

Somit ist das Antipyrinchlorid der Ausgangspunkt einer ganzen Reihe von Körpern geworden, die alle dadurch entstehen, dass das in 5-Stellung gebundene Chloratom durch Radicale, wie OH, SH, SeH, NH<sub>2</sub>, NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ersetzt wird. Durch Abspaltung von Salzsäure entstehen aus diesen Verbindungen die Pyrine, sodass, während es früher nur einen solchen Körper, das Antipyrin, gab, jetzt zahlreiche analoge Körper bekannt sind.

Rostock, September 1903.

557. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-iminopyrin.

(Eingegangen am 1. October 1903.)

Als 1-Phenyl-2.3-dimethyl-2.5-iminopyrin haben Michaelis und Gunkel<sup>1)</sup> eine Verbindung vom Schmp. 116° beschrieben, die sie durch Einwirkung von Ammoniak, speciell von Ammoniumcarbonat, auf das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols [= Antipyrinchlorid<sup>2)</sup>] erhalten haben. Ich hatte gelegentlich ebenfalls beobachtet, dass bei der Umsetzung von Antipyrinchlorid mit Ammoniak eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenyl dimethyliminopyrins entsteht; die erhaltene Verbindung hatte indess ganz andere Eigenschaften als die von Michaelis und Gunkel angegebenen. Hr. Prof. Michaelis hatte die Güte, mir ein Präparat der beschriebenen Verbindung zu übersenden, und ich konnte dieses mit dem von Walther<sup>3)</sup> beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol identificiren, von dem ich eine Probe Hrn. Geheimrath Claisen verdanke.

Michaelis und Gunkel geben l. c. an: Wässriges oder alkoholisches Ammoniak wirken auch bei sehr hohen Temperaturen nur wenig auf das genannte Chlorid ein. Nach meinen Beobachtungen wird Antipyrinchlorid schon bei 100° durch wässriges Ammoniak vollständig umgesetzt. Wie ein besonderer Versuch zeigte, findet die Umsetzung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Bei 33 tägigem Stehen einer Lösung von Antipyrinchlorid in concentrirtem wässrigem Ammoniak geht die Umsetzung zum grossen Theil vor sich. Als Reactionsproduct habe ich aber nicht den von M. und G. beschriebenen Körper vom Schmp. 116° aufgefunden; vielmehr erhielt ich, ausser etwas Antipyrin, eine starke Base, die sich der mit Natronlauge versetzten Lösung mit Aether oder Benzol entziehen und dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 726 [1901]. Erich Gunkel, Diss., Rostock 1902.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3193 [1898]; diese Berichte 32, 2404 [1899].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 55, 143 [1897].

durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat fällen liess. Auch wenn man nach M. und G. das genannte Chlorpyrazolchlormethylat mit Ammoniumcarbonat auf 200° erhitzt, ist jene starke Base das in grösster Menge entstandene Reactionsproduct. Sie ist natürlich in Form von Carbonat zugegen und kann erst nach Zusatz von Natronlauge mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt werden. Dieser Base kommt nun die Formel  $C_{11}H_{13}N_3$  und nach Entstehung und Eigenschaften die Constitution eines 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-iminopyrins zu.

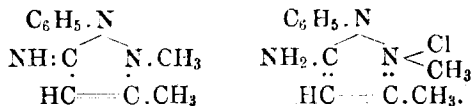
Das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-iminopyrin ist, wie oben erwähnt, eine starke Base, die in ihrem chemischen Verhalten Aehnlichkeit mit Guanidin und Piperidin besitzt. Es bildet ein wohlcharakterisirtes Carbonat, das an der Luft beständig ist und die Zusammensetzung  $C_{11}H_{13}N_3, CO_3H_2 + H_2O$  besitzt. Es ist eine secundäre Base: der Imidwasserstoff kann durch Alkyle und Acyle substituirt sein. Die in der Imidogruppe alkylirten Iminopyrine erhält man am einfachsten durch Einwirkung der betreffenden primären Alkylamine auf das Chlorpyrazolchlormethylat.

Sie entstehen auch durch Einwirkung von Alkylhalogen auf Iminopyrin. Die Alkyliminopyrine bilden keine Säurederivate mehr, sie verbinden sich aber mit Jodmethyl zu quaternären Ammoniumjodiden.

Erhitzt man Iminopyrin mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 160°, so bleibt es vollständig unverändert.

