicht auch bei einem durch seine Stellung sauren Hydroxyl oder Hydrosulfyl der Fall sein, wenn diese dem basischen Hydroxyl in 2-Stellung direkt gegenüberstehen? Allerdings wird das Methyllummoniumhydroxyd z. B. in

wie Knorr¹⁾ hervorhebt, durch Phenol oder durch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon nicht neutralisiert, aber das ist bei allen Basen, auch bei Natronlauge der Fall; die entstehenden Salze werden durch Wasser stets teilweise hydrolysiert, so daß immer eine alkalische Reaktion eintritt. Das hindert jedoch nicht, daß bei einer Ringbildung zwischen dem 2-Stickstoffatom und dem 5-Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ein neutraler Körper entsteht, indem hier das Bestreben zur Schließung eines fünfgliedrigen Ringes

mitwirkt und eine Hydrolyse durch Wasser verhindert.

Auch bei der Bildung des Iminopyrins nach der Auffassung von Michaelis muß das Bestreben nach Ring-

schluß die Gruppe NH mit dem Rest $\text{CH}_3\overset{\text{V}}{\text{N}}\text{—}$ vereinigen, da die Amidogruppe in 2-Stellung keine sauren Eigenschaften zeigt, allerdings viel schwächer elektropositiv

ist, als der Atomrest $\text{CH}_3\overset{\text{V}}{\text{N}}$, so daß durch dessen basische Eigenschaften die ganze Verbindung stark alkalische Reaktion zeigt. Man kann bei den 5-Aminopyrazolen schrittweise verfolgen, wie die an dem doppelt gebundenen C-Atom in 5-Stellung befindliche NH_2 -Gruppe durch eintretende Radikale immer mehr an ihren elektropositiven

¹⁾ Diese Annalen 293, 30 (1896).

Eigenschaften einbüßt. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol ist noch eine Base, ebenso, wenn auch schon schwächer, das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon, aber das 5-p-Nitranilopyrazolon löst sich schon etwas in Natronlauge und das 5-Acetylaminopyrazol löst sich in dieser sehr leicht.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf den Anilopyrin-5-carbonsäureester entsteht das Jodmethylat

Erhitzt man diese Verbindung im luftverdünnten Raum, so spaltet sich vom 2-Stickstoffatom Jodmethyl ab und man erhält den Ester

der mit dem Anilopyrin-5-carbonsäuremethylester isomer ist. Verseift man diesen mit Alkali, so erhält man die freie Säure

isomer mit der Anilopyrincarbonsäure. Dieser Körper ist aber eine ausgesprochene Säure, die auch in verdünnter Lösung sauer reagiert und leicht Salze bildet. Es wurde das Bariumsalz dargestellt und analysiert. Während also die Carboxylgruppe mit dem stark basischen Rest des 5-wertigen Stickstoffs sich sofort zu einem inneren Salz zusammenschließt, reagiert sie mit dem an derselben Stelle befindlichen dreiwertigen Stickstoff gar nicht.

Erhitzt man das jodwasserstoffsäure Salz des Anilopyrincarbonsäureesters, so spaltet dieses ebenfalls Jodmethyl ab, indem der Ester der 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon-p-carbonsäure entsteht:

Dieser Ester löst sich in Natronlauge, wobei er zugleich verseift wird. Beim Neutralisieren der Lösung scheidet sich die freie Anilopyrazoloncarbonsäure

aus, die mit 1 Mol. H_2O krystallisiert und eine ausgesprochene Säure ist. Sie zeigt das Verhalten eines Anilopyrazolons und bildet noch eine Isonitrosoverbindung.

1. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol-p-carbonsäuremethylester, Anilopyrin-5-p-carbonsäuremethylester,

1 Molgew. Antipyrinchlorid und 3 Molgew. p-Amidobenzoessäuremethylester wurden im Ölbad in einem offenen Rundkolben 3 Stunden auf 130° erhitzt. Die Anwendung von 3 Molgew. des Esters gab eine bessere Ausbeute als die theoretisch nötige von 2 Molgew. Das Reaktionsprodukt war ein braunes Öl, das sich bis auf einen geringen Rückstand in viel heißem Wasser löste. Die heiß filtrierte Lösung wurde stark abgekühlt und mit Natriumcarbonatlösung vorsichtig neutralisiert. Hierbei schied sich Amidobenzoessäureester, der als salzsaures Salz gelöst war, als graues Pulver ab, so daß dieser quantitativ wieder gewonnen werden konnte. Das Filtrat wurde mit einem Überschuß von Alkali versetzt, wobei

der gebildete Anilopyrin-p-carbonsäureester als gelber Niederschlag ausfiel, der beim Versetzen der Flüssigkeit mit Äther eine krystallinische Struktur annahm und aus heißem Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurde.

