

Erwähnen will ich noch, daß die Verhältnisse beim Eisen, zum Teil auch beim Mangan, ganz ähnliche sind, nur ist die Aufnahmefähigkeit für Alkalien nicht mehr so ausgeprägt.

Zum Schluß darf ich vielleicht noch darauf hinweisen, daß ich in meinem Assistenten Hrn. Dr. A. Berge, welcher mir auch bei der Fortsetzung der Arbeit zur Seite stehen wird, einen ebenso umsichtigen wie unermüdeten Mitarbeiter fand, dem ich hinsichtlich der bisherigen Förderung der Untersuchung außerordentlich viel verdanke.

329. A. Michaelis und August Lachwitz: Über die Pyrine des 1,3-Dimethyl-pyrazolons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 21. Juni 1910.)

Zur Darstellung dieser Verbindungen gingen wir von dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol, $\text{N} \begin{array}{l} \text{NH} \cdots \cdots \text{C Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$, aus, das durch Einwirkung

von Jodmethyl in das Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols übergeht, indem nicht allein an das 2-Stickstoffatom Jodmethyl angelagert, sondern auch das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Methyl ersetzt wird. Durch Einwirkung von Schwefelnatrium und von Anilin auf dasselbe wurde leicht das Thiopyrin und Anilopyrin, durch Einwirkung von Silberoxyd und von Ammoniak schwieriger das Antipyryn und das Iminopyryn erhalten.

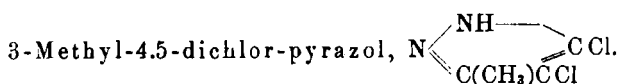
3-Methyl-5-chlor-pyrazol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$.

Das zur Gewinnung dieser Verbindung nötige 3-Methylpyrazolon wird leicht durch Zusatz einer 6-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat zu unter Wasser befindlichem Acetessigester unter gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln erhalten. Das Pyrazolon scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum Teil in weißen Krystallen aus, der Rest wird durch Eindampfen erhalten (Schmp. 215°). 1 Mol.-Gew. desselben wurde dann mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 6 Stunden auf 150° erhitzt und der Rohrinhalt, eine zähflüssige, gelblich rot gefärbte Masse, in Eiswasser gegossen, zwecks Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids. Nach Neutralisation der Lösung mit Soda wurde das Chlorpyrazol durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und Ligroin isoliert.

0.2295 g Sbst.: 0.2838 g AgCl,

$C_4H_5N_2Cl$. Ber. Cl 30.47. Gef. Cl 30.59.

Das 3-Methyl-5-chlorpyrazol krystallisiert aus Äther in kräftigen Nadeln, aus Ligroin in großen, farblosen, rhombischen Krystallen, an denen ein Makro- und Brachydoma ($\bar{p}\infty$ und $\check{p}\infty$) sowie Makro- und Brachypinakoid ($\infty\bar{p}\infty$ und $\infty\check{p}\infty$) beobachtet wurden. Es schmilzt bei 116°, hat einen unangenehmen, sehr durchdringenden Geruch und löst sich in heißem Wasser, sowie in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in kaltem Wasser, wohl aber in wäßriger Natronlauge, sowie in Säuren. Es siedet unter Atmosphärendruck gegen 258°.



Man erhält diese Verbindung, indem man die eben beschriebene mit der äquimolekularen Menge von Phosphorpentachlorid zusammengerieben längere Zeit sich selbst überläßt oder das Gemisch 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Die erhaltene harzartige Masse wird zuerst mit kaltem Wasser, dann mit warmer Natronlauge behandelt und der Rückstand aus Äther oder Alkohol umkrystallisiert.

0.1217 g Sbst.: 0.2302 g AgCl.

$C_4H_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 47.01. Gef. Cl 46.75.

Das 3-Methyl-4.5-dichlor-pyrazol bildet weiße, verfilzte Krystalle, schmilzt bei 128° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Muttersubstanz, ist aber nicht mehr löslich in Säuren. Das entsprechende Bromid, 3-Methyl-4-brom-5-chlorpyrazol, $C_4H_5N_2ClBr$, bildet sich leicht durch Zusatz der entsprechenden Menge von Brom zu einer Eisessiglösung des 3-Methyl-5-chlorpyrazols und wird durch Wasser abgeschieden. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, seidglänzenden Nadeln, schmilzt bei 140° und ist leicht in organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Alkalien, nicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich.

