

Mitteilungen.

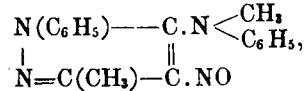
648. A. Michaelis und Georg Mielecke: Über die Nitrosoverbindungen der Pseudopyrine und über 2-Alkyl-anilopyrine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

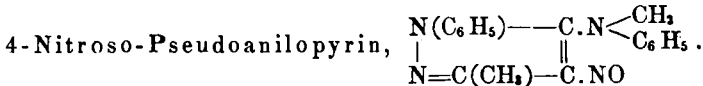
(Eingegangen am 26. Oktober 1907.)

In der Pyrinreihe¹⁾ sind bis jetzt nur Nitrosoverbindungen der Antipyryne bekannt, während sich in die Thio-, Seleno- und Anilopyryne eine Nitrosogruppe nicht einführen ließ. Es hat sich nun ergeben, daß im Gegensatz hierzu die mit den Pyrienen isomeren Pseudopyryne ganz ausnahmslos solche Nitrosoverbindungen zu bilden vermögen, die sämtlich von intensiv grüner Farbe sind.

Bei den Pseudothiopyrienen und Pseudoselenopyrienen ist dies kürzlich von Michaelis und Dorn²⁾, bezw. Michaelis und von der Hagen³⁾ nachgewiesen. Wir haben nun gefunden, daß auch das Pseudoanilopyrin und namentlich leicht die höheren Homologen desselben, die in 5-Stellung ein höheres Alkyl enthalten, hierzu befähigt sind. Diese Nitrosoverbindungen, wie



bilden sehr schön ausgebildete, dicke, grüne Krystalle. Auch die Pseudoantipyryne geben solche Körper, doch scheinen dieselben schwer isolierbar zu sein. Versetzt man z. B. eine Eisessiglösung von 1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxy-pyrazol (Pseudoäthylantipyrin) mit salpetrigsaurem Natrium, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit intensiv grün, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grünes Öl aus. Es ist aber bis jetzt nicht gelungen, aus diesem, das schnell eine dunkle Farbe annimmt, eine krystallisierte Nitrosoverbindung zu isolieren.



Eine Lösung von Pseudoanilopyrin in wenig Eisessig wurde unter guter Kühlung allmählich mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung der äquivalenten Menge von salpetrigsaurem Natrium versetzt und die

¹⁾ Ann. d. Chem. **330**, 117.

²⁾ Ann. d. Chem. **352**, 190, 192.

³⁾ Ann. d. Chem. **352**, 197 und Dissertation des Hrn. von der Hagen.

dann braun gefärbte Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Es schied sich ein dunkelgrünes Öl ab, das, von der überstehenden, gelblich gefärbten Flüssigkeit getrennt, im Exsiccator nach einiger Zeit erstarrte. Aus der ätherischen Lösung dieses Körpers, die bis zur Trübung mit Petroläther versetzt war, schieden sich dann im verschlossenen Gefäß allmählich dunkelgrüne Krystalle der reinen Nitrosoverbindung aus.

0.1102 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 771 mm).

Ber. N 19.17. Gef. N 19.24.

Die Verbindung bildet blatt- bis tafelfartige, dunkelgrüne Krystalle, schmilzt bei 89° und ist in Alkohol, Äther und Essigäther leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Eine Lösung von Phenol in Schwefelsäure wird von der Verbindung rot gefärbt; gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser und übersättigt sie mit Natronlauge, so entsteht eine grüne Färbung. Die gleiche Reaktion zeigen alle weiter unten beschriebenen Nitrosokörper.

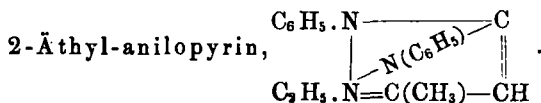
Salzsaures Salz $C_{17}H_{16}(NO)N_3, HCl$. Die Nitrosoverbindung hat noch schwach basische Eigenschaften, indem sie sich in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe löst. Das reine Salz erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Nitrosoverbindung, wobei sich das Salz in gelben Nadeln ausscheidet, die mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

0.1628 g Sbst.: 0.0674 g AgCl.

