

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

385. Band.

Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.

Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine;

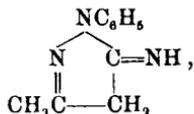
von *A. Michaelis*.

[Zweite Abhandlung.]¹⁾

I. Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole.

Während die Pyrazolone von vielen Chemikern eingehend studiert sind und auch die Thiopyrazolone²⁾ neuerdings näher untersucht wurden, sind die den Iminopyrinen entsprechenden Iminopyrazolone bis jetzt wenig bekannt.

Eine der Muttersubstanzen derselben ist das 1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon



welches zuerst von Walther³⁾ durch Umlagerung des mit diesem isomeren Cyanacetophenylhydrazons, später von Michaelis und Gunkel⁴⁾ durch Erhitzen von Anti-

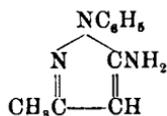
¹⁾ Erste Abhandlung, diese *Annalen* **339**, 117 (1905).

²⁾ Diese *Annalen* **361**, 251 (1909). Stoermer und Johannsen, *Ber. d. d. chem. Ges.* **40**, 3701 (1907).

³⁾ *Journ. prakt. Chem.* (2) **55**, 143 (1897).

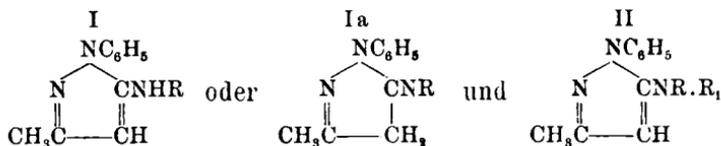
⁴⁾ *Ber. d. d. chem. Ges.* **34**, 723 (1901).

pyrinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak auf hohe Temperatur erhalten und von Michaelis und Brust¹⁾ sowie von Mohr²⁾ näher untersucht worden ist. Man kann dasselbe auch entsprechend der Formel eines 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazols



konstituiert betrachten, die manche Umsetzungen besser erklärt als die zuerst angegebene.

Von diesem Phenylmethylaminopyrazol leiten sich nun zwei Reihen von Derivaten ab, indem man entweder nur ein Wasserstoffatom der NH_2 -Gruppe oder beide durch Radikale ersetzt:



Der Formel Ia entsprechen die eigentlichen substituierten Iminopyrazolone, während Formel II die Verbindungen umfaßt, die ich als Pseudoalkylanilopyrine ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1 = \text{Alkyl}$) und als Acetyl- oder Benzoylanilino- oder Toluidinopyrazole ($\text{R} = \text{Aryl}$, $\text{R}_1 = \text{Acetyl}$ oder Benzoyl) bezeichnet habe.

Um die 5-Iminopyrazolone näher kennen zu lernen, habe ich einige 5-Anilo- und Toluidopyrazolone (oder 5-Anilino- und Toluidinopyrazole) einer näheren Untersuchung unterwerfen lassen, deren Resultate in der vorliegenden Abhandlung wiedergegeben sind.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon wurde zuerst von Silberstein³⁾ durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Anti-

¹⁾ Diese Annalen **339**, 134 (1905).

²⁾ Journ. prakt. Chem. (2) **79**, 1 (1900).

³⁾ D. R.-P. Nr. 113384.

pyrin und später von Michaelis und Gunkel¹⁾, sowie von Michaelis und Hepner²⁾ durch Erhitzen von Anilin und Antipyrinchlorid oder auch von salzsaurem Anilopyrin auf 200° erhalten. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung von substituierten Iminopyrazolonen gegeben, da man statt des Anilins auch ein anderes aromatisches primäres Amin, und statt des Antipyrinchlorides auch das Chlormethylat eines beliebigen 5-Chlorpyrazoles anwenden konnte. Nach dieser Methode sind sämtliche nachfolgend beschriebene Iminopyrazolone dargestellt.

Die Iminopyrazolone unterscheiden sich von den Pyrazolonen und Thiopyrazolonen dadurch, daß sie nicht saurer Natur und danach nicht wie diese in wäßrigen Alkalien löslich sind. Sie sind vielmehr ausgeprägte Basen und bilden gut charakterisierte Salze, die jedoch ähnlich wie die der Pyrazolone und Thiopyrazolone schon durch Wasser zersetzt werden und beim Erhitzen alle Säure verlieren, wenn dieselbe leicht flüchtig ist. Sie sind den Pyrazolonen insofern ähnlich, als sie leicht Jodalkyl in 2-Stellung addieren und so jodwasserstoffsaurer Salze von Iminopyrinen bilden, die durch Alkali aus diesen Salzen abgeschieden werden können³⁾, während die Thiopyrazolone mit Jodalkylen nur Pseudothiopyrine liefern.

Sie reagieren wie die Pyrazolone und Thiopyrazolone in zwei Formen, entweder als Iminopyrazolone oder als Aminopyrazole, unterscheiden sich aber durch ihre größere Basizität von denjenigen Verbindungen, die sich eindeutig als Aminopyrazole verhalten (siehe unten). Die

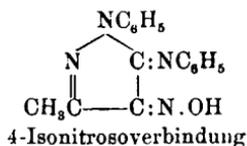
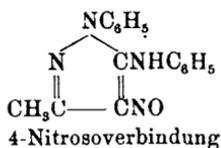
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 723 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3271 (1903).

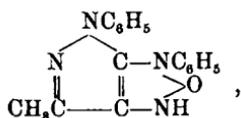
³⁾ So wurde vermittlest des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolons und Jodalkylen, bzw. Benzylchlorids das Anilopyrin [Michaelis und Hepner, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3273 (1903)], das 2-Äthyl-, das 2-Propyl- und das 2-Benzylanilopyrin erhalten [Michaelis und Mielecke, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4482 (1907)].

Namen derselben nach ihrer Konstitution sind in der folgenden Abhandlung vielfach nebeneinander gebraucht, z. B. Anilopyrazolon und Anilinopyrazol.

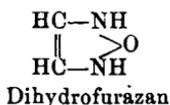
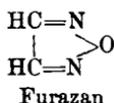
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine salzsaure Lösung dieser Iminopyrazolone entstehen Verbindungen, die ihrer grünen Farbe und ihrem Verhalten bei der Reduktion nach als 4-Nitrosokörper angesehen werden müssen, während ihre Löslichkeit in Alkali einer Isonitrosoverbindung entsprechen würde.



Diese Nitrosoverbindungen sind aber in Lösung leicht veränderlich, indem sie durch Alkali oder salpetrige Säure in isomere gelbe Körper übergehen, die nicht mehr den Charakter von Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen zeigen. Die dem 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilino-pyrazol entsprechende gelbe Verbindung wurde von Silberstein und auch zuerst von Michaelis und Gunkel für die wahre Nitrosoverbindung gehalten, bis sich herausstellte, daß sich dieselbe nicht reduzieren ließ. Die Konstitution dieser Verbindung entspricht unseren Untersuchungen zufolge aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel

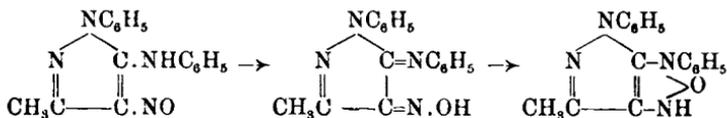


wonach der Körper der Abkömmling eines hydrierten Furazans sein würde:



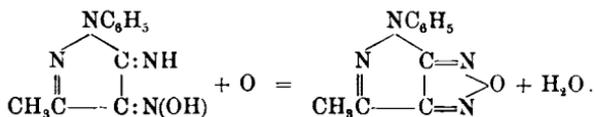
Man kann sich die Bildung dieses Körpers so vorstellen, daß sich die Nitrosoverbindung zuerst in die Isonitrosoverbindung umlagert (wenn man sie nicht direkt

als solche konstituiert betrachtet), die dann durch Verschiebung des Sauerstoffatoms in das Furazanderivat übergehen kann.



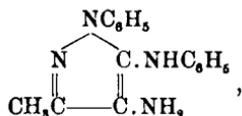
Es ist dies um so wahrscheinlicher, als die Furazane überhaupt aus Isonitrosoverbindungen bzw. Dioximen durch die Wirkung von Alkalien erhalten werden.

Auch die Nitrosoverbindung des dem Phenylmethylanilopyrazolon entsprechenden Phenylmethyliminopyrazolons, das oben erwähnt wurde, liefert nach den Untersuchungen von Ernst Mohr¹⁾ ein solches Furazan allerdings nicht durch Umlagerung allein, sondern bei gleichzeitiger Oxydation, indem man die Lösung der Isonitrosoverbindung in Kalilauge mit einer verdünnten Hypochloritlösung versetzt:



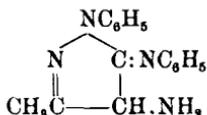
Hier entsteht also kein Dihydrofurazan-, sondern ein wirklicher Furazankörper, der von Mohr als 1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydrid bezeichnet wird. Er bildet gelbe Tafeln und schmilzt bei 94—95°.

