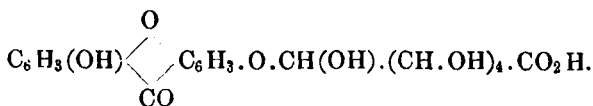


der Formel  $C_{19}H_{11}O_{10}(C_7H_5O)_3$ . Es stimmt dies mit der früher von mir angenommenen aufgelösten Formel der Euxanthinsäure überein:



Das sogenannte Anhydrid derselben würde als Lacton ein Hydroxyl weniger, also fünf, enthalten.

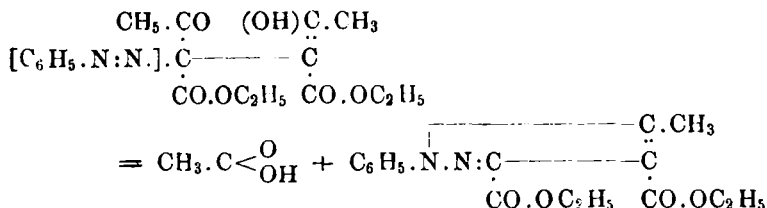
Hr. Aders hat noch einige Analysen von neuen Proben von Piuri (ungereinigtes Indischgelb) ausgeführt, welche in der Zusammensetzung im Wesentlichen mit den früher von mir gefundenen übereinstimmen. Eine Aenderung in der eigenthümlichen Gewinnungsweise des Piuris ist daher nicht erfolgt.

Genf, Universitätslaboratorium.

**557. Carl Bülow und Alfred Schlesinger:  
Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azocombinationen  
des Diacetbernsteinsäureesters.**

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chem. Instituts der Univ. Tübingen.]  
(Eingegangen am 22. November.)

Durch die Arbeiten von Stolz<sup>1)</sup> und C. Bülow<sup>2)</sup> ist nachgewiesen worden, dass die Annahme, wonach aus [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester durch Abspaltung von Essigsäure 1-Phenyl-3-methyl-[isopyrazol]-4,5-dicarbonensäureester entstehen soll, irrig ist; denn thatsächlich bildet sich bei der Reaction das normale Pyrazolderivat im Sinne folgender Gleichung:



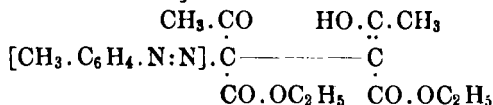
Zur weiteren Erhärtung dieser Thatsache haben wir *p*-Toluol- und  $\beta$ -Naphthalin-Diazoniumchlorid<sup>3)</sup> auf Diacetbernsteinsäureester einwirken lassen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3<sup>1</sup>, 262.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3266.

<sup>3)</sup> Hantzsch, Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen, diese Berichte 33, 2556.

[*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester,



Fügt man zu einer Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäureester der gewöhnlichen Diketoform vom Schmp. 90° in 50 ccm Alkohol 27 ccm einer frisch bereiteten, dreiprocentigen *p*-Toluoldiazoniumchloridlösung, giebt die berechnete Menge 20-procentiger Natriumacetatlösung hinzu und lässt 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen, so haben sich nach dieser Zeit braune Krystalle in reichlicher Menge abgeschieden. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie rein gelb und schmelzen bei 119–120°. Die Ausbeute an [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester ist nahezu theoretisch. Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich. Schwefelsäure nimmt ihn mit rein gelber Farbe auf, Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat ruft keine wesentliche Veränderung hervor.

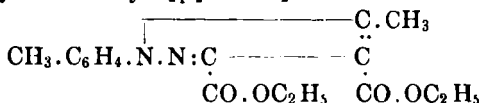
Verwendet man zwei Molekeln Diazoniumchlorid auf eine Molekel Ester, so ist das Reactionsendproduct das gleiche.

0.0735 g Sbst.: 0.1630 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1545 g Sbst.: 0.3440 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1360 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 736 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.63, H 6.38, N 7.44.

Gef. » 60.47, 60.71, » 6.93, 6.47, » 7.28.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäureester,



Kocht man einen Theil [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester mit der achtzigfachen Menge Wasser 10 Stunden lang am Rückflusskühler, so wird Essigsäure abgespalten, die man leicht nach den bekannten Methoden in dem wässrigen Theil der Lösung nachweisen kann. Der zunächst ölig ausgeschiedene Dicarbonensäureester erstarrt nach längerem Stehen in der Kälte zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, schneller durch Einimpfen mit einem bereits gebildeten Krystallsplitter. 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäureester, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 50°. Er ist leicht löslich in absolutem Alkohol, in Aether und Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und giebt, in alkoholischer Lösung mittels Natrium reducirt, die KNORR'sche Pyrazolinreaction.