Ber. Cl 10.84. Gef. Cl 10.46.

Das Salz schmilzt bei 156° unter Aufschäumen und wird an der Luft allmählich, mit Wasser sofort unter Abgabe von Salzsäure grün.

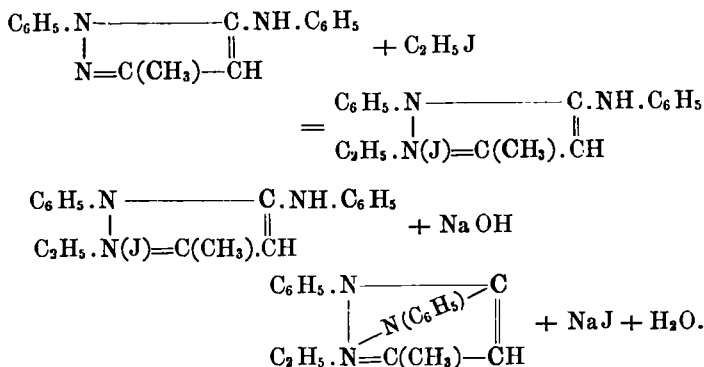
Zur Darstellung der höheren Homologen der Pseudoanilopyrine bzw. deren Nitrosoverbindungen war zunächst die Gewinnung der 2-Alkylanilopyrine nötig



Um diese und die nachfolgend beschriebenen Pyrine zu erhalten, wurden zwei Methoden angewandt. Die erste bestand darin, vermittels der von Knorr und dessen Schülern beschriebenen 2-Alkyl-anti-pyrine durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid die Antipyrin-chloride darzustellen und diese durch Erhitzen mit Anilin, wie früher bei dem Anilopyrin¹⁾ beschrieben, in die 2-Alkyl-anilopyrine überzuführen. Bei der zweiten, einfacheren und allgemeineren Methode gingen wir von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol aus, führten

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3275 [1904].

dies durch Erhitzen mit Jodalkylen in die entsprechenden Jodalkylate über, die zugleich die jodwasserstoffsauren Salze der entsprechenden 2-Alkyl-anilopyrine waren, und schieden aus der wäßrigen Lösung derselben durch Natronlauge die freien Pyrine ab, z. B.:



Es wurden so das 2-Äthyl-, 2-Propyl- und 2-Benzyl-anilopyrin dargestellt und aus diesen über die Jodmethylate die Pseudoanilopyrine gewonnen.¹⁾

Das Äthylanilopyrin krystallisiert aus einer Lösung in wenig Äther, die bis zur Trübung mit Petroläther versetzt ist, in schön ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen von schwach gelber Farbe, die dem monoklinen System angehören und die verzerrten Formen des Gipses besitzen. Es schmilzt bei 69.5°, siedet unter 22 mm Druck (jedoch nicht ganz unzersetzt) bei 230° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Die alkoholische Lösung färbt rotes Lackmuspapier stark blau.

0.1326 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₈H₁₉N₃. Ber. C 77.97, H 6.86, N 15.16.

Gef. » 77.71, » 7.00, » 15.11.

Die Salze des Äthylanilopyrins sind fast alle durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch; es fällt aus einer ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas in feinen, weißen Nadeln aus; das Platindoppelsalz, (C₁₈H₁₉N₃, HCl)₂PtCl₄, krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 199°.

0.1743 g Sbst.: 0.0351 g Pt.

Ber. Pt 20.39. Gef. Pt 20.14.