Bemerkenswerth ist, dass die Säurederivate des Iminopyrins noch so stark basische Eigenschaften besitzen, dass sie auf Pflanzenfarben alkalisch reagiren und sich mit Normalsäure titiren lassen. Doch ist die Basicität bei den verschiedenen Säurederivaten eine verschieden starke. Während einige rothes Lakmuspapier bläuen und Curcumapapier bräunen, wie die Acetylverbindung, das Urethan und der Harnstoff des Iminopyrins, reagirt das 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-benzoyliminopyrin nur auf rothes Lakmuspapier alkalisch, aber nicht mehr auf Curcuma; die Benzolsulfonverbindung dagegen reagirt nicht mehr alkalisch und löst sich nur in überschüssiger Säure.

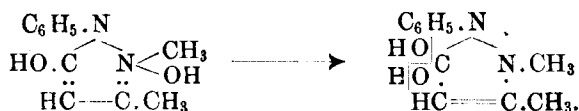
Die basischen Eigenschaften der Acylderivate weisen darauf hin, dass es jedenfalls nicht die an Stelle der beiden Chloratome des Antipyrinchlorids eingetretene Imidogruppe ist, welche bei der Salzbildung die Säure bindet. Wenn man dem Antipyrin die Formel eines 1-Phenyl 2.3 dimethyl-5-pyrazolons zuschreibt, ergeben sich für Iminopyrin und dessen Chlorhydrat ungezwungen die folgenden Formeln:



Die Salze des Iminopyrins und seine Derivate sind nach dieser Auffassung Derivate des 5-Aminopyrazols. Thatsächlich geht ja auch, wie die Publication von M. und G.<sup>1)</sup> zusammen mit meinen obigen Angaben zeigt, das Antipyrinchlorid bei der Einwirkung von Ammoniak, bezw. dessen Carborat, unter den von M. und G. eingehaltenen Bedingungen in 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol über, bei welchem Uebergang das Iminopyrin als Zwischenproduct betrachtet werden muss.

Die Addition von Halogenalkyl an Iminopyrin muss man sich analog der Salzbildung denken. Die rationelle Nomenclatur der Additionsproducte von Jodmethyl an Iminopyrin und an Methyliminopyrin ist demnach 1-Phenyl-3-methyl-5-methylamino-pyrazol-2-jodmethylat und 1-Phenyl-3-methyl-5-dimethylamino-pyrazol-2-jodmethylat.

In Vorstehendem bevorzuge ich die Auffassung des Antipyrins als eines Pyrazolons in Uebereinstimmung mit Knorr und im Gegensatz zu Michaelis, der für die Betaïnformel (= 2.5-Pyrazolformel) eintritt. Ich habe mich dieser Auffassung angeschlossen, da mich Hr. W. Roser darauf hinwies, dass sie einem allgemeinen Gesichtspunkt gerecht wird. Es besteht bekanntlich die Gesetzmässigkeit, dass Ammoniumbasen mit der Atomgruppe  $\text{>C} = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Alkyl} \end{smallmatrix}$  unter Verschiebung des Hydroxyls und Aenderung der Bindungsverhältnisse in sogen. Pseudobasen übergehen. Nach solcher Gesetzmässigkeit ist der normale Verlauf, dass die primär aus Antipyrinsalzen abgeschiedene Ammoniumbase sich unter Wanderung des Hydroxyls und Verschiebung der Doppelbindungen umlagert; das Reactionsproduct ist das Antipyrin = eine Pseudobase:



Unter dem Gesichtspunkt, dass in dem Antipyrin eine Pseudobase vorliegt, erklärt sich dann dessen scheinbar abnormes Verhalten bei der Salzbildung, bei der Addition von Alkylhalogen, bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid u. s. w.; bei allen diesen Umsetzungen werden unter Verschiebung der Bindungen Salze gebildet, die sich nicht von der Pseudobase, sondern natürlicher Weise von der Base selbst ableiten.

Um die Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-chlormethylats aus Antipyrin zu verstehen, braucht es nicht der complicirteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 726 [1901].

Erklärungsweisen von Michaelis oder Knorr<sup>1)</sup>; es dürfte zunächst Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome stattfinden, von denen eines an das Stickstoffatom wandert<sup>2)</sup>.