0.1520 g Sbst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.0330 g Sbst.: 5 ccm N (18°, 744 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.55, H 6.32, N 8.86.

Gef. » 64.40, » 6.57, » 8.96.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure.

Durch anhaltendes Kochen des 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäureesters mit verdünnten Mineralsäuren wird der Körper verseift, wobei er aus der öligen Form langsam in die feste übergeht. Schneller gelangt man zu demselben Endresultat, wenn man anstatt der Mineralsäure verdünnte Aetzalkalien anwendet und zum Schluss die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausfällt.

Sie ist in Alkohol ziemlich leicht, schwer löslich dagegen in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin. Aus verdünntem Spiritus umkrystallisirt, bildet sie kleine, feine Nadelchen vom Schmp. 246°.

0.1630 g Sbst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1045 g Sbst.: 0.2295 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.00, H 4.61.  
Gef. » 60.06, 59.89, » 4.63, 5.04.

Saures Silbersalz der  
1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonsäure.

Die genannte Dicarbonsäure löst sich in genügend Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit auf. Lässt man den Ueberschuss des Lösungsmittels im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen, so hinterbleibt eine in Wasser gut lösliche Ammoniumverbindung, aus der man durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat das entsprechende Silbersalz als einen weissen, sich in der Siedehitze schnell absetzenden Niederschlag erhalten kann. Er ist wenig lichtempfindlich und stellt nach den Ergebnissen der Analyse das saure Silbersalz dar, woraus rückwärts zu schliessen ist, dass auch das zur Fällung benutzte Ammoniumsalz das primäre Salz der Dicarbonsäure war. Was nun die Beantwortung der sich aufwerfenden Frage anbetrifft, an welches der beiden Carboxyle das Silberatom gebunden sein wird, so darf man a priori annehmen, dass es an dasjenige gekettet ist, welches am Kohlenstoff 4 des Pyrazolkerns sitzt. Denn erfahrungsgemäss trennen sich von der 1-Phenyl-3-methyl-[pyrazol]-4.5-, bezw. von der 1-Phenyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-Dicarbonsäure<sup>1)</sup> die in 3- und 5-Stellung befindlichen Carboxyle beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt viel leichter, als die an Kohlenstoff 4 sitzende saure Gruppe vom Kern los, und das heisst denn doch wohl nichts anderes, als dass die letztgenannte auch die stärkere gegenüber den beiden anderen sei.

0.3035 g Sbst.: 0.0905 g Ag.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 29.42. Gef. Ag 29.81.

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 33, 3270.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol],

Erhitzt man die 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäure etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein. Steigert man die Temperatur, nachdem die Hauptreaction zu Ende gegangen ist, bis zum Sieden der Flüssigkeit, so destillirt zwischen 270 und 280° ein schwach gelbliches Oel über, dem krystallinische Substanz beigemischt ist. Man trennt es von Letzterer durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen, äthert dann den Vorlauf aus, trocknet die ätherische Lösung mittels Aetzkali und entfernt das Lösungsmittel durch Verdampfen. Zur weiteren Reinigung destillirt man das hinterbleibende Oel nochmals bei gewöhnlichem Druck. Die so gewonnene, stark riechende Base ist nur ganz schwach gefärbt und erstarrt selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht.

0.1065 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.76, H 6.97.

Gef. » 76.81, » 6.93.

Platinchlorwasserstoffsäures 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol].

Fügt man zu einer mässig concentrirten, salzsauren Lösung der vorstehend charakterisirten Base Platinchlorid in geringem Ueberschuss hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit das platinchlorwasserstoffsäure 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol] als gelber, schön krystallinischer Niederschlag aus, der sofort analysenrein ist. Das Salz enthält kein Krystallwasser, lässt sich aus Salzsäure umkrystallisiren und schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

0.1270 g Sbst.: 0.0330 g Pt.

Ber. Pt 25.86. Gef. Pt 25.98.

1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-4-monocarbonensäure.

Die oben erwähnte, bei der Destillation der 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäure der öligen Base beigemischte krystallinische Substanz ist aller Wahrscheinlichkeit nach die 1-*p*-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-monocarbonensäure und zwar aus analogen, bereits früher angegebenen Gründen diejenige, deren Carboxyl in 4-Stellung steht.

Sie löst sich mit Leichtigkeit in ganz verdünnten, kohlen-sauren Alkalien und wird aus dieser Lösung — was charakteristisch für die Alkylpyrazolmonocarbonensäure ist — bereits durch Essigsäure wieder ausgefällt. Aether, Aceton, Alkohol, Chloroform, Eisessig und

Essigsäureester nehmen sie leicht in der Siedehitze auf, schwer löslich aber ist sie in Ligroin und Wasser. Die Säure schmilzt bei 199–200°.