0.1643 g Sbst.: 0.2776 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0372 g an Gewicht verlor.

$C_4H_4N_2ClBr$. Ber. Cl 18.17, Br 40.92.

Gef. » 18.13, » 40.70.

Versetzt man eine Lösung des 3-Methyl-5-chlorpyrazols in Petroläther mit einem Überschuß von Brom, so entsteht das Perbromid, $C_4H_4N_2ClBr_3$, als gelblich rotes, körniges Pulver, das leicht Brom

verliert und durch Alkalien in das eben beschriebene 4-Monobrom-5-chlor-pyrazol übergeht. Es schmilzt bei 186°.

0.1111 g Sbst.: 0.2197 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0415 g an Gewicht verlor.

Ber. Br 67.51. Gef. Br 64.14.

Das 3-Methyl-4-jod-5-chlor-pyrazol, $C_4H_4N_2ClJ$, wird erhalten, indem man in Eisessiglösung 10 Mol.-Gew. des 3-Methyl-5-chlorpyrazols mit 8 Mol.-Gew. Jod und 2 Mol.-Gew. Jodsäure zusammenbringt und das Ganze 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Verbindung bildet, durch Wasser abgeschieden und aus Ligroin umkrystallisiert, seidenglänzende Nadeln und schmilzt bei 152°.

0.1223 g Sbst. gaben 0.1899 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0.0460 g an Gewicht verlor.

$C_4H_4N_2ClJ$. Ber. Cl 14.63, J 52.37.

Gef. » 14.47, » 52.16.

Schüttelt man eine alkalische Lösung des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols mit Benzolsulfochlorid, so wird das Wasserstoffatom der Imidogruppe in 1-Stellung leicht ersetzt, indem sich das 1-Benzolsulfon-3-methyl-5-chlor-pyrazol, $N\left\langle \begin{array}{l} N(SO_2.C_6H_5) \\ C(CH_3).CH \end{array} \right\rangle C.Cl$, als feste Masse ausscheidet, die aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1674 g Sbst.: 15.7 ccm N (12°, 710 mm) — 0.2132 g Sbst.: 0.1520 g $BaSO_4$.

Ber. N 10.91, S 12.47.

Gef. » 11.19, » 12.33.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 67° und löst sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, nicht in Wasser und wäßrigen Alkalien. In mäßig konzentrierter Salzsäure löst sie sich ebenfalls, wird aber durch Wasser wieder abgeschieden. Versetzt man die Eisessiglösung mit Brom, so entsteht leicht die bei 117° schmelzende 4-Bromverbindung, die auch analysiert wurde.

Das Jodmethylat des 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols, $CH_3N(J)\left\langle \begin{array}{l} N(CH_3) \\ C(CH_3).CH \end{array} \right\rangle C.Cl$, erhält man durch 12-stündiges Erhitzen des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols mit 1½ Mol.-Gew. Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr im Wasserbad. Es wird aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0.2349 g Sbst.: 0.2034 g AgJ.

Ber. J 46.60. Gef. J 46.78.

Das Jodmethylat bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 240°. Das entsprechende Brommethylat, $C_5H_7ClN_2, CH_3Br$, unter Anwendung von Brommethyl erhalten, schmilzt bei 276° (Ber. Br 35.47. Gef. Br 35.29), das Chloromethylat oder 1-Methylantipyrynechlorid, durch Kochen der Lösung des

Jodmethylates mit Chlorsilber dargestellt, krystallisiert mit 3 Mol. Wasser und schmilzt wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 252°.

0.1212 g Sbst.: 0.0272 g Gewichtsverlust im Vakuumexsiccator. — 0.1028 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

Ber. H₂O 22.97, Cl 30.21.

Gef. » 22.49, » 30.54.

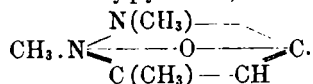
Das Platindoppelsalz dieser Verbindung, (C₆H₁₀N₂Cl)₂PtCl₆ + H₂O (rotgelbe, kompakte Krystalle) schmilzt bei 243°, das Quecksilberdoppelsalz, C₆H₁₀N₂Cl₂, HgCl₂ (weiße Blättchen) bei 136°, das Pikrat, C₆H₁₀N₂Cl · O · C₆H₂(NO₂)₂ (hellgelbe Nadeln) bei 132°.