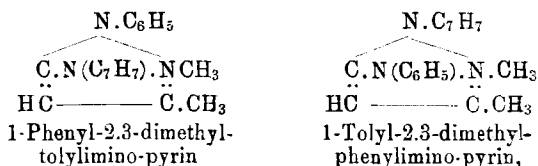
### Darstellung des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-imino-pyrins.

#### a) Mit wässrigem Ammoniak.

Ein Theil Antipyrinchlorid wird mit 3–4 Theilen 25-procentigen wässrigen Ammoniaks 6 Stunden auf 125–150° erhitzt. Nach dem Erkalten verdampft man das überschüssige Ammoniak, löst den Rückstand in Wasser, versetzt mit viel starker Natronlauge und schüttelt die Flüssigkeit bis zur Erschöpfung mit Benzol aus. Von der Benzollösung, welche neben Iminopyrin etwas Antipyrin enthält, wird nach dem Trocknen das Benzol abdestillirt; der Rückstand wird wieder in Benzol gelöst und so lange bei gewöhnlicher Temperatur feuchte<sup>3)</sup> Kohlensäure eingeleitet, als dadurch ein Niederschlag von Iminopyrin-carbonat entsteht. Diesen filtrirt man ab — das Filtrat enthält das nebenbei entstandene Antipyrin —, wäscht mit Benzol nach und lässt ihn an der Luft trocknen. Das erhaltene, gewöhnlich etwas röthlich gefärbte Pulver ist für die meisten Zwecke verwendbares Iminopyrin-carbonat. Die Ausbeute beträgt bis zu 90 pCt. vom angewandten Chlormethylat. Zur Reinigung kann man das Salz in Wasser lösen, die filtrirte Lösung nochmals mit Natronlauge und Benzol behandeln und aus der Benzollösung wieder als Carbonat fällen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2398 [1899]; Ann. d. Chem. 328, 86 [1903].

<sup>2)</sup> Wenn nach der von Michaelis vertretenen Auffassung in dem Iminopyrin die Imidogruppe eine Brücke bildet, würden die Aryliminopyrine noch ein besonderes Interesse bieten; denn es könnte z. B. das aus 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon erhaltliche 1-Phenyl-2.3-dimethyl-tolylimino-pyrin identisch sein mit dem aus 1-Tolyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon erhaltlichen 1-Tolyl-2.3-dimethyl-phenylimino-pyrin:



dann wäre die Auffassung von Michaelis als richtig erwiesen.

Erweisen sich jene Verbindungen nicht als identisch, so besteht eventuell die Möglichkeit einer sehr eigenthümlichen sterischen Isomerie.

Die so gegebene Frage dürfte einer experimentellen Untersuchung werth sein.

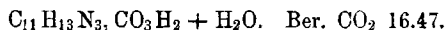
<sup>3)</sup> Trockne Kohlensäure ruft fast keinen Niederschlag hervor.

## b) Mit Ammoniumcarbonat.

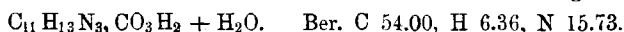
Ein Theil Antipyrinchlorid wird mit 1—2 Theilen Ammoniumcarbonat im Rohr 12 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt in wenig warmem Wasser gelöst und dann mit Aether ausgezogen, wodurch nebenbei entstandenes 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol und 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol entfernt werden. Man dampft nun die wässrige Lösung zur Verjagung der Hauptmenge unveränderten Ammoniumcarbonats auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand in etwas Wasser auf, versetzt mit concentrirter Natronlauge und schüttelt das Iminopyrin mit Benzol aus. Die Benzollösung wird wie oben angegeben weiter behandelt.

Iminopyrin-carbonat ist in Wasser und in heissem Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Durch Umkrystallisiren aus seinem halben Gewicht absoluten Alkohols erhält man es in farblosen Prismen.

Lufttrocknes, aus der Benzollösung gefälltes Carbonat ergab 16.37 pCt. CO<sub>2</sub>.



Mol.-Gewicht ber. 267; bei der Titration mit *n*-Salzsäure gef. 262.



(Aus Alkohol krystallisirt). Gef. » 54.43, » 6.48, » 16.22.

Ausser diesem Carbonat scheint das Iminopyrin auch noch Verbindungen mit anderem Kohlensäure- und Wasser-Gehalt einzugehen, wenigstens wurden bei Präparaten von verschiedener Darstellung folgende Zahlen erhalten:

C 56.38, 56.14, 56.22. H 6.29, 6.30, 6.40. N 16.66, 16.50, 16.49.