0,2483 g gaben 0,6444 CO₂ und 0,1247 H₂O.

0,1135 g „ 12 ccm Stickgas bei 14° und 763 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,02	70,78
H	5,90	5,62
N	13,08	12,70

Der Anilopyrin-5-carbonsäuremethylester bildet schöne grüngelbe Prismen, schmilzt bei 155° und löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und warmem Benzol, schwer in Äther, nicht in Wasser. Die Lösungen fluorescieren nicht wie die des unten beschriebenen Äthylesters.

Salzsaures Salz, C₁₉H₂₀O₂N₃Cl.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in die heiße gesättigte Lösung des Esters in Alkohol Salzsäuregas ein, wobei die gelbe Farbe der Lösung verschwindet. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mit Eis und Überschichten mit Äther fällt beim Reiben der Glaswand mit einem Glasstab das salzsaure Salz als schmutzigweißes Pulver aus, das aus heißem Alkohol, dem ein Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisiert wird.

0,2176 g gaben 0,0836 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	9,90	9,65

Das Salz bildet kleine weiße Krystalle, schmilzt bei 142° und löst sich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform.

Platindoppelsalz, 2 C₁₉H₁₉N₃O₂, 2 HCl, PtCl₄. Das Salz fällt als rotgelbes amorphes Pulver aus und wird aus

heißem Alkohol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure umkrystallisiert.

0,1265 g gaben 0,0236 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	18,56	18,65

Es bildet rote Krystalle, schmilzt bei 200° und ist in Alkohol und viel heißem Wasser löslich.

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{19}H_{19}O_2N_3$, HJ. Versetzt man die Lösung des Anilopyrincarbonsäuremethylesters in verdünnter Salzsäure unter starker Abkühlung mit einer konz. Lösung von Jodkalium im Überschuß, so scheidet sich das jodwasserstoffsäure Salz als anfangs ölige, beim Reiben bald krystallinisch werdende Masse ab, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0,3144 g gaben 0,1639 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,28	28,21

Das Salz bildet feine weiße Nadeln, schmilzt bei 212° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Alkohol, sowie in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser. Auch löst es sich in warmem Chloroform.

Jodmethylat, $C_{20}H_{22}O_2N_3J$.

Erhitzt man den Anilopyrin-5-carbonsäuremethylester mit einem Überschuß von Jodmethyl und etwas Methanol 2 Stunden im Ölbad auf 110° am Rückflußkühler, so wird das Jodmethyl leicht addiert. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig heißem Alkohol gelöst, die Lösung nach dem Abkühlen mit Äther versetzt und das anfangs harzig ausgefällte Jodmethylat mit einem Glasstab gerieben, bis es zu einem Pulver zerfallen war. Es wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und enthielt dann 3 Mol. H_2O .

0,2531 g verloren bei 100–104° 0,0254 H₂O.

0,2446 g gaben 0,1104 AgJ.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	10,40	10,04
J	24,56	24,41

Das Jodmethylat bildet weiße, glänzende Blättchen und schmilzt mit Krystallwasser bei 102°, wasserfrei bei 202° unter Zersetzung.

4-Brom-anilopyrin-5-p-carbonsäureester, C₁₉H₁₃O₂N₃Br.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Esters mit so viel Brom, bis die Farbe des letzteren bestehen bleibt, und gießt die Lösung dann in Eiswasser, so entsteht ein weißer Niederschlag des bromwasserstoffsäuren Salzes obiger Verbindung. Durch Erwärmen desselben mit Natronlauge erhält man die Monobromverbindung selbst, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Trotzdem diese Operation mehrfach wiederholt wurde, enthielt der Körper immer etwas zu viel Brom, das offenbar auch sehr leicht in den Rest des Amidobenzoessäureesters eintritt.