Mit Jodäthyl entsteht das Jodäthylat des 1-Äthyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{J} \end{array} = \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$, das weiße Blättchen bildet und bei 186° schmilzt.

0.2016 g Sbst.: 0.1571 g AgJ.

Ber. J 42.22. Gef. J 42.11.

1.2.3-Trimethyl-2.5-oxypyrazol, 1-Methyl-antipyrin,



Durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine wäßrige Lösung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethylchlorpyrazols läßt sich diese Verbindung nur mit sehr schlechter Ausbeute erhalten. Sie ist bereits früher von Knorr¹⁾ durch Methylierung des Methylpyrazolons und neuerdings von B. Hadank²⁾ in gleicher Weise unter Anwendung des 1.3-Dimethylpyrazolons (durch Kondensation von Methylhydrazin mit Acetessigester gewonnen) erhalten. Da die Angaben des letzteren das Pyrin noch etwas näher charakterisierten, so seien sie hier mitgeteilt.

Zur Ausführung der Methylierung erhitzt man das 1.3-Dimethylpyrazolon etwa eine halbe Stunde mit einem Überschuß von Dimethylsulfat am Rückflußkühler zum Sieden, da die Methylierung beim Erhitzen auf dem Wasserbade immer nur unvollständig erfolgt. Das erhaltene Öl wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali übersättigt und das Pyrin mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt das Pyrin ölförmig, wird aber beim Stehen an der Luft fest und krystallinisch, indem es Wasser aufnimmt. Man reinigt es durch Destillation im luftverdünnten Raum, wobei sich

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3267 [1906].

²⁾ Untersuchungen über das 1.3-Dimethyl-5-pyrazolon und andere Kondensationsprodukte des Methylhydrazins. Inaug.-Diss. Rostock 1908.

zuerst das Krystallwasser abspaltet und dann das Antipyrin als Flüssigkeit übergeht, die an der Luft erstarrt. Es hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}N_2O + 3H_2O$.

0.1745 g Sbst.: 0.0525 g Gewichtsverlust im Vakuumexsiccator mit elektrischer Heizvorrichtung bei 60—70°. — 0.1466 g Sbst.: 0.2166 g CO_2 , 0.1189 g H_2O .

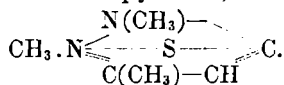
$C_6H_{10}N_2O + 3H_2O$. Ber. H_2O 30.00, C 40.00, H 8.88.
Gef. » 30.08, » 40.29, » 9.01.

0.1238 g wasserfreie Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 766 mm).

Ber. N 22.22. Gef. N 22.03.

Das 1-Methyl-antipyrin bildet krystallwasserhaltig ein weißes, krystallinisches Pulver und schmilzt bei 40.5°, wasserfrei ein Öl, das bei 310° (307—309° Knorr) unter Atmosphärendruck siedet. Es ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Äther und in Ligroin nicht löslich. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rot, mit salpetriger Säure grün. Das Platindoppelsalz und das Pikrat sind bereits von Knorr beschrieben.

1.2.3-Trimethyl-2.5-thiopyrazol, 1-Methyl-thiopyrin,



Die Verbindung wird leicht nach der allgemeinen Darstellungsweise der Thiopyrine durch Zusatz von Natriumsulphhydrat oder Schwefelnatrium zu einer alkoholischen Lösung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethyl-5-chlorpyrazols, bis die Flüssigkeit bleibend eine gelbe Farbe angenommen hat, erhalten und durch Einleiten von Kohlensäure, Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform isoliert. Sie krystallisiert aus Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das sie bei 100—105° leicht verliert, aber sehr leicht wieder aufnimmt.

0.7826 g Sbst.: 0.1236 g Gewichtsverlust bei 100—105°.

Ber. H_2O 15.97. Gef. H_2O 15.79.

0.0972 g wasserhaltige Sbst.: 0.1587 g $BaSO_4$. — 0.0864 g wasserfreie Sbst.: 14.8 ccm N (15°, 756 mm).