Mit Säuren übergossen, braust Iminopyrincarbonat auf. Durch Neutralisiren mit starken Säuren erhält man gut krystallisirende, neutral reagirende Salze. Aus ihrer Zusammensetzung ergibt sich, dass das Iminopyrin eine einsäurige Base ist.

Versetzt man die Lösung eines reinen Iminopyrinsalzes mit concentrirter Natronlauge, so wird die freie Base als Oel ausgeschieden, das beim Schütteln mit Aether, leichter mit Benzol oder Chloroform, in Lösung geht. Destillirt man das Benzol von der mit Kali gut getrockneten Lösung ab und lässt den Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali stehen, so erhält man das Iminopyrin als hygroskopische Krystallmasse, die an der Luft zerfliesst und schliesslich durch Anziehung von Kohlensäure fest wird. Die reine Verbindung schmilzt bei 63°.

Iminopyrin ist als Carbonat gegen Permanganat längere Zeit beständig, ebenso in aurer Lösung. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden nicht reducirt, Ferricyankalium sehr lang-

sam. Mit Chromsäure bildet Iminopyrin ein gut krystallisirendes saures Chromat.

Verhalten der Salze des Iminopyrins gegen:

concentrirte Schwefelsäure — löst farblos,

Eisenchlorid — keine Reaction,

Salpetrige Säure — Gelbfärbung,

Ferrocyanwasserstoff — in nicht zu verdünnter Lösung weisser, krystallinischer Niederschlag,

Chromsäure — Fällung,

Chlorkalk — fällt sehr verdünnte saure Lösung aus concentrirter Lösung amorpher Niederschlag.

Geeignet zum Nachweis und Identificiren des Iminopyrins sind das Pikrat, die Benzoyl- und die Benzolsulfon-Verbindung.

#### Iminopyrin-chlorhydrat

gewinnt man durch Neutralisiren von Iminopyrincarbonat mit Salzsäure und Eindampfen, zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator bis zur Trockne. Die erhaltene Salzmasse wird aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann grosse, wohlausgebildete Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 192°.

$C_{11}H_{13}N_3, HCl$ . Ber. Cl 15.85. Gef. Cl 15.81.

#### Iminopyrin-chlorplatinat.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von salzsaurem Iminopyrin mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Stehen das Platin-salz in rothen Krystallen aus. Zersetzungspunkt 207°.

$(C_{11}H_{13}N_3, HCl)_2PtCl_4$ . Ber. Pt 24.88. Gef. Pt 24.90.

#### Iminopyrin-bromhydrat

wird ebenso dargestellt wie das Chlorhydrat. Man krystallisirt das Salz aus der Hälfte seines Gewichts absoluten Alkohols um und erhält es so in schönen Nadeln vom Schmp. 196°.

$C_{11}H_{13}N_3, HBr$ . Ber. Br 30.00. Gef. Br 30.14.

#### Iminopyrin-pikrat

entsteht durch Fällen von Iminopyrinlösung mit Pikrinsäure. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schöne, gelbe Spiesse vom Schmp. 191°, schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_{11}H_{13}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. N 20.20. Gef. N 20.40.

#### Iminopyrin-äthylurethan.

Eine Lösung von Iminopyrincarbonat oder einem anderen Iminopyrinsalz in wenig Wasser wird unter Abkühlen mit Natronlauge und der nöthigen Menge Chlorkohlensäureäthylester tüchtig geschüttelt.

Das Urethan scheidet sich bald als weisses Krystallpulver aus. Es wird abfiltrirt und getrocknet. Aus dem Filtrat kann der gelöste Antheil durch Sättigen mit Kaliumcarbonat gefällt werden. Das trockne Präparat wird durch Lösen in absolutem Alkohol von anhaftenden anorganischen Salzen befreit; nach dem Verdampfen der filtrirten Lösung bleibt das Urethan als Krystallmasse zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in glänzenden Nadeln, bei langsamem Verdunsten in grossen, wohlausgebildeten Prismen.

$C_{11}H_{12}N_3CO_2C_2H_5$ . Ber. N 16.22. Gef. N 16.51.

Iminopyrinäthylurethan schmilzt bei 178°. Es ist in Wasser leicht löslich mit stark alkalischer Reaction auf Lakmus wie auf Curcuma. Von Chloroform wird es leicht gelöst, schwieriger von Benzol und Essigester.