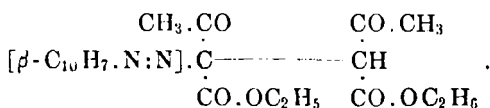
Leider stand uns von ihr so wenig Substanz zur Verfügung, dass nur eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse gemacht werden konnte. Das Zuviel an gefundenem Kohlenstoff ist einer geringen Beimengung von Base zuzuschreiben, nach der das Präparat deutlich roch.

0.1031 g Sbst.: 0.2549 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.7, H 5.6.

Gef. » 67.4, » 5.9.

[2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester,



Die Herstellung der zur Kuppelung mit Diacetbernsteinsäureester benötigten 2-Naphtalindiazoniumchloridlösung kann nicht nach der sonst gebräuchlichen Methode erfolgen, wegen der unverhältnissmässig grossen Menge des in Nebenreaction entstehenden [2-Naphtylamin-azo]-2-Naphtylamins. Wir verfahren deshalb auf folgende Weise, wodurch die Bildung dieses Productes so gut wie vollständig vermieden wird:

Man löst das in der 20-fachen Menge Wasser aufgeschlämmte 2-Naphtylamin durch Zusatz der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure in der Wärme auf, lässt auf 0° abkühlen und giebt nun noch die berechnete Menge Salzsäure unter starkem Rühren hinzu, wobei sich das salzsaure Salz der Base in feinen Kryställchen abscheidet. Zur Erzielung einer glatten Diazotirung ist es weiterhin durchaus nothwendig, dass man die sehr gut gekühlte Natriumnitritlösung durch einige Tropfen Salzsäure mineralsauer macht. Titirt man dann mit ihr das 2-Naphtylamin, bis Jodkaliumstärkepapier deutlich und momentan blau gefärbt wird, so erhält man eine Diazoniumlösung, die frei von Amidoazoverbindung ist.

55 ccm einer wie angegeben bereiteten, zweiprocentigen Diazoniumflüssigkeit lässt man in eine Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäureester in 75 ccm Alkohol eintreten und fügt soviel festes Natriumacetat hinzu, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden. Nach längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich der [2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester in röthlich-gelben, derben Krystallen ab, die für die Analyse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

Der Ester schmilzt bei 108°, ist in den meisten gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten löslich, wird von concentrirter Schwefel-

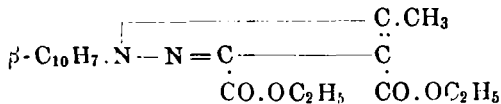
säure mit gelber Farbe aufgenommen und giebt die Bülow'sche Reaction nicht.

0.1555 g Sbst.: 0.3650 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.07, H 5.82.

Gef. » 64.01, » 5.79.

1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonssäureester,



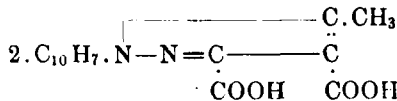
Analog dem [*p*-Toluidin-azo]-diacetbernsteinsäureester zersetzt sich auch der [2-Naphtylamin-azo]-diacetbernsteinsäureester durch anhaltendes Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Essigsäure und Pyrazolringbildung. Der bei dieser Reaction gewonnene 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonssäurediäthylester scheidet sich als ein zunächst nur schwer zur Krystallisation zu bringendes Oel ab. Am besten gelangt man noch zum Ziel, wenn man es in Alkohol löst und äusserst vorsichtig so viel Wasser hinzugiebt, bis die nächsten Tropfen ölige Fällung hervorrufen würden; dann lässt man ruhig mehrere Tage lang stehen. Der Ester bildet, langsam auskrystallisirt, schöne, nahezu farblose, glänzende Blättchen, die bei 82° schmelzen. Mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, giebt er die Knorr'sche Pyrazolinreaction; von allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln wird er verhältnissmässig leicht aufgenommen.

0.1075 g Sbst.: 0.2705 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.18, H 5.68.

Gef. » 68.55, » 5.76.

1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonssäure,



Diese Säure entsteht auf dieselbe Weise und unter denselben Bedingungen, wie 1-*p*-Toluy-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonssäure aus dem ihr entsprechenden Ester, d. h. durch andauerndes Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder wässrigen Alkalien. Sie ist leicht löslich in schwachen primären und secundären kohlensauen Natronlösungen und wird wie alle Alphylypyrazoldicarbonssäuren aus ihren alkalischen Lösungen durch Essigsäurezusatz nicht, wohl aber durch Salzsäure ausgefällt. In Alkohol und Eisessig ist sie ziemlich gut, in den übrigen, gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln aber schwerer löslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 250°.

0.1095 g Sbst.: 0.2610 g CO<sub>2</sub>, 0.0455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1255 g Sbst.: 0.2965 g CO<sub>2</sub>, 0.0175 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.86, H 4.05.  
Gef. » 64.92, 64.43, » 4.56, 4.20.