Die durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitrosoanilopyrazolons erhaltene Aminoverbindung ist ein gut krystallisierender, im trocknen Zustande beständiger, im feuchten sich an der Luft leicht rot färbender Körper. Er hat sicher die Konstitution

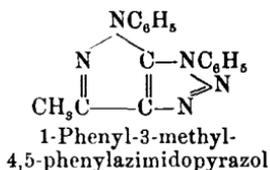
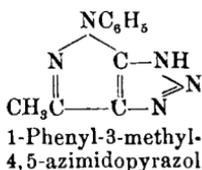


leitet sich also von einem Phenylmethylanilopyrazol ab, da eine Verbindung

¹⁾ Journ. prakt. Chem (2) 79, 45 (1909).

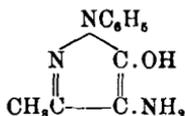
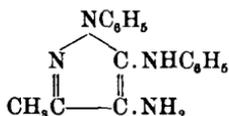


ebenso unbeständig sein würde wie die von Knorr¹⁾ untersuchte analoge 4-Aminoverbindung des Phenylmethyl-5-pyrazolons, und weil der Körper mit salpetriger Säure in eine Azimidoverbindung übergeht, die der von Michaelis und Klopstock²⁾ mittelst des 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazols erhaltenen analog ist.



Durch Essigsäureanhydrid wird das 4-Aminoanilino-pyrazol nur in eine Acetylverbindung, nicht in ein Imidazol, übergeführt, ebenso wie dies bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol der Fall ist.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Eisenchlorid, so färbt sie sich tief dunkelrot, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein dunkelroter Körper aus, der, in wenig Alkohol gelöst, auch einigemal in kleinen Krystallen erhalten wurde. Er war jedoch nicht völlig analysenrein zu erhalten. Da das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazolon in der Enolform dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilino-pyrazol analog ist:



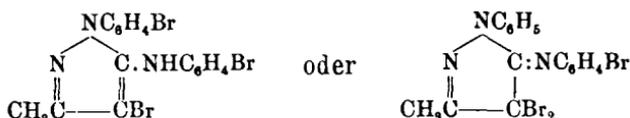
so liegt in diesem roten Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die der Rubazonsäure analoge Anilinverbindung vor:

¹⁾ Diese Annalen 238, 189 (1887).

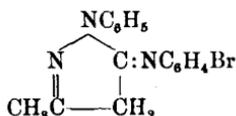
²⁾ Diese Annalen 354, 109 (1907).

pyrazolon bleibt ganz unverändert, während das analoge Phenylmethyliminopyrazolon unter denselben Umständen sehr leicht eine 4-Azoverbindung liefert. Auch bei Anwendung einer mit Alkali versetzten Lösung des 5-Anilopyrazolons in Methylalkohol konnte auf Zusatz von Diazobenzolchlorid keine krystallisierte Verbindung erhalten werden.

Brom wirkt sehr leicht auf das Anilopyrazolon in essigsaurer oder Chloroform-Lösung ein. Bei Anwendung von 1 Molgew. Brom erhält man immer Verbindungen, die mehr als 1 At. Brom enthalten, aber wechselnd in dem Bromgehalt sind. Bei Anwendung von 3 Molgew. Brom erhält man glatt eine Tribromverbindung, die wahrscheinlich die Konstitution

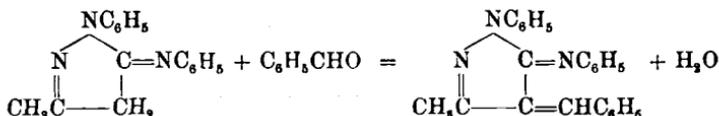


besitzt. Reine Monobromverbindungen wurden nur aus den jodwasserstoffsauren Salzen des monobromsubstituierten Anilopyrins erhalten, nämlich das 1-Phenyl-3-methyl-5-p-bromanilopyrazolon



und das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon.

Gegen Aldehyde, wie Benzaldehyd oder Anisaldehyd, erwies sich das 5-Anilopyrazolon auch beim Erhitzen im Einschmelzrohr indifferent; wurden aber beide mit Chlorzink erhitzt, so trat Kondensation ein, indem sich nun die Verbindung ganz ähnlich wie ein Pyrazolon verhielt:



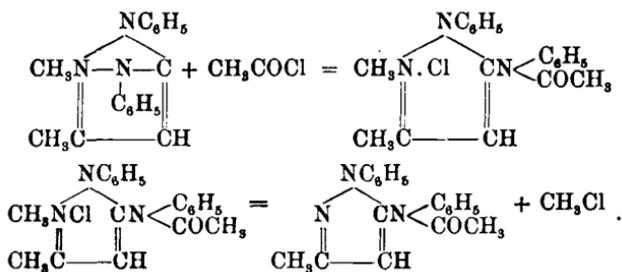
Die so erhaltene Benzylidenverbindung bildet gelbe Krystalle und ist ein wohl charakterisierter Körper.

Mit Ketonen kondensiert sich das Anilinopyrazol jedoch auch nicht mehr bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Ganz ähnlich wie das Anilopyrazolon verhält sich auch das p-Toluidopyrazolon, von dem die entsprechenden Derivate analysenrein erhalten wurden.

Während die bis jetzt betrachteten Körper sich entweder als Iminopyrazolone oder als Aminopyrazole auffassen ließen, sind die Acetyl- oder Benzoyl- und die Alkylderivate der Anilinopyrazole eindeutig Aminopyrazole, da sie sich von der oben angegebenen allgemeinen Formel II ableiten.

Ein direktes Acetylieren oder Alkylieren des Phenylanilopyrazolons ist nicht möglich. Man kann das Pyrazolon stundenlang mit Essigsäureanhydrid kochen, ohne daß es sich verändert. Beim Erhitzen mit Jodalkyl tritt dies, wie schon angegeben, zu dem 2-Stickstoffatom. Doch kann man die am Stickstoffatom in 5-Stellung acetylierten oder alkylierten Verbindungen leicht indirekt erhalten, indem man an das Anilopyrin Chloracetyl oder Jodalkyl anlagert und die so erhaltenen Verbindungen der Destillation unterwirft, wobei sich Halogenalkyl abspaltet:

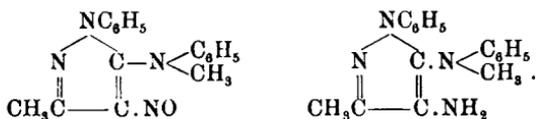


Die so erhaltenen Acetyl- oder Benzoylanilopyrazole haben noch schwach basische Eigenschaften, bilden aber mit salpetriger Säure keine 4-Nitroverbindungen.

In ähnlicher Weise wie diese Körper lassen sich auch die 5-Alkylanilopyrazole darstellen. Das Phenylmethyl-5-methylanilopyrazol ist schon früher als Pseudo-

anilopyrin beschrieben¹⁾, da es mit dem Anilopyrin isomer ist. Diese Verbindung hat viel schwächer basische Eigenschaften als das Phenylmethylanilopyrazolon, da es aus 10 prozentiger Salzsäure auskristallisiert, während das Anilopyrazolon unter den gleichen Bedingungen ein salzsaures Salz bildet. Auch das Phenyl-äthyl-, -propyl- und -benzylanilopyrazol sind schon früher²⁾ beschrieben.

Diese Körper bilden mit salpetriger Säure, wie von Mielecke und mir³⁾ zuerst nachgewiesen ist, sehr leicht grüne Nitrosoverbindungen, die sich, wie Abraham⁴⁾ gezeigt hat, zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduzieren lassen:



Diese Nitrosoverbindungen der Alkylanilopyrazole sind beständig und zeigen keine Umlagerung wie die der Anilopyrazolone. Die 4-Aminoverbindungen lassen sich auch als Derivate des von Michaelis und Klopstock beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazols betrachten und gehören dann mit den anderen früher beschriebenen Substitutionsprodukten dieser Körper zusammen. Die Aminogruppe dieser Verbindungen geht leicht mit Aldehyden Kondensation ein.

Mit Jodalkylen vereinigen sich die Alkylanilopyrazole zu Jodmethylenen, die mit denen des entsprechenden Anilopyrins identisch sind.

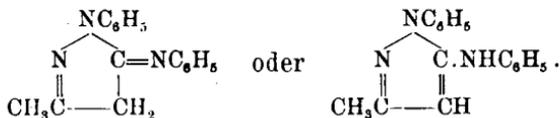
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3277 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4432 (1907).

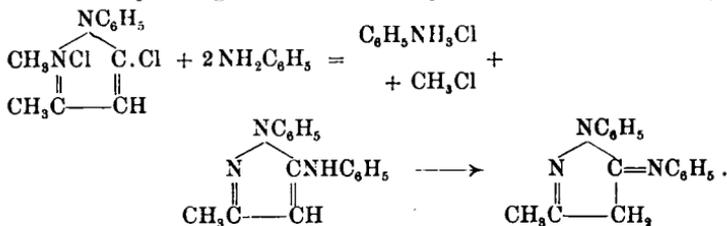
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4482 (1907).