¹⁾ Über viele Einzelheiten der nachstehend beschriebenen zahlreichen Verbindungen siehe die Inaugural-Dissertation: Über 2-Äthyl-, Propyl- und Benzyl-anilopyrin von G. Mielecke. Rostock 1907.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $C_{18}H_{19}N_3, HJ$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base durch Jodkalium als rasch erstarrendes Öl aus und krystallisiert aus Wasser in weißen, glänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich und identisch mit dem Jodäthylat des Phenylmethylanilinopyrazols. Schmp. 182°.

0.1624 g Sbst.: 0.01016 g AgJ.

Ber. J 31.36. Gef. J 31.19.

Das Pikrat, $C_{18}H_{19}N_3, C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen und schmilzt bei 131°.

0.1270 g Sbst.: 18.1 ccm N (21, 765 mm).

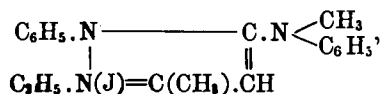
Ber. N 16.6. Gef. 16.36.

Das Chromat, $(C_{18}H_{19}N_3)_2H_2Cr_2O_7$, aus einer essigsäuren Lösung der Base durch Kaliumbichromat gefällt, krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 178°.

0.1086 g Sbst.: 0.0208 g Cr_2O_3 .

Ber. Cr 13.58. Gef. 13.77.

Mit Jodalkylen verbindet sich das Äthylanilopyrin leicht beim gelinden Erwärmen. Das Jodmethylat,

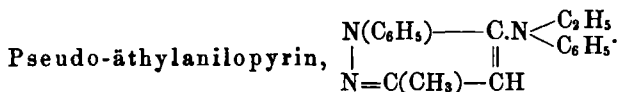


krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die bei 159° schmelzen.

0.2190 g Sbst.: 0.1226 g AgJ.

Ber. J 30.22. Gef. J 30.24.

Das Jodäthylat, $C_{18}H_{19}N_3, C_2H_5J$, bildet große wasserhelle Krystalle und schmilzt bei 146° (Ber. J 29.25. Gef. J 28.97), das Jodpropylat kleine weiße Blättchen vom Schmp. 107° (Ber. J 28.33. Gef. J 28.30). Auch das Jodbenzoylat (Schmp. 187°) und das Jodacetylal (Schmp. 180.5°) wurden dargestellt.



Die Verbindung wird leicht durch Destillation des Jodäthylats des Äthylanilopyrins erhalten. Nach Abspaltung des Jodäthyls geht es unter 20 mm Druck bei 235° als gelbes Öl über und ist nach nochmaliger Destillation rein.

0.2098 g Sbst.: 0.6002 g CO_2 , 0.1332 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{18}H_{19}N_3$. Ber. C 77.97, H 6.86, N 15.16.

Gef. > 78.03, > 7.06, > 15.37.

Das Pseudoäthylanilopyrin erstarrt nicht beim Abkühlen oder längeren Stehen und reagiert neutral. Es löst sich in verdünnter Salz-

säure, wird aber durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. Durch Erhitzen mit Jodäthyl im Einschmelzrohr erhält man ein Jodäthylat, das mit dem des Äthylanilopyrins identisch ist. Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{19}N_3, HCl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 189° und bildet gelbe Blättchen (Ber. Pt 20.39. Gef. Pt 20.05).

Die 4-Nitrosoverbindung,
$$\begin{array}{c} N(C_6H_5) \text{---} C.N < \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \\ | \quad \quad \quad \parallel \\ N=C(CH_3) \text{---} C.NO \end{array}$$
, wird wie

die des Pseudoanilopyrins erhalten und ebenfalls als Öl abgeschieden, das aber rasch erstarrt. Aus Äther und Petroläther umkrystallisiert, bildet es gut ausgebildete, dunkelgrüne Krystalle und schmilzt bei 98° .

0.1681 g Sbst.: 26.5 ccm N (21° , 759 mm).

Ber. N 18.18. Gef. N 18.51.

Das salzsaure Salz, wie bei der Methylverbindung angegeben erhalten, krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 140° . (Ber. Cl 10.36. Gef. Cl 10.11.)