I. 0,1745 g gaben 0,0928 AgBr.

II. 0,1438 g „ 0,0757 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Br	20,01	22,58	22,40

Der Körper bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei 170° und ist nicht in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Betain der Anilopyrin-5-p-carbonsäure, C₁₈H₁₇O₂N₃.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Anilopyrincarbonsäuremethylester durch dreistündiges Erhitzen

mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge verseift, die Lösung durch Eindampfen vom Alkohol befreit, dann mit Salzsäure übersättigt und wieder zur Trockne verdampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol ging nur das salzsaure Salz des Betains in Lösung, während das Chlorkalium zurückblieb. Das Filtrat wurde wieder vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Da aus der erhaltenen Lösung auch nach dem Kochen mit Tierkohle und Konzentrieren derselben durch Eindampfen das gelöste salzsaure Salz nicht auskrystallisierte, wurde die Flüssigkeit mit überschüssigem wäßrigem Jodkalium versetzt. Es schied sich dann das jodwasserstoffsäure Salz

als grobkörnige Fällung aus und wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Um nun aus diesem Salz die freie Säure zu erhalten, wurde die wäßrige Lösung desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd im Überschuß digeriert, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von geringen Mengen aufgenommenen Silbers befreit und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Äther versetzt, wodurch sich das Betain als krystallinische Masse ausschied, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde.

Einfacher läßt sich das Betain erhalten, indem das jodwasserstoffsäure Salz mit verdünnter Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und in die erkaltete, mit Wasser auf das doppelte Volum gebrachte Lösung längere Zeit Kohlensäure eingeleitet wurde. Das dann krystallinisch ausgeschiedene Betain enthält augenscheinlich 5 Mol. H_2O , von denen es aber sehr leicht

etwas verliert, so daß bei der Analyse die Mengen des Wassers zwischen 5 und $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O schwankten.

I.	0,2418 g	verloren bei	100°	0,0524 H_2O .
	0,2431 g	„	„	100° 0,0529 H_2O .
II.	0,3622 g	„	„	104° 0,0800 H_2O .
	0,1747 g	„	„	104° 0,0384 H_2O .

	Ber.	Gef.			
		I bei 100°		II bei 104°	
$4\frac{1}{2} H_2O$	20,9	21,67	21,76	—	—
5 H_2O	22,6	—	—	22,08	21,98
I.	0,1114 g, wasserfrei, gaben	0,2895 CO_2	und	0,0584 H_2O .	
	0,1017 g, „ „	12,2 ccm Stickgas bei 23° und			
		763 mm Druck.			

II.	0,0668 g, „ „	0,1737 CO_2	und	0,0340 H_2O .
-----	---------------	---------------	-----	-----------------

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	70,36	70,88	70,90
H	5,53	5,86	5,96
N	13,68	13,65	—

Das Betain der Anilopyrin-p-carbonsäure krystallisiert in weißen Nadeln und schmilzt wasserhaltig bei 99—100°. Die wasserfreie Verbindung ist gelb und schmilzt unscharf bei 150°. An der Luft wird sie wieder weiß, indem sie allmählich wieder Krystallwasser aufnimmt. Das Betain ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther. Auch in wäßrigen Alkalien löst es sich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Die wäßrigen und die absolut alkoholischen Lösungen reagieren verdünnt neutral, konzentriert deutlich alkalisch. Mit Basen bildet die Verbindung trotz vieler Versuche keine festen Salze, dagegen leicht mit Säuren.

Das *salzsaure Salz*, $C_{18}H_{17}O_2N_3 \cdot HCl$, ist in Wasser so leicht löslich, daß es nur beim Eindampfen der Lösung zur Trockne erhalten wird. Versetzt man die Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt sofort das

Platindoppelsalz, $2 C_{18}H_{17}O_2N_3 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4$, als goldgelber Niederschlag aus, der aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure umkrystallisiert wird.

0,2336 g gaben 0,0439 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,03	18,80

Das Doppelsalz bildet goldgelbe Kryställchen, schmilzt bei 217° und löst sich in heißem Wasser und in heißem Alkohol.

Das *jodwasserstoffsäure Salz*, $C_{18}H_{17}O_2N_3, HJ$, von oben angeführter Konstitution, wird wie bei der Darstellung des Betains angegeben, erhalten und scheidet sich auch aus der salzsauren Lösung des Betains auf Zusatz von Jodkalium sofort aus.

0,1726 g gaben 0,0921 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,19	28,85

Es bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 236° und ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Betain.

Erwärmt man das Betain in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Jodmethyl, so verbindet es sich leicht mit diesem. Auf Zusatz von Äther zu der Lösung entsteht ein weißer Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert weiße Nadeln des oben beschriebenen jodwasserstoffsäuren Salzes des Anilopyrin-*p*-carbonsäuremethylesters, $C_{19}H_{19}O_2N_3, HJ$, gibt.