Zur Titration wurden 0.1440 g der Säure in 20 ccm Wasser von 40–50° suspendirt, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugegeben, dann vorsichtig soviel  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge zutropfen gelassen, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Es wurden verbraucht 9.6 ccm.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K<sub>2</sub>. Ber. K 20.96. Gef. K 20.69.

### Primäres Silbersalz

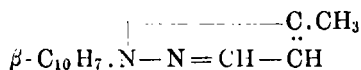
der 1- $\beta$ -Naphthyl-5-methyl-[pyrazol]-3.4-dicarbonensäure.

Löst man die Dicarbonensäure in Ammoniakflüssigkeit und dampft die Lösung bis zum Verschwinden des überschüssig zugesetzten Ammoniaks über freier Flamme ein, so erhält man eine Lösung des primären Ammoniumsalzes, aus welcher, wenn sie mit Silbernitrat in der Siedehitze versetzt wird, das entsprechende Silbersalz als schwerer, weisser, verhältnissmässig lichtbeständiger Niederschlag ausfällt.

0.2220 g Sbst.: 0.0595 g Ag.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 26.79. Gef. Ag 26.80.

1- $\beta$ -Naphthyl-5-methyl-[pyrazol],



Es entsteht wie die beiden früher von uns beschriebenen Pyrazole, indem man zunächst die entsprechende Dicarbonensäure so lange über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung fast aufgehört hat; dann steigert man die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt der Base und destillirt Letztere nun schnell zwischen 320–330° über. 1- $\beta$ -Naphthyl-5-methyl-[pyrazol] besitzt den specifischen, diesen Basen zukommenden Geruch, ist aber im Gegensatz zu den anderen, von uns dargestellten, nicht flüssig, sondern fest und schmilzt bei 65°. In seinen sonstigen Eigenschaften ähnelt es jenen.

0.1880 g Sbst.: 0.5560 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.76, H 5.76.  
Gef. » 80.63, » 5.90.

Platinchlorwasserstoffsäures 1- $\beta$ -Naphthyl-5-methyl-[pyrazol].

Versetzt man die Lösung der Base in wässriger Salzsäure mit genügend Platinchloridlösung, so entsteht nach kurzer Zeit ein schön

krystallinischer, gelber Niederschlag des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes der Base; er enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 217°.

0.1455 g Sbst. hinterlassen beim Glühen 0.0310 g Pt.

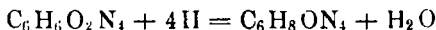
Ber. Pt 23.59. Gef. Pt 23.36.

### 558. Julius Tafel und Arthur Weinschenk: Ueber 3-Methyl-desoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin.

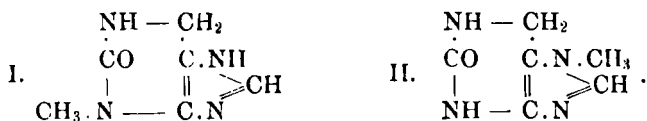
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 22. November.)

Wie das Caffeïn<sup>1)</sup> und Theobromin<sup>2)</sup> sind auch das 3-Methyl-xanthin und das Heteroxanthin der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung zugänglich. Sie werden dabei nach der Gleichung

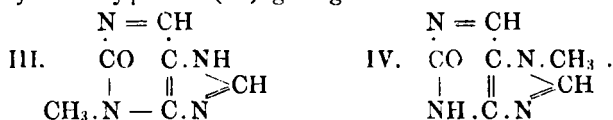


reducirt. Die Reductionsproducte stimmen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit dem Desoxytheobromin soweit überein, dass für sie von vornherein die folgenden Formeln wahrscheinlich werden, welche der für das Desoxytheobromin erwiesenen analog gebildet sind:



Darnach erscheinen die beiden Reductionsproducte als Monomethyl-derivate des 2-Oxy-1.6-dihydropurins. Für die Beurtheilung der constitutiven Bedingungen saurer Eigenschaften von Purinkörpern ist die Beobachtung von Interesse, dass wohl das 3-Methyl-derivat (I) ausgesprochen saure Eigenschaften zeigt, nicht aber das 7-Methyl-derivat (II). Dagegen bilden beide Körper, wie alle bisher untersuchten Desoxyxanthine, beständige Salze mit Mineralsäuren.

Analog der Ueberführbarkeit von Desoxytheobromin in 3.7-Dimethyl-2-oxypurin stand zu erwarten, dass man von den neuen Desoxykörpern durch geeignete Oxydation einerseits zu dem bisher unbekanntem 3-Methyl-2-oxypurin (III), andererseits zu dem 7-Methyl-2-oxypurin (IV) gelangen könne.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 68.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3194.