#### Benzoyl-iminopyrin

erhält man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Iminopyrin. Eine Lösung von 25 g salzsaurem Iminopyrin in wenig Wasser wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt und die freie Base mit 250 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und filtrirt. Man giebt dann 6 g calcinirte Soda und 14 g Benzoylchlorid hinzu und kocht das Gemenge zwei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Aus der heiss filtrirten Benzollösung krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge des Benzoyliminopyrins in Prismen aus. Zieht man das ungelöst zurückbleibende Chlor-natrium mit Wasser aus, so erhält man noch etwas Benzoylverbindung. Zur Reinigung kann man sie in lauwärmer, stark verdünnter Salzsäure lösen und die filtrirte Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak fällen. Die Substanz fällt als voluminöser Niederschlag aus, der beim Stehen und Umrühren in feine Nadelchen übergeht. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. Benzoyliminopyrin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gestreiften Prismen und schmilzt bei 176°.

$C_{18}H_{17}N_3O$ . Ber. C 73.97, H 5.82, N 14.38.

Gef. » 73.94, » 6.00, » 14.67.

Auch nach Schotten-Baumann lässt sich Iminopyrin leicht benzoyliren.

Benzoyliminopyrin ist in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, schwer in kaltem Wasser. Diese Verbindung ist eine starke Base; ihre Lösung in verdünntem Alkohol bläut rothes Lakmuspapier. mit Salzsäure bildet sie ein leicht krystallisirendes, neutral reagirendes Salz. Bei der Titration mit *n*-Salzsäure und Methylorange als Indicator wurde das Mol.-Gew. zu 291.8 gefunden; berechnet 291.

## Benzolsulfon-iminopyrin.

Eine wässrige Lösung von Iminopyrincarbonat wird mit der berechneten Menge Benzolsulfchlorid und überschüssiger Natronlauge gut gerührt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Benzolsulfverbindung in festem Zustande aus. Man rührt solange, bis der Geruch nach Benzolsulfchlorid verschwunden ist, filtrirt das Product ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Durch Umkrystallisiren aus Sprit erhält man das Benzolsulfoniminopyrin rein.

$C_{17}H_{17}N_3SO_2$ . Ber. S 9.78, N 12.84.

Gef. » 10.22, » 13.04.

Benzolsulfoniminopyrin ist in Wasser schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in schönen Prismen auskrystallisirt. Schmp. 211°. Es reagirt nicht mehr alkalisch, besitzt aber noch basische Eigenschaften, da es sich in Säure löst; durch Alkali wird es aus dieser Lösung wieder krystallinisch gefällt.

## 1-Phenyl-2.5-dimethyl-5-methyliminopyrin.

Erhitzt man Iminopyrin mit Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100—125°, so entsteht — je nach den Versuchsbedingungen — 2.5-Methyliminopyrin neben dem Jodmethylat und unverändertem Iminopyrin. Da sich aber die tertiäre Base von der secundären nicht glatt und einfach trennen lässt, stellt man das 2.5-Methyliminopyrin einfacher dar durch Einwirkung von Methylamin auf das Chlorpyrazolchloromethylat.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazolchloromethylat wird mit der gleichen Gewichtsmenge 33-procentiger Methylaminlösung acht Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird ebenso wie bei der Darstellung von Iminopyrincarbonat weiter verarbeitet und die Base aus der Benzollösung als Carbonat gefällt. Die methylirte Base gleicht in ihren Eigenschaften sehr dem Iminopyrin.

Das

## Pikrat des 5-Methyliminopyrins

erhält man aus dem Carbonat durch Fällen mit Pikrinsäure. Es krystallisirt aus Wasser in goldgelben, glänzenden Nadelchen und schmilzt bei 131°.

$C_{12}H_{13}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. N 19.53. Gef. N 19.71.

Zur Darstellung des

## 5-Methyliminopyrin-Jodmethylats

wurden 5 g Iminopyrincarbonat mit 5 ccm Jodmethyl und 5 ccm Methylalkohol 12 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Verjagen des Holzgeistes krystallisirte der Rückstand in grossen Blättern. Das Product wurde mit Wasser übergossen und mit schwefliger Säure



versetzt, wodurch eine klare, hellgelbe Lösung erhalten wurde. Concentrirte Natronlauge fällte daraus ein Oel, das nur zum kleinsten Theil in Benzol löslich war. Von Chloroform wurde es leicht aufgenommen. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde zur Reinigung in warmem Wasser gelöst, filtrirt und verdampft. Das als fast farblose Krystallmasse zurückbleibende Jodmethylat wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt und bildet dann farblose Nadelchen vom Schmp. 183°.