0,1156 g gaben 0,0592 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,28	27,88

Die Verbindung schmilzt bei 212° und ist auch in ihren übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem genannten Salz übereinstimmend.

1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon-p-carbonsäure,

Dampft man die Lösung des Anilopyrin-p-carbonsäuremethylesters in Salzsäure ein und erhitzt den Rückstand im luftverdünnten Raum, so spaltet sich unter lebhaftem Aufschäumen Chlormethyl ab und es hinterbleibt eine durchsichtige, braune Harzmasse. Behandelt man diese mit Natronlauge, so geht ein Teil derselben in Lösung, während der übrige fest und krystallinisch wird. Beim Umkrystallisieren des letzteren aus Alkohol wurde ein Körper in weißen Nadeln erhalten, der bei 119–120° schmolz und sich als 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon ergab:

0,0697 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 11,5° u. 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,87	17,21

Auch in seinem charakteristischen Verhalten gegen Salzsäure und gegen salpetrige Säure stimmte dieser Körper mit dem 5-Anilopyrazolon überein. Er war offenbar entstanden, indem der unter Abspaltung von Chlormethyl gebildete 5-Anilopyrazoloncarbonsäuremethylester durch noch vorhandenes Wasser verseift war und die Carbonsäure dann Kohlendioxyd abgespalten hatte:

Die Carbonsäure selbst wurde durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung der oben angeführten Harzmasse als weißer Niederschlag erhalten. Um eine größere Menge derselben zu gewinnen, wurde das trockne krystallisierte jodwasserstoffsäure Salz des Anilopyrincarbon-säuremethylesters im luftverdünnten Raum auf 210° erhitzt, bis kein Aufschäumen mehr eintrat. Der harzige Rückstand löste sich nun beim Erwärmen vollständig in verdünnter Natronlauge und diese Lösung gab beim Neutralisieren mit Salzsäure eine reichliche Abscheidung der Anilopyrazoloncarbonsäure als weißen, ziemlich voluminösen Niederschlag. Die Säure konnte am besten

durch mehrmaliges Auflösen in Alkali und vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure gereinigt werden. Sie enthält dann 1 Mol H_2O .

0,3174 g verloren bei 100° 0,0179 H_2O .

0,1765 g gaben 0,4244 CO_2 und 0,0873 H_2O .

0,2538 g „ 29,7 ccm Stickgas bei 14° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H_2O	5,78	5,64
C	65,76	65,58
H	5,46	5,53
N	13,50	13,86

Die Säure bildet weiße Nadeln und schmilzt wasserhaltig unter vorhergehendem Sintern bei 114° . Wasserfrei ist sie gelb und schmilzt unter Aufschäumen unscharf bei $140\text{--}150^\circ$, indem sie teilweise Kohlensäure abgibt und in das 5-Anilopyrazolon übergeht.

In Wasser ist sie nur wenig, in Alkohol, Äther und in verdünnter Salzsäure sowie in wäßrigen Alkalien leicht löslich. Versetzt man die abgekühlte salzsaure Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der sich in Alkali mit dunkelroter Farbe löst und demnach augenscheinlich eine Isonitrosoverbindung:

ist. Aus der Mutterlauge schied sich beim Erwärmen unter Abgabe der überschüssigen salpetrigen Säure ein roter krystallinischer Niederschlag aus, dessen Stickstoffgehalt einer durch Oxydation gebildeten Isonitroverbindung

entsprach:

0,1454 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,73	15,67

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und löst sich in Natronlauge mit rotgelber Farbe.

Läßt man die dunkelrote alkalische Lösung der Isonitrosoverbindung in der Wärme stehen, so verblaßt die Farbe derselben und Salzsäure fällt alsdann einen gelben Niederschlag, der sich wie eine 5-Furazancarbonsäure verhält.

1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazolcarbonsäuremethylester,

Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäuremethylester, C₁₉H₁₉O₂N₃.

Diese Verbindung wird aus dem Jodmethylat des Anilopyrin-p-carbonsäuremethylesters entsprechend dem allgemeinen Verfahren zur Darstellung der Pseudopyrine unter Abspaltung von Jodmethyl vom 2-Stickstoffatom erhalten. Die Abspaltung wurde im luftverdünnten Raum bei 200° ausgeführt, solange als noch Dampfbildung eintrat. Es hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das mit Alkohol übergossen allmählich zu einer weißen Kry stallmasse erstarrte, die aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde.

0,1306 g gaben 0,3398 CO₂ und 0,0726 H₂O.