2-*n*-Propyl-anilopyrin,
$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \text{---} \text{---} C \\ | \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ N(C_6H_5) \quad \quad \quad N(C_6H_5) \\ C_3H_7.N=C(CH_3) \text{---} CH \end{array}$$
,

krystallisiert, wie oben angegeben dargestellt, in hellgelben, derben Nadeln und schmilzt bei 50° . Reagiert stark alkalisch.

0.1914 g Sbst.: 0.5511 g CO_2 , 0.1278 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 27.5 ccm N (20° , 758 mm).

$C_{19}H_{21}N_3$. Ber. C 78.35, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 78.53, » 7.47, » 14.19.

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{21}N_3, HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert in rotgelben Blättchen und schmilzt bei 197° (Ber. Pt 19.82. Gef. Pt 19.94), das jodwasserstoffsäure Salz in weißen Nadeln vom Schmp. 173.5° (Ber. J 30.31. Gef. J 30.11). Das Jodmethylat schmilzt bei 179° , das Jodäthylat bei 118° und das Jodpropylat bei $154\text{--}155^\circ$.

Das Pseudo-*n*-propylanilopyrin,
$$\begin{array}{c} N(C_6H_5) \text{---} C.N < \begin{array}{l} C_3H_7 \\ C_6H_5 \end{array} \\ | \quad \quad \quad \parallel \\ N=C(CH_3) \text{---} CH \end{array}$$

wurde durch Destillation des Jodpropylats im luftverdünnten Raum erhalten und geht als bald erstarrendes Öl über.

0.1762 g Sbst.: 0.5049 g CO_2 , 0.1188 g H_2O . — 0.1346 g Sbst.: 16.7 ccm N (21° , 769 mm).

$C_{19}H_{21}N_3$. Ber. C 78.35, H 7.22, N 14.43.

Gef. » 78.75, » 7.49, » 14.21.

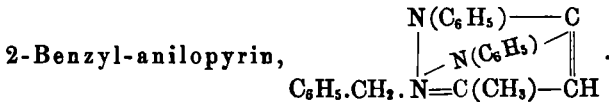
Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in sehr schön ausgebildeten, monoklinen Krystallen und schmilzt bei 74°. Sie ist leicht in organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser löslich und reagiert neutral. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 156°.

Die 4-Nitrosoverbindung, $C_{19}H_{20}(NO)N_3$, wird auch hier leicht erhalten und bildet große grüne Krystalle vom Schmp. 73°.

0.1432 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 761 mm).

Ber. N 17.50. Gef. N 17.38.

Das gelbe, salzsaure Salz schmilzt bei 129° (Ber. Cl 9.95. Gef. Cl 9.71).



Mit Benzylchlorid verbindet sich das Anilinophenylmethylpyrazol nicht mehr so leicht wie mit Jodalkylen. Man erhitzt daher das Anilinopyrazol (1 Mol.-Gewicht) mit einem Überschuß von Benzylchlorid (2 Mol.-Gewichte) 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 150°, löst den gelbbraunen, dickflüssigen Rohrinhalt in konzentrierter Salzsäure und versetzt die Lösung mit viel Wasser. Der größte Teil des unveränderten Anilinopyrazols wird ausgefällt, während alles Chlorbenzylat in Lösung bleibt. Man fällt nun mit Natronlauge das Benzylanilopyrin, schüttelt dieses mit Äther aus und löst dasselbe, nach Verdunsten des Äthers nochmals in Essigsäure. Auf Zusatz von viel Wasser fällt nun der Rest des noch vorhandenen Anilinopyrazols aus, und aus dem Filtrat kann man, wie oben angegeben, das Benzylanilopyrin rein abscheiden. Es wird zuletzt wie die 2-Alkyl-anilopyrine aus Äther unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert.