⁴⁾ Beiträge zur Kenntnis der 4-Amidopyrazole. Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

1. 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol¹⁾,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 24 g (1 Molgew.) Antipyrinchlorid mit 18 g (2 Molgew.) Anilin, das vorher destilliert und farblos ist, in einem kleinen, fast ganz von dem Gemisch angefüllten Kolben am Steigrohr 3—4 Stunden im Ölbad auf 200° (Außentemperatur). Bei Anwendung eines großen, viel Luft enthaltenden Kolbens färbt sich das Gemisch leicht blau. Das Reaktionsprodukt wird noch warm in Wasser gegossen, die abgeschiedene, feste Masse abgesogen, mit Wasser zur Entfernung von salzsaurem Anilin gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert oder auch in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Ausbeute 15—18 g. Die Bildung der Verbindung erfolgt unter Abspaltung von Chlormethyl nach der Gleichung:



- I. 0,1660 g gaben 0,4730 CO₂ und 0,0940 H₂O.
 0,1640 g „ 24 ccm Stickgas bei 15° u. 754,3 mm Druck.
 II. 0,1347 g „ 0,3810 CO₂ und 0,0742 H₂O.
 0,2801 g „ 40 ccm Stickgas bei 12° u. 764,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	77,04	77,28	77,14
H	6,06	6,24	6,16
N	16,90	16,60	17,20

¹⁾ Die Untersuchung dieser Verbindung wurde von mir in Verbindung mit meinem Assistenten Herrn Dr. Boie ausgeführt, dem ich für seine wertvolle Hilfe bestens danke.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, aus Eisessig auf Wasserzusatz in kleinen, stark glänzenden Prismen, schmilzt bei 120° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei $365-366^{\circ}$. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther, nicht in Wasser. In verdünnten Säuren ist es ebenfalls unter Salzbildung leicht löslich; bei Anwendung reiner Mineralsäuren im Überschuß wird die Lösung auf Wasserzusatz nicht getrübt, wohl aber bei Anwendung von Essigsäure, wie schon angegeben. Eine ammoniakalische Silberlösung wird von dem Anilopyrazolon unter Spiegelbildung beim Erhitzen reduziert, Fehlings Lösung bleibt unverändert. Versetzt man eine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so tritt keine Färbung ein, während eine neutrale alkoholische Lösung des Anilopyrazolons schwach rotbraun gefärbt wird.

Das 5-Anilopyrazolon bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze.

Salzsaures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, HCl$. Das wasserfreie Salz erhält man durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung des 5-Anilinopyrazols als krystallinisches Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet wird. Es hält leicht etwas Salzsäure fest, so daß die Analyse etwas zu viel derselben gab.

0,5148 g gaben 0,2702 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	12,42	12,98

Das Salz wird an der Luft feucht und klebrig, beim langen Stehen aber wieder trocken und fest. Es schmilzt unscharf bei 118° .

Bringt man das 5-Anilopyrazolon mit 10 prozentiger Salzsäure zusammen, so löst es sich zuerst fast auf, beim Schütteln oder Reiben scheidet sich aber plötzlich ein wasserhaltiges salzsaures Salz so reichlich aus, daß das Ganze breiförmig erstarrt. Das abgesogene und an der Luft oder neben Chlorcalcium getrocknete Salz ent-

hält 3 Mol. H_2O , die es neben Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd völlig verliert.

0,4128 g verloren neben P_2O_5 , 0,0654 H_2O .

0,3962 g gaben 0,1693 $AgCl$.

	Ber.	Gef.
H_2O	15,89	15,85
Cl	10,44	10,56

Das Salz krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 67° und wird durch Wasser unter Abscheidung von 5-Anilopyrazolon zersetzt. Beim Erhitzen auf 110° verliert es neben dem Krystallwasser auch alle Salzsäure, so daß reines 5-Anilopyrazolon hinterbleibt.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$. Das Doppelsalz scheidet sich aus einer salzsauren Lösung des Anilopyrazolons auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, harzigen Massen ab, die nach dem Auswaschen aus verdünntem Alkohol, der mit etwas konz. Salzsäure versetzt ist, umkrystallisiert werden.

0,3938 verloren bei 110° 0,0373 H_2O und hinterließen beim Glühen 0,0767 Pt.

	Ber.	Gef.
H_2O	9,02	9,44
Pt	19,51	19,48

Das Salz bildet gelbrote Nadeln und schmilzt bei 135° .

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, HJ + H_2O$. Versetzt man eine salzsaure Lösung des 5-Anilopyrazolons mit konz. Jodkaliumlösung, so scheidet sich dies Salz als beim Reiben erstarrendes Öl aus. Es wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,7247 g verloren bei 110° 0,0338 H_2O .

0,4120 g gaben nach Carius 0,2425 AgJ .¹⁾

	Ber.	Gef.
H_2O	4,55	4,66
J	32,13	31,82

¹⁾ Bestimmungen des Jods durch Ausfällen des Jodsilbers aus der wäßrigen Lösung gaben immer etwas zu wenig Jod.

Das Salz krystallisiert in schmalen, langen Blättchen, schmilzt bei 110° und ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, HNO_3$. Auch eine Lösung von 5-Anilopyrazolon in 10 prozentiger kalter Salpetersäure erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch unter Ausscheidung des wasserfreien Nitrats, das man aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1590 g gaben 22,4 cem Stickgas bei 7° und 779,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,98	17,63

Das Salz bildet sehr feine, weiße Nadeln und schmilzt bei 150° . Durch Wasser wird es unter Abscheidung von 5-Anilopyrazolon zersetzt. Erwärmt man die Base mit auch sehr verdünnter Salpetersäure, so färbt sich die Lösung gelb.

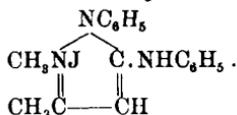
Saures schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Läßt man die Lösung von 5-Anilopyrazolon in verdünnter Schwefelsäure an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Salz in langen, weißen Nadeln aus, die auf Ton getrocknet werden.

0,2898 g gaben 0,1971 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	9,23	9,33

Das Salz schmilzt bei 153° und löst sich ebenfalls nicht völlig in Wasser.

Jodmethylat,

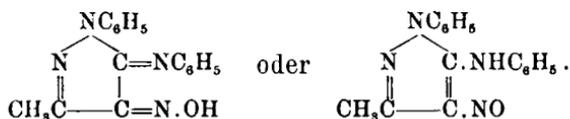


Man erhält diese Verbindung leicht durch Erhitzen des 5-Anilopyrazolons mit Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° , Abwaschen des Reaktionsproduktes mit Äther und Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Es schmilzt bei 174° und ist identisch mit dem früher beschriebenen jodwasserstoffsäuren Salz des Anilopyrins.¹⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3276 (1903).

1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-anilopyrazolon¹⁾

(1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilino-pyrazol),



Je 2 g Phenylmethylanilopyrazolon werden in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut gekühlt und unter Umrühren allmählich eine wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch, welches sich tiefrot gefärbt hat, wird mit Wasser verdünnt und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion versetzt.

Die abgeschiedene grüne Nitrosoverbindung wird abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und mit Ligroin, dem etwas Petroläther zugesetzt, digeriert, um kleine Mengen der gelben Dihydrofurazanverbindung, die sich immer bilden, zu entfernen. Der Rückstand wird dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,1798 g gaben 0,4575 CO₂ und 0,0845 H₂O.

0,1507 g „ 26,40 ccm Stickgas bei 14° u. 746,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,06	69,32
H	5,03	5,25
N	20,18	20,35

Das 4-Isonitrosoanilopyrazolon, wie man diese Verbindung in Anbetracht ihrer Löslichkeit in Alkali, oder das 4-Nitrosoanilopyrazol, wie man sie hinsichtlich ihrer Farbe nennen kann, bildet tiefgrüne Nadeln, schmilzt bei 168° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Alkohol löst es sich zu einer im durchfallenden Licht tiefroten, im auffallenden Licht grünen Lösung, in Essigäther mit reingrüner Farbe, in Benzol mit blaugrüner

¹⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden untersucht von Felix Risse: Über desmotrope Reaktionen des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilino- und des 1-Phenyl-3-methyl-5-toluidinopyrazols. Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

Farbe. Auch in Natronlauge ist es, namentlich bei gelindem Erwärmen, mit tieferer Farbe löslich, ebenso löst es sich in konz. Säuren mit roter Farbe.