0,1302 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,02	70,96
H	5,90	6,22
N	13,08	13,29

Der Pseudoanilopyrin-p-carbonsäuremethylester bildet weiße, feine Nadeln, schmilzt bei 132° und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

4-Nitrosopseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester,

Wie alle Pseudopyrine bildet auch dieser Ester leicht eine grüne Nitrosoverbindung. Zur Darstellung wird der Pseudoanilopyrincarbonsäureester in Eisessig gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit und einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die intensiv grüne Lösung in kaltes Wasser gegossen, worauf sich bei längerem Stehen grüne Flocken abschieden, die nach dem Auswaschen mit Wasser aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden.

0,0420 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 18,5° u. 761,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,00	16,03

Die Nitrosoverbindung bildet intensiv hellgrün gefärbte Blättchen und schmilzt bei 151°.

4-Nitropseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester,

Erwärmt man den Pseudoanilopyrincarbonsäuremethylester mit einem Gemisch von verdünnter und konz. Salpetersäure, so zerfallen die weißen Krystalle desselben zu einem gelben Pulver, das mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1204 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 18° u. 756,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,33	15,20

Die Nitroverbindung bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 170° und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4,5-Dibrompseudoanilopyrin-5-carbonsäuremethylester,

Erwärmt man den Pseudoanilopyrincarbonsäuremethylester längere Zeit mit einem Überschuß von Brom auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein rotes Öl ab, das in Alkohol aufgenommen und mit Natronlauge im Überschuß versetzt wurde. Der entstandene, allmählich festwerdende Niederschlag wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um einen anhaftenden stechenden Geruch zu entfernen und dann aus heißem Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Es wurde so eine Verbindung erhalten, die nahezu 2 At. Brom enthielt, von denen eins in 4-Stellung, das andere wahrscheinlich in 5-Stellung im Benzolkern des Amidobenzoessäureesters enthalten ist, da dieser Ester sehr leicht durch Brom substituiert wird. Auch durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es nicht die Verbindung vollkommen rein zu erhalten.

0,1921 g gaben 0,1377 AgBr.

0,0544 g „ 0,0388 AgBr.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Br	33,30	30,50	30,35

Die Verbindung bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 115° und ist leicht in Alkohol und Äther löslich.

1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol-p-carbonsäure,

Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäure, $C_{18}H_{17}O_2N_3$.

Erhitzt man den Pseudoanilopyrincarbonsäuremethylester etwa 5 Stunden lang auf dem Wasserbade mit wäßriger Natronlauge, so geht er allmählich unter

Verseifung völlig in Lösung. Durch Neutralisation mit verdünnter Salzsäure in der Kälte scheidet sich die gebildete Säure als weiße, flockige Fällung aus und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,0758 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei 18,5° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,68	13,52

Die Säure bildet lange, feine Nadeln, die sich beim Absaugen zu einer weißen, filzigen Masse zusammenballen, und schmilzt bei 193°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer. Frisch gefällt löst sich die Säure auch leicht in verdünnter Natronlauge, Ammoniak, wäßrigem Natriumcarbonat, sowie in Barytwasser. Die umkrystallisierte Säure löst sich in den alkalischen Flüssigkeiten weit langsamer.

Bariumsalz, $(C_{17}H_{16}N_3CO.O)_2Ba$. Die frisch gefällte Säure wird in heißem konz. Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdampft. Der Rückstand wird wiederholt mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Bariumsalz als weiße Krystallmasse.

0,2318 g gaben 0,0708 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
Ba	18,20	17,94

Das Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

2. 1-Phenyl-2,3-dimethyl-2,5-anilopyrazol-*p*-carbonsäure-äthylester, Anilopyrin-5-*p*-carbonsäureäthylester,

Der Äthylester der Anilopyrin-*p*-carbonsäure bildet sich ebenso leicht wie der Methylester, bleibt aber lange ölig-harzig und löst sich leicht in Äther, so daß man diesen bei der Ausfällung nicht zusetzen darf. Zur Dar-

unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt, den Zinnlack in reiner Form zur Analyse zu bringen. Neben P_2O_5 wird das orangefarbene Produkt allmählich wieder braun; es gelingt aber nicht — auch nicht durch Erhitzen auf 100° — das aufgenommene Wasser vollständig wieder zu entfernen.

Der violettschwarze Lack ist mit oranger Farbe gut löslich in Alkohol; versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein flockiger, orangefarbener Niederschlag aus. Die Eisessiglösung des Lacks ist gelb gefärbt; in Benzol ist er etwas mit gelbgrüner Farbe löslich.

