

Farbe. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischer Kalilauge löst sie sich mit oranger Farbe.

Um zu prüfen, wie sich Derivate von Paraoxyazokörpern, welche unzweifelhaft auf den Oxyazotypus bezogen werden müssen, gegenüber Benzhydrolen verhalten würden, unterwarfen wir den Methyläther des Oxyazobenzols der Einwirkung von Michler'schem Hydrol.

3.2 g (1 Mol.) Oxyazobenzolmethyläther und 4 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in absolut alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Auch nach mehrtägigem Sieden war nicht die geringste Veränderung zu bemerken. Der Methyläther und das Hydrol konnten fast vollständig wieder isolirt werden. Hieraus folgt, dass die Paraoxyazokörper mit Benzhydrolen als Chinonhydrazone reagirt haben.

Wir haben uns ferner gefragt, ob die Benzhydrolreaction, welche bisher freilich bei orthochinoïden Verbindungen stets versagt hat, nicht auf Orthooxyazokörper doch anwendbar sei.

Als wir 4.4 g (1 Mol.) Benzol-azo- $\beta$ -naphthol und 4.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol in absolut alkoholischer Lösung erhitzen, blieben trotz tagelanger Einwirkung beide Substanzen unverändert.

Orthooxyazokörper condensiren sich mit Benzhydrolen demnach nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### 465. A. Michaelis und H. Bindewald: Ueber das Thiopyrin.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. October.)

Durch die Untersuchungen von Michaelis und Pasternack<sup>1)</sup> ist festgestellt, dass durch die Einwirkung von wässrigem oder besser alkoholischem Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols Antipyryn gebildet wird, indem die beiden Chloratome des Chlormethylats durch Sauerstoff ersetzt werden. Es lag nahe, durch die entsprechende Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Chlormethylat ein Thioantipyryn darzustellen. Der Versuch zeigte, dass diese Reaction mit grosser Leichtigkeit erfolgt. Beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen gleicher Gewichtstheile des Chlormethylats und Kaliumsulfhydrats findet sofort unter starker Erhitzung Reaction statt, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt und auch, wengleich nicht sehr stark, der Geruch nach Mercaptan

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2398.

auftritt. Man entfernt durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kaliumsulfhydrat, filtrirt von den ausgeschiedenen Kaliumsalzen ab, verdunstet zur Trockne und krystallisirt den Rückstand unter Anwendung von Thierkohle einige Mal um.

$C_{10}H_{12}N_2S$ . Ber. C 64.71, H 5.88, N 13.72, S 15.69.

Gef. » 64.59, » 6.10, » 13.91, » 15.60.

Das Thioantipyrin, oder, wie man es wohl besser kürzer nennt, das Thiopyrin, bildet farblose, tafelförmige, gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei  $166^\circ$  und ist in kaltem Wasser mässig leicht, in heissem Wasser und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. In Natronlauge ist es ebenfalls schwer, in Salzsäure ziemlich leicht löslich, indem ein salzsaures Salz entsteht, das in schönen Krystallen anschiesst. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend schwach grün.

In der Patentschrift No. 113384 vom 19. Juli 1899 beschreibt E. Silberstein Verbindungen, die er durch Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Antipyrin und Phosphoroxchlorid erhalten hat. Dieselben sind so zusammengesetzt, dass das Sauerstoffatom des Antipyrins durch den Anilinrest:  $N.C_6H_5$  oder den Toluidinrest:  $N.C_7H_7$  ersetzt ist. Wahrscheinlich entstehen dieselben, indem durch die Wirkung des Phosphoroxchlorids auf das Antipyrin sich zuerst das oben angeführte Chlormethylat bildet und dieses sich dann mit dem Anilin u. s. w. umsetzt:



Es ist also jetzt folgende Verbindungsreihe bekannt:

$C_{10}H_{12}N_2Cl_2$	$C_{10}H_{12}N_2O$	$C_{10}H_{12}N_2S$	$C_{10}H_{12}N_2:N.C_6H_5$
Chlormethylat des Phenylmethyl- chlorpyrazols.	Antipyrin.	Thiopyrin.	Condensationsproduct von Anilin und Antipyrin.

Wir sind der Ansicht, dass bei der Bildung der drei letzteren Verbindungen die Chloratome des Chlormethylats direct durch Sauerstoff, Schwefel, den Anilinrest u. s. w. ersetzt werden. Demnach würde dem Antipyrin die sog. Betaïnformel zukommen, d. h. in der Formel des Antipyrins würde ein Pyrazolring und ein Isoxazolring (mit einem 5-werthigen Stickstoffatom) vereinigt sein<sup>1)</sup>.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung des Thiopyrins, sowie mit der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols beschäftigt.

Rostock, September 1900.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich wird es gelingen, durch Anlagern von Jodmethyl an ein tertiäres Amin  $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2Cl$  zu einer Ammoniumverbindung zu gelangen, bei der durch Alkali Ringschluss erfolgt. Mit dahingehenden Versuchen bin ich beschäftigt.

Michaelis.