Das 4-Nitrosoanilinopyrazol ist in Lösung sehr unbeständig, indem es sich leicht in das isomere Dihydrofuranpyrazol umlagert. Versetzt man z. B. die salzsaure Lösung der Nitrosoverbindung mit etwas salpetriger Säure bzw. salpetrigsaurem Natrium und überläßt das Ganze in gelinder Wärme sich selbst, so scheiden sich allmählich unter völliger Entfärbung der Lösung gelbe Nadeln der Furazanverbindung in reichlicher Menge aus. Ebenso entfärbt sich die rote alkalische Lösung der 4-Nitrosoverbindung beim Erwärmen allmählich vollständig, indem sich ebenfalls die Furazanverbindung ausscheidet.

Das 4-Nitrosoanilinopyrazol hat noch basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

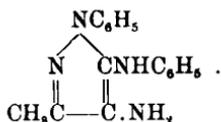
Das salzsaure Salz $C_{16}H_{14}N_4O$, HCl entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung als chromgelber Niederschlag, der mit Äther gewaschen und im (nicht evakuierten) Exsiccator getrocknet wird.

0,4389 g gaben 0,1946 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,27	10,96

Das Salz bildet gelbe Nadeln und gibt an der Luft allmählich, an Wasser sofort Salzsäure ab, indem der grüne Nitrosokörper zurückgebildet wird.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol,



Die Reduktion des 4-Nitrosoanilinopyrazols kann entweder mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumhydrosulfit ausgeführt werden. Nach der ersten Methode

wurde die Reduktion in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Base mit Natronlauge gefällt. Bei der zweiten Methode wurde die verdünnte alkoholische Lösung der Nitrosoverbindung mit festem Natriumhydrosulfit versetzt bis die grüne Farbe der Lösung völlig verschwunden war, und die Aminoverbindung mit Wasser ausgefällt. In beiden Fällen wurde die abgeschiedene Base abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Bei großen Mengen löst man die Base vorteilhafter in Chloroform und fällt die Lösung mit viel Ligroin.

0,1228 g gaben 22,77 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck

	Ber.	Gef.
N	21,21	21,33

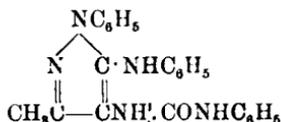
Das 4-Amino-5-anilinopyrazol bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 140—141° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin, ebenso leichtlöslich in verdünnten Säuren. An der Luft färbt sich die feuchte Base leicht rot, und die salzsaure alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Leider gelang es nicht die rote Verbindung, die sich auf Wasserzusatz ausscheidet, in genügender Menge rein zu erhalten. Meistens scheidet sich dieselbe harzig ab, doch wurde sie auch einigemal in Kryställchen erhalten. Wahrscheinlich liegt in derselben, wie in der Einleitung ausgeführt, eine Rubazonverbindung des Anilinopyrazolons vor.

Salzsaueres Salz $C_{16}H_{16}N_4$, HCl. Man erhält dasselbe am besten durch Lösen der trocknen, reinen Base in 10 prozentiger erwärmter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz dann in reichlicher Menge in schönen Krystallen aus.

0,1982 g gaben 0,0976 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,80	12,18

Das Salz bildet nach dem Trocknen feine, weiße, silberglänzende Schuppen, schmilzt bei 240° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Phenylharnstoff des Phenylmethylamidoanilinopyrazols,

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2 g der 4-Aminoverbindung mit 0,9 g Phenylecyanat, erwärmt und versetzt mit Äther, so scheidet sich dieser Harnstoff als amorphe weiße Masse ab, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1259 g gaben 19,11 ccm Stickgas bei 18° und 773 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,28	18,09

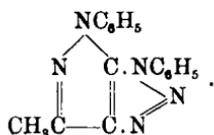
Der Harnstoff bildet weiße, kleine Krystalle, schmilzt bei 220° und löst sich in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Wasser. Der entsprechende *Phenylsulfoharnstoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ wird ganz ähnlich erhalten, indem man eine alkoholische Lösung von 5 g der 4-Aminoverbindung mit 3 g Phenylsenföl 2 Stunden am Rückflußkühler kocht, den Alkohol abdestilliert, den Rückstand in Benzol löst und diese Lösung mit Petroläther versetzt. Der Harnstoff scheidet sich dann als weißes mikrokrystallinisches Pulver aus.

0,1254 g gaben 18,39 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

0,1897 g „ 0,1139 BaSO_4 .

	Ber.	Gef.
N	17,54	17,28
S	8,02	8,25

Der Sulfoharnstoff schmilzt bei 160° und löst sich mäßig leicht in Alkohol und in Benzol, leicht in Chloroform, nicht in Äther oder Petroläther.

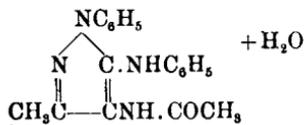
1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenylazimidopyrazol,

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine Lösung von 2 g des 4-Aminoanilinopyrazols in verdünnter Essigsäure mit einer wäßrigen Lösung von 0,66 g Natriumnitrit, erwärmt dieselbe und verdünnt mit Wasser. Beim Erkalten scheidet sich dann die Azimidoverbindung faß quantitativ aus und wird nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert.

	0,1454 g gaben 0,3735 CO ₂ und 0,0639 H ₂ O.	
	0,1248 g „ 26,72 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.	
	Ber.	Gef.
C	69,81	70,06
H	4,72	4,92
N	25,45	25,22

Das 4-Phenylazimidopyrazol bildet weiße, sich asbestartig zusammenballende Nadeln, schmilzt bei 152° und ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Ligroin, nicht in Petroläther und in Wasser. Beim Erhitzen im Reagensglas über den Schmelzpunkt verpufft der Körper.

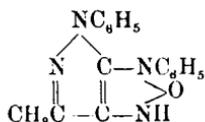
Phenylmethyl-4-acetyl-amino-5-anilinopyrazol,



Die Acetylierung des 4-Aminoanilinopyrazols gelingt leicht durch Erwärmung mit Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Acetylverbindung krystallinisch aus und wird aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Sie enthält 1 Mol. H₂O.

	0,2023 g verloren bei 105° 0,0107 H ₂ O.	
	0,1236 g gaben 18,11 ccm Stickgas bei 19° und 764 Druck.	
	Ber.	Gef.
H ₂ O	5,56	5,29
N	17,28	17,26

Die Acetylverbindung bildet glänzende Prismen, schmilzt bei 130° unter Zersetzung und löst sich in Alkohol und in Essigsäure, nicht in Wasser.

1-Phenyl 3-methyl-4,5-pyrazophenylhydrofuran,

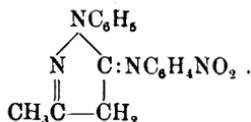
Diese mit dem 4-Nitrosoanilinopyrazol isomere Verbindung wird dargestellt, indem man, wie oben bei der 4-Nitrosoverbindung angegeben, eine Lösung des Anilinopyrazols in konz. wäßriger Salzsäure mit Natriumnitrit, und zwar hier etwas im Überschuß (in Wasser gelöst) versetzt, die rote Lösung mit Wasser verdünnt und dann längere Zeit in der Wärme sich selbst überläßt, bis die rote Farbe ganz verschwunden und nur eine schwachgelbe Färbung vorhanden ist. Das Phenylhydrofuranpyrazol hat sich dann in feinen, gelben Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol oder viel heißem Ligroin umkrystallisiert werden.

0,1896 g gaben 0,4785 CO₂ und 0,0797 H₂O.

0,1087 g „ 18,5 ccm Stickgas bei 17° und 765,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,06	68,81
H	5,03	4,61
N	20,18	20,17

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 157° und löst sich in Eisessig, Äther, heißem Alkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser, wohl aber in konz. Salzsäure. Sie wird durch reduzierende Substanzen und auch durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid auf 150° nicht verändert. Bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein.

1-Phenyl-3-methyl-5-nitroanilopyrazolon,¹⁾

Diese Verbindung bildet sich, wie in der Einleitung angegeben, nur in geringer Menge bei der Ein-

¹⁾ Diese Verbindung wurde von Herrn Wurl dargestellt.

wirkung von konz. Salpetersäure auf das Phenylmethyl-anilopyrazolon und wurde in reinem Zustand durch Erhitzen des salzsauren oder jodwasserstoffsäuren 2,5-Nitranilopyrins unter Abspaltung von Halogenmethyl erhalten. Es wurde so die p- und m-Verbindung dargestellt, indem die jodwasserstoffsäuren Salze im luftverdünnten Raum so lange erhitzt wurden, als noch Jodmethyl entwich. Der Rückstand, der ein gelbes Öl bildet, wurde in Benzol gelöst und die Lösung bei der p-Verbindung mit einer genügenden Menge Petroläther versetzt, wobei das p-Nitranilopyrazolon als bald erstarrendes Öl ausfiel und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Bei der m-Verbindung, die nicht so leicht erstarrt, versetzt man die Benzollösung nur bis zur leichten Trübung mit Petroläther, filtriert von dem sich zunächst ausscheidenden dunkelbraunen Öl ab und läßt das Filtrat in einem mit Watte verschlossenen engwandigen Gefäß stehen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich dann das m-Nitroanilopyrazolon in schönen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden.