0.1628 g Sbst.: 0.4847 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. C 81.41, H 6.19, N 12.39

Gef. » 81.20, » 6.51, » 12.33.

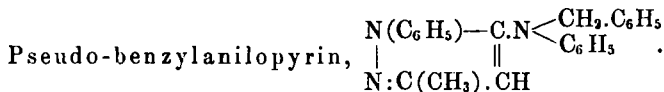
Das Benzyl-anilopyrin krystallisiert in großen, derben Nadeln von hellgelber Farbe, schmilzt bei 84° und reagiert stark alkalisch.

Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{21}N_3 \cdot HCl$, krystallisiert beim Verdunsten der salzsauren Lösung der Base mit Krystallwasser in Rhomboedern und schmilzt bei 99°. (Ber. Cl 9.45. Gef. Cl 9.27.) Das Platindoppelsalz bildet rotgelbe Nadeln vom Schmp. 206°. Das jodwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 169°, das Chromat, $(C_{23}H_{21}N_3)_2H_2Cr_2O_7$, bei 172°. Mit Jodalkylen verbindet sich das Benzyl-anilopyrin ebenso leicht wie die beschriebenen Alkylanilopyrine. Das Jodmethylat schmilzt bei 137°, das Jodäthylat bei 149°, das Jodpropylat bei 159°. Auch das Chlorbenzylat läßt sich leicht durch Erhitzen der Base mit Benzylchlorid im Wasserbad erhalten. Es krystallisiert in kleinen, glänzenden Nadeln mit 2 Molekülen Wasser und schmilzt bei 75°.

0.3258 g Sbst.: 0.0922 g AgCl. — 0.2449 g Sbst : 0.0173 g Gewichtsverlust bei 75°.

$C_{30}H_{28}N_3Cl + 2H_2O$. Ber. Cl 7.08, H_2O 7.18.

Gef. » 6.99, » 7.06.



Bei der Destillation des eben beschriebenen Chlorbenzylats im luftverdünnten Raum ging zuerst Benzylchlorid über und dann unter 18 mm Druck und 260° die Pseudoverbindung als schwach gelb gefärbtes Öl, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die ans absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1563 g Sbst.: 0.5941 g CO_2 , 0.1143 g H_2O .

$C_{23}H_{21}N_3$. Ber. C 81.41, H 6.19.

Gef. » 81.21, » 6.31.

Das Pseudo-benzylanilopyrin bildet gelbliche, stark glänzende Blättchen, schmilzt bei 83° und reagiert neutral. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{21}N_3, HCl)_2PtCl_4$, das, aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Nadeln bildet und bei 171° schmilzt.

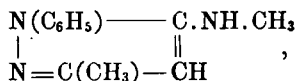
Die 4-Nitrosoverbindung, $C_{23}H_{20}(NO)N_3$, wird auch hier leicht erhalten und krystallisiert in hellgrünen Nadeln, die bei 70° schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 20.0 ccm N (21°, 759 mm).

Ber. N 15.21. Gef. N 15.16.

Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{20}(NO)N_3, HCl$, bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 134°. (Ber. Cl 8.77. Gef. Cl 8.44.)

Nachträglich bemerken wir noch, daß nach Versuchen von Hrn. Lütze im hiesigen chemischen Institut auch das Pseudo-iminopyrin,



sehr leicht eine grüne 4-Nitrosoverbindung bildet. Das genannte Pseudo-pyrim wird durch Destillation des von Stolz¹⁾ dargestellten Jodmethylats des Iminopyrins im luftverdünnten Raum als farbloses Öl erhalten. Versetzt man die essigsäure Lösung desselben mit Natriumnitrit, so scheidet sich die 4-Nitrosoverbindung sofort krystallinisch aus. Aus Äther umkrystallisiert, bildet sie schöne grüne Krystalle und schmilzt bei 139° (ber. N 26.0, gef. N 25.7).

¹⁾ Diese Berichte 36, 3279 [1903].