Ber. S 22.53, N 19.71.

Gef. » 22.41, » 19.97.

Das 1.2.3-Trimethyl-thiopyrazol schmilzt wasserfrei bei 147°, wasserhaltig bei 83° und ist sehr leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther, nicht in Ligroin löslich. Mit schwefliger Säure färbt sich die wäßrige Lösung gelb, aber es entsteht keine Fällung.

Salzsaures Salz, $C_6H_{10}N_2S, HCl$. Große prismatische Krystalle, die an der Luft zerfließen.

0.1852 g Sbst.: 0.1472 g AgCl.

Ber. Cl 49.88. Gef. Cl 19.94.

Platindoppelsalz, $(C_6H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$. Amorphes, rotbraunes Pulver, das sich gegen 320° ohne zu schmelzen zersetzt.

0.1769 g Sbst.: 0.0502 g Pt.

Ber. Pt 28.30. Gef. Pt 28.37.

Jodwasserstoffsäures Salz. Scheidet sich aus der salzsauren Lösung des Thiopyrins auf Zusatz von Jodkalium in feinen Nadeln aus und schmilzt bei 168° .

0.1620 g Sbst.: 0.1416 g AgJ.

Ber. J 47.00. Gef. J 47.16.

Unter Anwendung von 3-Methyl-5-chlor-4-brompyrazol wurde über das Jodmethylat auch das 1.2.3-Trimethyl-4-bromthiopyrazol erhalten, das aus Wasser in weißen Nadeln krystallisiert und bei 221° schmilzt.

0.1728 g Sbst.: 0.1474 g AgBr.

Ber. Br 26.19. Gef. Br 36.28.

Leitet man in eine wäßrige Lösung des 1.2.3-Trimethylthiopyrazols Chlorgas bis zur Sättigung ein, so färbt sie sich zuerst braun, dann gelb und wird zuletzt klar und fast farblos. Beim Eindampfen zur Sirupkonsistenz und Zusatz von Alkohol scheidet sich dann das Trioxyd, $C_6H_{10}N_2SO_3$, in kurzen, weißen Nadeln aus, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1723 g Sbst.: 0.2091 g $BaSO_4$.

Ber. S 16.84. Gef. S 16.66.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 227° und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Dieselbe Verbindung wird auch durch Einwirkung des Jod- oder Chlormethylates des 1.3-Dimethyl-5-chlorpyrazols auf Natriumsulfit in wäßriger Lösung erhalten.

Jodmethyl vereinigt sich mit dem Thiopyrin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erwärmung.

Das Jodmethylat, $CH_3 \cdot N(J) \left\langle \begin{array}{c} -N(CH_3)- \\ C(CH_3) \cdot CH \end{array} \right\rangle C \cdot S \cdot CH_3$, bildet schwach gelbe, derbe Krystalle und schmilzt bei 199° .

0.2050 g Sbst.: 0.1703 g AgJ.

Ber. J 44.71. Gef. J 44.89.

Das vermittels Chlorsilber erhaltene Chlormethylat enthält 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 130° , das Platindoppelsalz krystallisiert in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 225° .

0.1082 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

Ber. Pt 24.70. Gef. Pt 24.71.

Durch Destillation des Jodmethylats oder des Thiopyrins erhält man leicht die Pseudoverbindung, das 1.3-Dimethyl-5-thiomethylpyrazol, $\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \\ \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, als farbloses Öl, von schwachem Geruch, das bei 243° siedet.

0.1539 g Sbst.: 0.2509 g BaSO₄.

Ber. S 22.53. Gef. S 22.38.

Das Platindoppelsalz krystallisiert aus Alkohol und Salzsäure in goldgelben Blättchen und schmilzt bei 264° (ber. Pt 27.59, gef. Pt 27.53). Wie alle Pseudopyrine bildet diese Verbindung in salzsaurer Lösung mit

salpetrigsaurem Kalium eine grüne Nitroverbindung, $\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{CH}_3 \text{---} \\ \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{NO} \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$,

die sich sofort krystallinisch ausscheidet und aus heißem Alkohol in dunkelgrünen, seidglänzenden, zarten Nadeln krystallisiert.