0,1634 g der p-Verbindung gaben 0,3901 CO₂ und 0,0711 H₂O.
 0,1249 g „ „ „ 20,1 ccm Stickgas bei 14° und
 756 mm Druck.

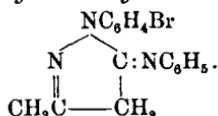
0,1847 g der m-Verbindung gaben 0,4411 CO₂ und 0,0801 H₂O.
 0,1607 g „ „ „ 26,8 ccm Stickgas bei 20° und
 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
C	65,31	65,12	65,13
H	4,76	4,83	4,81
N	19,05	18,82	19,08

Die Phenyl-3-methyl-5-nitroanilopyrazolone krystallisieren in gelben Nadeln; die p-Verbindung schmilzt bei 153°, die m-Verbindung bei 138°. Beide lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, nicht in Petroläther und in Wasser, aber in heißen verdünnten Säuren, aus welchen Lösungen sie beim Neutralisieren wieder ausgeschieden

werden. Die p-Verbindung unterscheidet sich von der m-Verbindung charakteristisch dadurch, daß sie sich auch in heißer verdünnter Natronlauge und zwar mit fuchsinroter Farbe löst und aus dieser Lösung beim Neutralisieren mit Essigsäure wieder ausgeschieden wird.

*1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon*¹⁾,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde salzsaures p-Bromanilopyrin (siehe diese Abhandlung unter II) unter 11 mm Druck der Destillation unterworfen. Es spaltete sich zuerst Chlormethyl ab, und dann destillierte bei 240—250° ein farbloses Öl, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieselbe Verbindung wird auch durch Erhitzen des Chlormethylats von 1-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit Anilin auf 200° erhalten.

0,1914 g gaben 0,4124 CO₂ und 0,0792 H₂O.²⁾

0,1521 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	58,54	58,76
H	4,27	4,63
N	12,80	13,03

Das Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon krystallisiert in farblosen Nadeln, schmilzt bei 106° und löst sich leicht in Alkohol und in Äther. Ganz analog der Bromverbindung ließ sich auch das 1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilopyrazol C₁₆H₁₄ClN₃ darstellen: es schmilzt bei 94°.

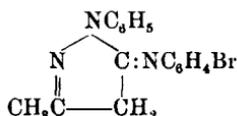
0,1530 g gaben 0,3807 CO₂ und 0,0700 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	67,72	67,86
H	4,94	5,13

¹⁾ Untersucht von Hrn. Fritz Isert: Über das 1-p-Bromphenyl- und 1-p-Chlorphenylanilopyrin. Inaug.-Dissert. Rostock 1905.

²⁾ Die Halogenbestimmung war mit dem 1-p-Bromphenylanilopyrin ausgeführt.

1-Phenyl-3-methyl-5-p-bromanilopyrazolon¹⁾,



Diese Verbindung wird durch Destillation des salzsauren Salzes des 2,5-p-Bromanilopyrins wie die vorhergehende Verbindung oder auch durch Erhitzen von p-Bromanilin mit Antipyrinchlorid auf 200° erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1915 g gaben 0,4101 CO₂ und 0,0783 H₂O.
 0,1444 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

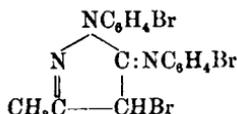
	Ber.	Gef.
C	58,54	58,40
H	4,27	4,58
N	12,80	12,90

Die Verbindung bildet farblose Krystalle und schmilzt bei 136°. Auch das entsprechende 5-Chloranilopyrazol wurde dargestellt. Es bildet farblose, schöne Nadeln und schmilzt bei 139°.

0,1954 g gaben 0,4849 CO₂ und 0,0894 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	67,72	67,68
H	4,94	5,13

1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-bromanilopyrazolon,



Setzt man zu einer Eisessiglösung des 5-Anilopyrazolons Brom, so verschwindet die Farbe desselben sofort. Ein einheitlicher Körper wurde aber nur erhalten, wenn man 3 Molgew. Brom (5 g Brom auf 2,5 g des Anilopyrazols) hinzufügte und das Ganze einige Stunden sich selbst überließ. Auf Zusatz von Wasser schied

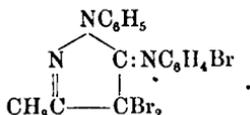
¹⁾ Dargestellt von W. Thomas: Über 2,5-Halogen-anilopyrine. Inaug.-Dissert. Rostock 1905.

sich dann ein krystallinischer Körper in reichlicher Menge aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als eine Tribromverbindung ergab:

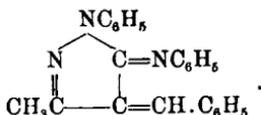
0,4270 g gaben 0,4922 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	49,35	49,05

Das Tribromanilopyrazolon bildet weiße, feine Nadeln, schmilzt bei 131° und löst sich leicht in Alkohol und in Äther und auch in konz. Salzsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder abgeschieden wird. In wäßrigen Alkalien ist es ganz unlöslich. Die Stellung der Bromatome ist nicht völlig sicher; bestimmt nachgewiesen ist, daß die Verbindung ein Bromatom in 4-Stellung enthält, da sie von salpetriger Säure nicht verändert wird. Es können aber auch in 4-Stellung 2 At. Brom vorhanden sein, entsprechend der Formel



*1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-anilopyrazolon*¹⁾,



Benzaldehyd wirkt direkt weder beim Erhitzen am Rückflußkühler noch im zugeschmolzenen Rohr auf das Phenylmethylanilinopyrazol ein, wohl aber unter Zusatz von Kondensationsmitteln. Zur Darstellung der Benzylidenverbindung werden 5 g des Anilopyrazolons mit 2,2 g Benzaldehyd und 5 g Chlorzink im Kolben mit Steigrohr 4—5 Stunden im Ölbad auf 125° erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser zur Entfernung des Chlorzinks ausgezogen, unveränderter Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf ent-

¹⁾ Dargestellt von Hrn. F. Risse.

fernt und der harzige Rückstand mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

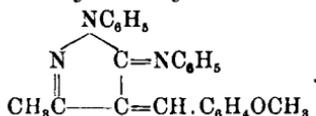
0,1814 g gaben 0,5481 CO₂ und 0,0879 H₂O.

0,1854 g „ 19,71 cem Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	81,85	81,95
H	5,63	5,42
N	12,46	12,51

Die Benzylidenverbindung bildet gelbe Prismen, schmilzt bei 164° und löst sich in Alkohol, Äther, Ligroin mit blauer Fluorescenz. In Säuren oder Alkalien ist die Verbindung unlöslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-anisyliden-5-anilopyrazolon,



Die Darstellung dieses Körpers wird ganz wie die der Benzylidenverbindung unter Anwendung von 5 g Anisaldehyd ausgeführt und die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1598 g gaben 0,4611 CO₂ und 0,0783 H₂O.

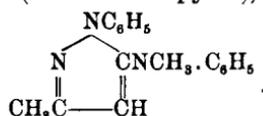
0,1901 g gaben 18,76 cem Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,46	78,69
H	5,72	5,48
N	11,45	11,50

Das 4-Anisylidenanilopyrazolon bildet gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, schmilzt bei 205° und gibt mit Alkohol und Äther schön blau fluorescierende Lösungen.

1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol

(Pseudoanilopyrin),



Diese Verbindung ist schon früher¹⁾ beschrieben worden. Man stellt sie in größeren Mengen am besten

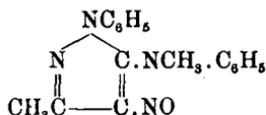
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3277 (1903).

dar, indem man 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. Monomethylanilin im Ölbad auf 200° erhitzt, wobei Chlormethyl entweicht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, das salzsaures Monomethylanilin aufnimmt, und der Rückstand in heißer verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung dann in langen, weißen Nadeln, die bei $88,5^{\circ}$ schmelzen. Sie ist eine viel schwächere Base als das Anilopyrazolon, indem aus einer Lösung in 10prozentiger Salzsäure kein salzsaures Salz, sondern die Verbindung selbst unverändert auskrystallisiert.

Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus einer ätherischen Lösung des Pseudoanilopyrins beim Einleiten von trockener Salzsäure ölig aus und erstarrt nach einiger Zeit zu einer weißen, krystallinischen Masse, die durch Wasser sogleich in die Komponenten zerfällt. Es war nicht rein zu erhalten, da es auch Äther aufnimmt, der beim Trocknen zugleich mit Salzsäure entweicht.

Das *Platindoppelsalz* ist schon früher beschrieben.