$C_{13}H_{18}N_3J$ . Ber. J 37.02. Gef. J 36.78.

2.5-Methyliminopyrinjodmethylat ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich und von neutraler Reaction. Es ist identisch mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-dimethylamino-pyrazol-2-jodmethylat.

#### 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-äthyliminopyrin

erhält man durch Einwirkung von Aethylamin auf Antipyrinchlorid. Gleiche Theile Chlorpyrazolchlormethylat und 33-procentige wässrige Aethylaminlösung wurden 8 Stunden im Rohr auf 125° erhitzt. Das Product wurde ebenso wie bei der Darstellung von Iminopyrin verarbeitet und das Aethyliminopyrin aus der Benzollösung durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat gefällt.

Das

#### Pikrat des 5-Aethyliminopyrins

wurde aus dem Carbonat durch Pikrinsäurelösung gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol bildet es schöne, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 110°.

$C_{13}H_{17}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. N 18.92. Gef. N 19.08.

#### 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrin.

Das durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 4-Methylantipyrin erhaltene Chlormethylat des 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-chlorpyrazols<sup>1)</sup> reagirt leicht mit Ammoniak, wenn man es mit der dreibis vierfachen Menge concentrirten, wässrigen Ammoniaks 6—8 Stunden auf 100—150° erhitzt. Es entsteht in sehr guter Ausbeute das 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrin. Man erhält das

#### 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrin-carbonat,

wenn man in die Benzollösung der freien Base Kohlensäure einleitet, als luftbeständigen Niederschlag. Das Salz wird ebenso gereinigt wie das oben beschriebene Carbonat des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-

<sup>1)</sup> Von Michaelis, Voss und Greiss dargestellt aus dem 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-chlorpyrazol; diese Berichte 34, 1300 [1901].

iminopyrins, dem es in seinen Eigenschaften vollständig gleicht. Es ist ebenso leicht löslich in Wasser und Alkohol mit stark alkalischer Reaction. Aus Alkohol krystallisirt es in Blättern oder Tafeln, bei langsamem Verdunsten in grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Lufttrockenes, aus der Benzollösung durch Kohlensäure gefälltes 4-Methyliminopyrincarbonat ergab bei der Titration mit  $\gamma$ -Salzsäure ein Molekular-Gewicht von 282; berechnet für  $C_{12}H_{15}N_3 \cdot CO_2H_2 + H_2O$ : 281.

Die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, exsiccator-trockene Verbindung ergab:

$C_{12}H_{15}N_3 \cdot CO_2H_2$ . Ber. N 15.97. Gef. N 16.03.

Das

Pikrat des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrins ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättern und schmilzt bei 115°.

$C_{12}H_{15}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. N 19.53. Gef. N 19.54.

Saures Chromat des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrins.

4-Methyliminopyrincarbonat wird in heissem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von Chromsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Beim Erkalten und Umrühren verwandelt er sich in ein orangerotes Krystallmehl, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Schmp. 115—116°.

$2C_{12}H_{15}N_3 \cdot 3CrO_2$ . Ber. Cr 22.25, N 11.96.

Gef. » 22.26, » 11.70.

1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-benzoyliminopyrin.

5 g 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-iminopyrincarbonat werden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 10 g 35-proc. Natronlauge vermischt und mit 3 g Benzoylchlorid tüchtig geschüttelt, bis sich die Benzoylverbindung in festem Zustande abgeschieden hat; dann wird das Product abfiltrirt und mit kalter Kochsalzlösung gewaschen. Den gelösten Rest kann man durch Ausschütteln mit Chloroform oder Essigester der Lauge entziehen. Die Benzoylverbindung wird gereinigt durch Lösen in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, Filtriren und Füllen mit Ammoniak. Beim Umrühren fällt die Substanz als Krystallmehl aus. Sie wird schliesslich aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt. In Wasser ist das 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-benzoyliminopyrin reichlich löslich, schwerer in heissem als in lauwarmem. Erwärmt man eine concentrirte, lauwarme, wässrige Lösung bis zum Kochen, so scheidet sich die Verbindung ölig aus; aus Wasser krystallisirt sie in gerade abgeschnittenen, glänzenden Prismen, die ein Molekül Wasser enthalten. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, auch auf Curcuma. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 146°.