Gibt man zu dem Lack ein wenig Wasser, so verwandelt er sich sofort in eine orangefarbene Masse; fügt man nun Ammoniak hinzu, so bildet sich primär eine violettrote Lösung, deren Farbe aber bald in orangefarben umschlägt. Die orangefarben gewordene Flüssigkeit kann man beliebig lange kochen, ohne daß eine weitere Farbenänderung eintritt; wahrscheinlich liegt hier eine Lösung des chlorfreien Alizarinzinnlacks vor (siehe weiter unten); Wolle wird von dieser Lösung schön orange angefärbt.

Das Verhalten der violettschwarzen Zinnverbindung gegen Pyridin wird im nächsten Abschnitt auseinandergesetzt.

Analysiert wurden drei verschiedene bei 100° bis fast zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanzproben. Die gefundenen Analysenwerte stimmen am besten auf

die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OSnCl_3 \end{matrix}$, $\frac{1}{4} C_6H_6$.

I. 0,2101 g gaben 0,0648 SnO_2 ; 0,2130 g gaben 0,1854 $AgCl$.

II. 0,1762 g „ 0,0559 SnO_2 ; 0,1456 g „ 0,1284 $AgCl$.

III. 0,2135 g „ 0,0658 SnO_2 und 0,1878. $AgCl$.

	Ber.	Gef.		
		I	II	III
Sn	24,59	24,32	25,00	24,24
Cl	22,00	21,52	21,80	21,76
I. Sn:Cl = 1:2,97	II. Sn:Cl = 1:2,92	III. Sn:Cl = 1:3,01.		

0,2196 g verloren bei 104° 0,0096 H₂O und gaben 0,1044 AgJ.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	3,74	4,37
J	26,40	26,32

Es bildet schwach gelbgefärbte Krystalle und schmilzt bei 110—111°.

Jodmethylat, C₂₁H₂₄O₂N₃J.

Zur Darstellung wurde der Anilopyrincarbonsäureäthylester mit Jodmethyl auf 130° erhitzt, das Reaktionsprodukt in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther versetzt. Bei guter Abkühlung und Reiben mit einem Glasstab schied sich dann das Jodmethylat krystallinisch aus und wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es enthält 3 Mol. H₂O.

0,5076 g verloren bei 104° 0,0508 H₂O.

0,2246 g gaben 0,1026 AgJ.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	10,35	10,00
J	24,00	24,60

0,1307 g, wasserfrei, gaben 0,0637 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,60	26,35

Das Jodmethylat bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 80° wasserhaltig, bei 183° wasserfrei.

Das entsprechende *Jodäthylat*, C₂₀H₂₁O₂N₃, C₂H₅J, wird in analoger Weise erhalten und krystallisiert aus Alkohol wasserfrei in farblosen Nadeln, die bei 176° schmelzen.

0,2286 g gaben 0,1080 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	25,8	25,6

Durch Verseifung des Anilopyrin-*p*-carbonsäureäthylesters durch Alkali wurde dasselbe Betain erhalten, das bei der Verseifung des Methylsters entstand.

Pseudoanilopyrin-5-p-carbonsäureäthylester, $C_{20}H_{21}O_2N_3$.

Die Verbindung wird analog dem Pseudoanilopyrincarbonsäuremethylester durch Erhitzen des Jodmethyldates im luftverdünnten Raum auf 160—180° erhalten. Das zurückbleibende rotbraune Harz wurde bei Zusatz von Wasser und Reiben mit dem Glasstab fest und krystallinisch und die Masse wurde dann aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Die zuerst abgeschiedenen, farblosen Tröpfchen gingen bald in feine Nadeln über und dann erstarrte die ganze Lösung zu einem Krystallbrei.

0,1128 g gaben 0,2957 CO_2 und 0,0663 H_2O .

0,1096 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,64	71,49
H	6,27	6,60
N	12,53	12,70

Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 105°.

Durch Verseifung dieses Esters wurde dieselbe Pseudoanilopyrincarbonsäure vom Schmelzpt. 193° erhalten wie bei der Verseifung des Methylesters.

Durch Erhitzen des Jodäthylates des Pseudoanilopyrincarbonsäureäthylesters wurde ebenfalls unter Abspaltung von Jodmethyl vom 2-Stickstoffatom der 1-Phenyl-3-methyl-5-äthylanilinopyrazol-p-carbonsäureäthylester,

erhalten und wie bei der Methylverbindung angegeben isoliert.

0,0854 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	12,03	12,14

Die Verbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 95°.