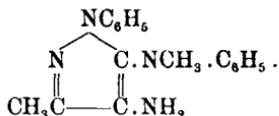
Versetzt man die Eisessiglösung der Verbindung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so entsteht eine dunkle Lösung, aus der Wasser sofort die schon früher beschriebene¹⁾ *grüne Nitrosoverbindung*



als harzige grüne Masse ausscheidet, die beim Reiben allmählich krystallinisch erstarrt und aus einem Gemisch von Äther und Petroläther schön krystallisiert. Versetzt man eine salzsaure Lösung des 5-Methylanilino-pyrazols mit der entsprechenden Menge von Natriumnitrit, so entsteht eine braungelbe Lösung, aus der sich beim Reiben mit einem Glasstab reichliche Mengen gelber Nadeln ausscheiden, die das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung darstellen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4482 (1907).

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-methylanilinopyrazol¹⁾,



Die Reduktion der eben angeführten Nitrosoverbindung wird leicht durch Zinn und Salzsäure oder durch Zinkstaub und Essigsäure bewirkt. Nach der ersten Methode trägt man in eine Lösung von 10 g der Nitrosoverbindung in 100 ccm Alkohol, die mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt ist, metallisches Zinn ein, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Lösung, versetzt das Filtrat mit viel Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz der Amino- verbindung in großen Blättern ab, aus dem man durch Natronlauge die freie Base erhält. Mit besserer Ausbeute verfährt man nach der zweiten Methode in folgender Weise:

20 g der fein zerriebenen Nitrosoverbindung werden mit 200 g 30 prozentiger Essigsäure und 80,0 g Alkohol zusammengebracht und allmählich kleine Mengen Zinkstaub hinzugefügt, wodurch unter Lösung der Nitrosoverbindung zuerst Rotfärbung, dann Entfärbung unter Reduktion eintritt, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die heiße farblose Lösung wird nun in ein Gemisch von 6,5 g Benzaldehyd und 75 g Alkohol filtriert, das Ganze 15—20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Die als Öl zurückbleibende, rasch erstarrende Benzyliden- verbindung wird mit warmem Wasser zur Entfernung von Zinksalzen gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und dann durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zer-

¹⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden untersucht von Felix Abraham: Beiträge zur Kenntnis der 4-Amidopyrazole, Inaug.-Diss. Rostock 1909.

legt. Nach Entfernung des Aldehydes wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1344 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,14	20,04

Das 4-Aminopseudoanilopyrin bildet große Nadeln, schmilzt bei 85° und löst sich leicht in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und in Ligroin. Die alkoholische Lösung der Base reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen auch nicht in der Wärme. Mit Chlorkalklösung entsteht ein roter Niederschlag, Platinchloridlösung wird selbst in der Kälte rasch reduziert. An der Luft färbt sich die Verbindung allmählich rot.

Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH_2, HCl$. Das Salz krystallisiert aus einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure beim Verdunsten in Blättchen und scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas zu der ätherischen Lösung der Base sogleich als weißes Pulver aus.

0,2009 g gaben 0,0896 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,29	11,03

Das Salz schmilzt bei 197° und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Benzylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N:CHC_6H_5$. Berechnete Mengen Benzaldehyd und Aminobase werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein rotes Öl entsteht, das schnell fest wird und zuerst mit 50 procentigem Alkohol gewaschen, dann aus starkem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1815 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,34	15,43

Das 4-Benzylidenaminopseudoanilopyrin bildet derbe gelbe Krystalle, schmilzt bei 101° und löst sich leicht in Äther und in Chloroform, schwerer in Alkohol, nicht

in Wasser. Durch Mineralsäure wird es unter Aufnahme von Wasser leicht in seine Komponenten zerlegt.

o-Oxybenzylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4OH$.
 Noch leichter wie mit Benzaldehyd kondensiert sich die Amidobase mit Salicylaldehyd, indem man äquivalente Mengen der Komponenten mit wenig Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Zuerst tritt Grünfärbung ein, dann scheidet sich ein grüngelber, pulveriger Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1239 g gaben 15 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,66	14,24

Die Verbindung bildet grüngelbe Säulen und schmilzt bei 133°.

Cinnamylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N:CH \cdot CH:CHC_6H_5$.
 Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Zimtaldehyd erhalten.

0,1417 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 14° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,29	14,14

Sie bildet derbe, tiefgelbe Krystalle und schmilzt bei 114°.

Benzoylamidopseudoanilopyrin, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$.
 Versetzt man eine Lösung von 5 g Amidopseudoanilopyrin in stark verdünntem Alkohol mit Natronlauge und schüttelt das Gemisch mit 3,5 g Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Benzoylverbindung bald als weißes, rasch erstarrendes Öl ab. Sie wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

0,1329 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 15° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,66	14,73

Die Benzoylverbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 167°.

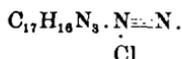
Harnstoff des 4-Amidopseudoanilopyrins,

5,0 g salzsaures Amidopseudoanilopyrin werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 2,5 g cyansaurem Kalium in 15,0 g Wasser vermischt. Ohne Aufbrausen fällt sofort ein flockiger weißer Niederschlag, der bald ölig wird, sich aber nach kurzer Zeit zu einer festen weißen Masse zusammenballt. Der so erhaltene Harnstoff wird aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0,1547 g gaben 21,63 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,81	21,63

Die Verbindung bildet ein weißes mikrokristallinisches Pulver, schmilzt bei 193° und ist in heißem Alkohol und in Benzol leicht, in Petroläther und in Wasser unlöslich.

Diazoniumchlorid des Pseudoanilopyrins,

Diese Diazoverbindung zeichnet sich wie viele Diazokörper der Pyrazolreihe durch große Beständigkeit aus. Man diazotiert die salzsaure Lösung der Amidobase wie gewöhnlich durch Natriumnitrit und läßt die Lösung im luftverdünnten Raum oder auch auf dem Wasserbad verdunsten. Das Diazoniumchlorid hinterbleibt dann als strahlig krystallinische, an der Luft leicht zerfließende Masse. Die Lösung kuppelt mit Phenolen und Aminen zu intensiv gefärbten Verbindungen und verliert diese Kuppelungsfähigkeit auch nicht beim Kochen der Lösung. Mit β -Naphthol erhält man einen roten Niederschlag, der sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Er hatte die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{N}:\text{NC}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$.

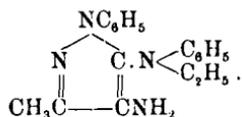
0,1484 g gaben 20,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,16	15,94

Der Farbstoff bildet tiefrote Blättchen und schmilzt bei 173°.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthylanilinopyrazol

(Pseudoäthylanilopyrin),



Diese Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung des von Michaelis und Mielecke beschriebenen Nitropseudoäthylanilopyrins erhalten. Sie bildet weiße glänzende Blättchen, schmilzt bei 129,5° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser, aus dem man sie am besten umkrystallisiert. In chemischer Beziehung verhält sie sich ganz wie die Methylverbindung.

0,2104 g gaben 0,5693 CO₂ und 0,1322 H₂O.

0,1197 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,97	73,79
H	6,84	7,03
N	19,17	19,15

Salzsaures Salz, C₁₈H₁₈N₃.NH₂.HCl. Das Salz wird am besten durch Einleiten von Salzsäuregas zu einer ätherischen Lösung der Base erhalten und aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,1532 g gaben 0,0663 AgCl.

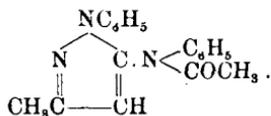
	Ber.	Gef.
Cl	10,8	10,7

Es bildet weiße, zarte Nadeln und schmilzt bei 220°.

Benzoylverbindung, C₁₈H₁₈N₃NH.COC₆H₅. Dieselbe, wie bei der Methylverbindung angegeben, dargestellt, bildet weiße Nadeln, die bei 208° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind.

0,1501 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,14	13,99

1-Phenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol,

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in ein Destillierkölbchen eine Lösung von Anilopyrin in Chloroform, fügt etwas mehr als die molekulare Menge von Acetylchlorid allmählich hinzu und destilliert erst bei gewöhnlichem Druck das Chloroform ab, dann den Rückstand im luftverdünnten Raum, wobei unter Abspaltung von Chlormethyl ein dickes Öl übergeht, das bald zu einer festen Masse erstarrt, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Da die Verbindung aber bei der Analyse zu viel Stickstoff ergab, also wahrscheinlich noch etwas 5-Anilopyrazolon enthielt, wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit viel Wasser versetzt. Dadurch fällt das 5-Acetylanilinopyrazol sofort wieder aus, während 5-Anilopyrazolon gelöst bleibt. Der ausgeschiedene Körper wurde nochmals aus Ligroin umkrystallisiert und erwies sich nun als rein.

0,1171 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 15° und 746 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,46	14,50

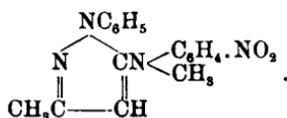
Das 5-Acetylanilinopyrazol bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 96° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Ligroin, nicht in Wasser. Es löst sich auch in 10 prozentiger Salzsäure, wird aber durch Wasser völlig wieder gefällt. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung auf die Verbindung.