Bei 80—100° getrocknet, verlor die Substanz 5.40 pCt. Wasser; berechnet für  $C_{19}H_{19}N_3O + H_2O$ : 5.57 pCt. Wasser.

$C_{19}H_{19}N_3O$ . Ber. C 74.75, H 6.23, N 13.77.

Nach dem Trocknen gef. » 75.04, » 6.52, » 13.89.

### 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-methyliminopyrin

erhält man aus dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-chlorpyrazols durch Einwirkung von Monomethylamin. Das Carbonat fällt beim Einleiten von Kohlensäure in die Benzollösung ebenso aus wie die oben beschriebenen Carbonate, denen es vollständig gleicht.

Das

Pikrat des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-methyliminopyrins krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in feinen, gelben Nadelchen und schmilzt bei 123°.

$C_{13}H_{17}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. N 18.92. Gef. N 19.20.

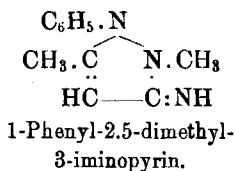
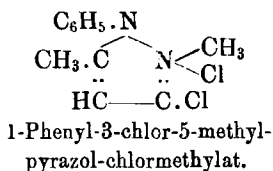
### Jodmethylat des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-methyliminopyrins.

Das Tetramethyliminopyrin verbindet sich direct mit Jodmethyl zum Jodid der Ammoniumbase. Zu seiner Darstellung wurde Tetramethyliminopyrincarboxylat in Wasser gelöst, überschüssige, concentrirte Natronlauge zugegeben und die freie Base mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde die Hauptmenge des Benzols abdestillirt und die concentrirte Lösung mit überschüssigem Jodmethyl vermischt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und trennte sich unter starker Erwärmung in zwei Schichten. Zur Vollendung der Reaction wurde noch 2 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde das Benzol verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, mit Natronlauge versetzt und zur Entfernung etwa unveränderter tertiärer Base mit Benzol ausgeschüttelt; alsdann wurde das Jodmethylat mit Chloroform ausgezogen. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Jodid wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von wasserfreiem Aether unter Umrühren als Krystallmehl gefällt.

$C_{14}H_{20}N_3J$ . Ber. J 35.57. Gef. J 35.87.

1-Phenyltetramethyliminopyrinjodmethylat schmilzt bei 130°. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, nicht löslich in Benzol; bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man es in wohlausgebildeten Krystallen. Seiner Constitution nach ist es als 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-dimethylamino-pyrazol-2-jodmethylat aufzufassen.

Eine dem Iminopyrin analoge Verbindung erhält man aus dem Chlormethylat des 1-Phenyl-3-chlor-5-methylpyrazols, dem Isoantipyrimchlorid, durch Umsetzung mit Ammoniak.



Trotz der Verschiedenheit in der Constitution zeigt das Isoiminopyrin = 1-Phenyl-2.5-dimethyl-3-iminopyrin die grösste Aehnlichkeit mit dem 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-iminopyrin, die in den angegebenen Formeln zum Ausdruck gelangt.

#### 1-Phenyl-2.5-dimethyl-3-iminopyrin.

Die Darstellung ist genau dieselbe wie die des Iminopyrins. Isoantipyrim wurde nach der von Michaelis und Pasternack <sup>1)</sup> für die Darstellung des Antipyrimchlorids gegebenen Vorschrift durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-chlor-5-methylpyrazols übergeführt und Letzteres mit der vierfachen Menge concentrirten, wässrigen Ammoniaks 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die Verarbeitung auf Isoiminopyrincarbonat geschah ebenso wie bei Iminopyrincarbonat. Das Isoiminopyrincarbonat gleicht dem Carbonat des Iminopyrins vollständig.

Das

Pikrat des 1-Phenyl-2.5-dimethyl-3-iminopyrins, erhalten durch Fällen von Isoiminopyrincarbonatlösung mit Pikrinsäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich; durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser erhält man es in schönen, goldgelben Nadeln.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ . Ber. N 20.20. Gef. N 20.04.

Höchst a/M. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2404 [1899].