Die entsprechende Benzoylverbindung ist schon früher beschrieben.¹⁾

¹⁾ Diese Annalen 339, 180 (1905).

1-Phenyl-3-methyl-5-methylnitrilanilopyrazol¹⁾

(5-Nitropseudoanilopyrin),



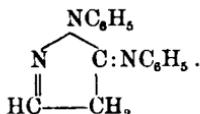
Die p- und m-Verbindungen sind durch Erhitzen der unten beschriebenen Jodmethylate der 2,5-Nitrilanilopyrine erhalten worden. Sobald sich kein Jodmethyl mehr abspaltet, hört man mit Erhitzen auf und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus Alkohol um.

0,2215 g der p-Verbindung ergaben 0,5368 CO₂ und 0,1503 H₂O.
 0,2231 g „ m- „ „ 0,5407 CO₂ „ 0,1504 H₂O.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
C	66,23	66,09	66,11
H	5,19	5,28	5,29

Die zwei 5-Nitropseudoanilopyrine bilden derbe, gelbe Krystalle. Die p-Verbindung schmilzt bei 174°, die m-Verbindung schmilzt bei 125°. Auch die entsprechenden 5-Methyl-p-brom- und -p-chloranilopyrazole wurden dargestellt²⁾ und analysiert. Beide krystallisieren gut; ersteres schmilzt bei 84°, letzteres bei 61°. Das hiermit isomere 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazol schmilzt bei 120°, die entsprechende Chlorverbindung bei 126°.³⁾

2. 1-Phenyl-5-anilopyrazolon,



Dieses einfachste Anilopyrazolon wurde von Friedrich Walter durch Erhitzen des Jodmethylates des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols (siehe diese Abh. unter II) mit 2 Molgew. Anilin auf 200° erhalten. Das Reaktions-

¹⁾ Untersucht von Herrn Wurl.

²⁾ Untersucht von Herrn Thomas.

³⁾ Untersucht von Herrn Isert.

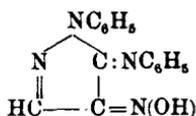
produkt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdampf überdestilliert und dem Rückstand das Anilopyrazolon durch Äther entzogen.

0,1254 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,91	18,22

Das 1-Phenyl-5-anilopyrazolon bildet weiße Prismen, schmilzt bei 138° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Phenylmethylverbindung.

Die Isonitroso- (oder Nitroso)verbindung



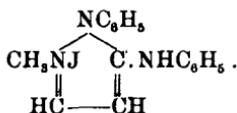
wurde analog wie die Phenylmethylverbindung dargestellt und scheidet sich aus der gelben salzsauren Lösung schon durch Wasser als grünes, bald erstarrendes Öl aus, das aus Ligroin umkrystallisiert wurde.

0,1732 g gaben 31,6 ccm Stickgas bei 21° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,26	21,41

Die Nitrosoverbindung bildet blattgrüne, derbe Krystalle und schmilzt bei 113°.

Das *Jodmethylat* des Phenylanilopyrazolons, das jedenfalls die Konstitution



besitzt, wird durch Erhitzen der Komponenten auf 110° bis 120° erhalten und ist identisch mit dem unten beschriebenen jodwasserstoffsauren Salz des Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazols. Ebenso verbindet sich das Phenylanilopyrazolon mit Jodäthyl und Jod-n-propyl beim Erhitzen auf 120° im Einschmelzrohr. Das *Jodäthylat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Blättchen und schmilzt bei 149°.

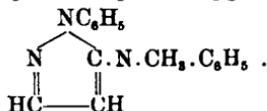
,1842 g gaben 0,1108 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,43	32,50

Das Jodpropylat, $C_{16}H_{13}N_3, C_3H_7J$ schmilzt bei 165°
 0,1523 g gaben 0,0887 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	31,33	31,47

1-Phenyl-5-methylanilinopyrazol,



Der Körper bleibt beim Erhitzen des Jodmethylates des 1-Phenyl-2-methylanilinopyrazols unter 13 mm Druck als Öl zurück, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1521 g gaben 0,4312 CO_2 und 0,0818 H_2O .

	Ber.	Gef.
C	77,04	77,32
H	6,06	6,02

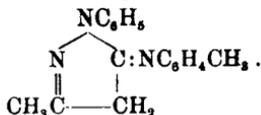
Die Verbindung krystallisiert in gut ausgebildeten derben Prismen und schmilzt bei 51° .

Die 4-Nitrosoverbindung $C_{16}H_{14}N_3.NO$ wird leicht durch Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung des 5-Methylanilinopyrazols und Verdünnen mit viel Wasser erhalten und bildet dunkelgrüne, beständige Krystalle, die bei 99° schmelzen.

0,1732 g gaben 29,8 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,16	20,37

3. 1-Phenyl-3-methyl-5-toluidopyrazolon,



Die p- und o-Verbindungen wurden zuerst von Waldemar Mentzel¹⁾ durch Erhitzen der jodwasserstoff-

¹⁾ Über die Isomerie der p- und o-Tolylanilopyrine mit den 2,5-Tolylanilopyrinen. Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

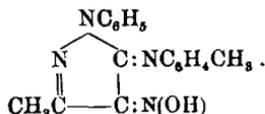
sauren Salze der betreffenden unten beschriebenen 1-Phenyl-2,5-tolylaminopyrine unter Abspaltung von Jodmethyl erhalten. Die Toluidopyrazolone gehen hierbei unter einem Druck von 15—20 mm bei 210—220° als bald erstarrende Öle über und werden aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert. In größeren Mengen wurde die p-Verbindung durch Erhitzen von 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. p-Toluidin ganz analog dem 5-Anilopyrazolon erhalten.

0,1097 g der p-Verbindung gaben 0,3111 CO₂ und 0,0652 H₂O.
 0,1246 g „ o- „ „ „ 0,3551 CO₂ „ 0,0778 H₂O.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
C	77,57	77,34	77,72
H	6,52	6,96	6,99

Das p-Toluidopyrazolon bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 109°, das o-Toluidopyrazolon feine, seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzp. 72°. Beide sind leicht in organischen Flüssigkeiten und Säuren, nicht in Wasser löslich. Zur Verallgemeinerung der bei dem 5-Anilopyrazolon festgestellten Umsetzungen wurde die p-Toluidoverbindung näher untersucht.

*1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-p-toluidopyrazolon*¹⁾,



Die Isonitrosoverbindung wird ganz ähnlich wie in der Phenylreihe, jedoch unter Anwendung von alkoholischer Salzsäure zur Lösung des 5-Toluidopyrazolons dargestellt, da sich aus wäßrig salzsaurer Lösung leicht festes Salz beim Abkühlen ausscheidet. Nach Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit, unter Vermeidung jeden Überschusses, wird die rote Lösung mit Wasser verdünnt, die Isonitrosoverbindung mit Natronlauge gefällt, getrocknet und mit wenig Äther behandelt, der haupt-

¹⁾ Untersucht von F. Risse.

sächlich die gelbe isomere Furazanverbindung löst. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert oder in mehr Äther gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt.

0,1897 g	gaben	0,4894 CO ₂	und	0,0939 H ₂ O.
0,1285 g	„	20,69 ccm Stickgas	bei 19°	und 771 mm Druck.
		Ber.		Gef.
C		69,82		69,71
H		5,52		5,54
N		19,18		19,10

Die Isonitrosoverbindung bildet tiefgrüne Blättchen und schmilzt bei 117°. Sie löst sich in Alkohol mit der Farbe des Chlorophylls, in Essigäther und Benzol mit rein grüner, in Natronlauge mit roter Farbe. Beim Stehen dieser Lösung in der Wärme trübt sich dieselbe bald, indem sich unter Entfärbung die Furazanverbindung ausscheidet.

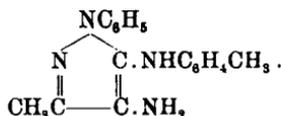
Auch salpetrige Säure bewirkt in der salzsauren Lösung der Nitrosoverbindung sehr schnell die Umwandlung in den Furazankörper.

Salzsaures Salz, C₁₇H₁₆N₄O, HCl. Dasselbe fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung als rotgelber Niederschlag.

0,3226 g	gaben	0,1389 AgCl.
		Ber.
		Gef.
Cl		10,78
		10,65

Das Salz schmilzt bei 152° und zerfällt sehr leicht unter Abgabe von Salzsäure.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-toluidinopyrazol,



Die Reduktion des 4-Isonitrosotoluidinopyrazolons oder 4-Nitrosotoluidinopyrazols geschieht am besten in alkoholischer Lösung, die mit etwas Wasser versetzt ist, mit Natriumhydrosulfit in der Wärme. Beim Verdünnen

mit Wasser scheidet sich die Aminoverbindung als gelbes Öl aus, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die in Äther gelöst und mit Ligroin in der Kälte gefällt wurde, da beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin leicht eine Rotfärbung der Krystalle eintritt.

0,2323 g gaben 40,20 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,14	20,10

Die Aminoverbindung bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Alkohol, Äther und heißem Ligroin und färbt sich an der Luft leicht rot.

Salzsaures Salz, $C_{17}H_{18}N_4 \cdot HCl$. Die Verbindung wird ganz wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten und bildet weiße, glänzende Schuppen vom Schmelzpt. 241° bis 242°.

0,3056 g gaben 0,1384 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,29	11,20

Die *Azimidoverbindung* $C_{17}H_{15}N_5$ wird ebenfalls wie die der Phenylreihe dargestellt und bildet weiße, sich leicht rot färbende Nadeln, die sich asbestartig zusammenballen.

0,1472 g gaben 31,80 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	24,22	24,50

Die Verbindung schmilzt bei 111—112°, verpufft bei höherem Erhitzen und löst sich leicht in Alkohol und in Äther, schwer in Petroläther.

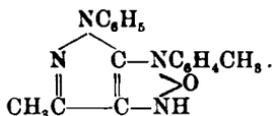
Die *Acetylverbindung* $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NHCOCH_3 + H_2O$, vermittelt Essigsäureanhydrid erhalten, bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 193°.

0,2109 g verloren bei 105° 0,0110 H_2O .

0,1540 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H_2O	5,33	5,22
N	16,57	16,84

1-Phenyl-3-methyl-pyrazo-4,5-p-tolyldihydrofurazan,



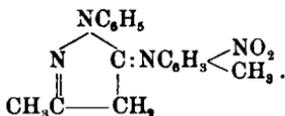
Das Dihydrofurazan wird ganz wie die Phenylverbindung durch Umlagerung der Nitrosoverbindung in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2052 g gaben 34,00 cem Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,18	19,33

Der Körper bildet gelbe, verfilzte Nadeln, schmilzt bei 176° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, nicht in Petroläther.

1-Phenyl-3-methyl-5-nitrotoluidopyrazolon,



Diese früher von Gunkel dargestellte, jetzt von mir genauer untersuchte Verbindung wird erhalten, indem man 5 g des 1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolons in etwa 100 g konz. Salpetersäure, die auf -5° abgekühlt ist, einträgt und die Lösung in viel Wasser gießt. Die Verbindung scheidet sich dann als roter krystallinischer Niederschlag aus und wird aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

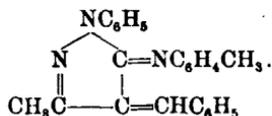
0,1186 g gaben 18 cem Stickgas bei 20° und 747,2 mm Druck

	Ber.	Gef.
N	18,18	17,81

Das 5-Nitrotoluidopyrazolon bildet lange, scharlachrote Nadeln und schmilzt bei 97°. Es ist löslich in heißer verdünnter Salzsäure, aus der es beim Erkalten unverändert auskrystallisiert, und ähnlich wie das synthetisch dargestellte p-Nitranilopyrazolon etwas löslich in heißer verdünnter Natronlauge mit fuchsinroter Farbe.

Auch in organischen Verbindungen, wie Alkohol, Äther usw. löst es sich leicht. Es bildet in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine grüne Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindung vom Schmelzp. 150°, die sich in alkalischer Lösung in einen gelben Furazankörper umlagert, der bei 172° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-p-toluidopyrazolon,



Das Phenylmethyltoluidinopyrazol kondensiert sich mit Benzaldehyd und Anisaldehyd ganz wie die Anilino- verbindung bei Zusatz von Chlorzink unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse. Die Benzylidenverbindung bildet kleine, gelbgrüne Prismen, schmilzt bei 163° und ist leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und in Ligroin. Die Lösungen in Äther, Alkohol und Ligroin zeigten starke blaue Fluoreszenz, die in Alkohol weniger und die in Eisessig nicht mehr.

0,2003 g gaben 0,6051 CO₂ und 0,1109 H₂O.

0,1458 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	82,01	81,90
H	6,03	6,19
N	11,99	12,19

Die *Anisylidenverbindung* C₂₅H₂₃ON₃ bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 184°.

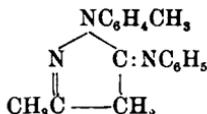
0,2133 g gaben 0,6142 CO₂ und 0,1106 H₂O.

0,2206 g „ 21,80 ccm Stickgas bei 22° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,74	78,53
H	6,03	5,93
N	11,02	11,45

Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper wie die vorhergehende Verbindung und zeigt auch dieselben Fluoreszenzverhältnisse.

4. 1-Tolyl-3-methyl-5-anilopyrazolon,



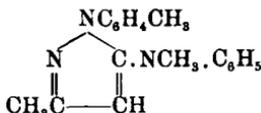
Die p- und o-Verbindungen wurden durch Destillation der jodwasserstoffsäuren Salze der betreffenden unten beschriebenen Tolylanilopyrine unter 12 mm Druck erhalten, wobei sie als rasch erstarrende Öle übergehen. Die p-Verbindung wurde aus Ligroin, die o-Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1822 g der p-Verbindung gaben 0,5169 CO₂ und 0,1099 H₂O.
 0,1644 g „ o- „ „ 0,4672 CO₂ „ 0,0984 H₂O.
 Ber. Gef.

		p-	o-
C	77,51	77,72	77,50
H	6,52	6,72	6,70

Beide bilden weiße Nadeln und lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren, nicht in Wasser. Die p-Verbindung schmilzt bei 106°, die o-Verbindung bei 131°.

1-Tolyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol,



Die p-Verbindung wurde sowohl durch Erhitzen von p-Tolylantipyryrchlorid mit Monomethylanilin als auch durch Destillation des jodwasserstoffsäuren Tolylanilopyrins erhalten, die o-Verbindung nur nach letzterer Methode.

Die Ausführung nach der ersten Methode erfolgt ganz entsprechend der oben angegebenen Vorschrift zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazols. Es fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Wasser meist als hellgelbes Öl aus, das durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther isoliert und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Nach der zweiten Methode wurden die feinpulverisierten jodwasserstoffsauren Salze unter 15—20 mm Druck der Destillation unterworfen, wobei die 5-Methylanilino-pyrazole bei 225—230° bzw. bei 250° als bald erstarrende Öle übergingen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin gereinigt wurden.

0,2050 g der p-Verbindung gaben 0,5871 CO₂ und 0,1250 H₂O.
0,1051 g „ o- „ „ 0,2991 CO₂ „ 0,0650 H₂O.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
C	77,92	78,10	77,61
H	6,92	6,88	6,93

Beide Verbindungen krystallisieren in gut ausgebildeten weißen Prismen und lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Ligroin. Ebenso sind sie in Säuren löslich, werden aber durch viel Wasser aus dieser Lösung gefällt. Die p-Verbindung schmilzt bei 96°, die o-Verbindung bei 67°.

Salzsaures Salz des p-Tolyl-3-methyl-5-methylanilino-pyrazols C₁₈H₁₉N₃, HCl. Verdampft man eine Lösung des 5-Methylanilinopyrazols in absolutem Alkohol, die bis zur stark sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt ist, auf dem Wasserbade bis zur Ölkonsistenz und gießt sie dann tropfenweise in absoluten Äther, so scheidet sich das Salz als weiße Krystallmasse ab, die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wird.

0,1306 g gaben 0,0612 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,31	11,60

Das Salz schmilzt bei 133,5° und zerfällt leicht in die Komponenten.

Platindoppelsalz, (C₁₈H₁₉N₃, HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O. Dasselbe krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in rotgelben Nadeln und schmilzt bei 189°.

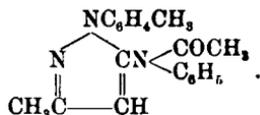
0,4190 g verloren bei 105° 0,0145 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	3,66	3,48

0,1586 g, wasserfrei, hinterließen beim Glühen 0,0316 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,21	19,92

p-Tolyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol,



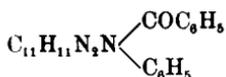
Die Verbindung wird durch Destillation des Chloracetylates des unten beschriebenen p-Tolylanilopyrins unter 20 mm Druck erhalten und geht zwischen 220 und 230° als gelbes Öl über, das zu einer festen Masse erstarrt, die aus Ligroin umkrystallisiert wird.

0,1653 g gaben 0,4543 CO₂ und 0,0973 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	74,70	74,95
H	6,28	6,59

Das 5-Acetylanilinopyrazol bildet weiße, derbe Nadeln, schmilzt bei 84° und löst sich in organischen Lösungsmitteln und in Säuren.

Die entsprechende *Benzoylverbindung*



wird in analoger Weise durch Destillation des Chlorbenzoylates des p-Tolylanilopyrins erhalten.

0,1867 g gaben 0,5357 CO₂ und 0,1002 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	78,43	78,25
H	5,78	6,01

Sie krystallisiert in weißen Blättchen und schmilzt bei 114°.