0.1034 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 768 mm).

Ber. N 24.56. Gef. N 24.73.

Durch Oxydation des Pseudopyrins mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man das Sulfon, C₆H₁₀N₂SO₂, das bei 121° schmilzt und weiße, glänzende Nadeln bildet.

0.1549 g Sbst.: 0.2048 g BaSO₄.

Ber. S 18.39. Gef. S 18.15.

1.2.3-Trimethyl-2.5-anilopyrazol, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \\ \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \\ \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array} \text{C} \cdot$
1-Methyl-anilopyrin,

Auch dieses Pyrin wird sehr leicht erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. des Chlor- oder Jodmethylats des Dimethyl-5-chlorpyrazols mit 2 Mol.-Gew. reinem Anilin 2 Stunden lang auf 124° erhitzt. Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst, die klare Lösung mit Natronlauge bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei nur Anilin aufgenommen wird. Man versetzt die alkalische Flüssigkeit dann nochmals mit einem großen Überschuß von Natronlauge, wobei sich das Anilopyrin ausscheidet, das nun mit Äther aufgenommen wird. Es ist notwendig, hierbei möglichst rasch zu arbeiten, da das Anilopyrin an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und dann als Carbonat von Äther nicht gelöst wird. Beim Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator erhält man es völlig rein in schönen Krystallen.

0.1379 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.0970 g H₂O.

Ber. C 71.64, H 7.46.

Gef. » 71.35, » 7.81.

Das 1.2.3-Trimethyl-anilo-pyrazol bildet derbe, geschichtete, entfernt dem Kochsalz ähnliche Krystalle, schmilzt bei 82° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, schwer in heißem und fast nicht in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch und zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Es unter-

scheidet sich dadurch von dem Anilopyrin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{---N(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{---} \\ \diagdown \text{---N(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{---} \\ \diagup \text{C}_2(\text{CH}_3)\text{.CH} \end{array} \text{C}$, das zwar auch alkalisch reagiert, aber nur schwer ein Carbonat bildet.

Salzsaures Salz, C₁₂H₁₆N₃Cl + 2H₂O. Derbe, weiße Nadeln, die das Wasser bei 100° verlieren und bei 238° schmelzen.

0.2345 g Sbst.: 0.0315 g Gewichtsverlust bei 105° und 0.1191 g AgCl.

Ber. H₂O 13.16, Cl 12.79.

Gef. » 13.43, » 12.53.

Das Platindoppelsalz krystallisiert in feinen, goldgelben Nadelchen und schmilzt bei 207°.

Ber. Pt 24.20. Gef. Pt 24.05.

Das Chromat, (C₁₂H₁₅N₃)₂H₂Cr₂O₇, wurde durch Zusatz von Kaliumdichromat zu einer essigsäuren Lösung des Pyrins als gelbes Pulver erhalten, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol feine, orangegelbe Blättchen gab, die bei 171° schmolzen.

0.2614 g Sbst.: 0.0639 g Cr₂O₃.

Ber. Cr 16.88. Gef. Cr 16.75.

Das Pikrat, C₁₂H₁₆N₃, C₆H₅(NO₂)₃OH, krystallisiert in prächtigen, gelben Prismen von 2—3 cm Länge und schmilzt bei 129°.

0.1341 g Sbst.: 22.70 ccm N (16°, 760 mm).

Ber. N 19.53. Gef. N 19.73.

Das Carbonat, C₁₂H₁₅N₃, H₂CO₃, scheidet sich beim Einleiten von feuchter Kohlensäure in eine ätherische Lösung des Anilopyrazols als schneeweißes, körniges Pulver aus.

0.1325 g Sbst.: 0.2873 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

Ber. C 59.31, H 6.84.

Gef. » 59.13, » 6.93.

Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 102° und ist sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther, Ligroin usw. löslich. Von verdünnten Säuren wird es unter lebhaftem Aufbrausen gelöst.

Jodalkyle vereinigen sich leicht mit dem Trimethylanilopyrazol, am besten, wenn die alkoholische Lösung der Komponenten kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht wurde.

Das Jodmethylat, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{J}) \left\langle \begin{array}{c} \text{---N(CH}_3\text{)---} \\ \text{C(CH}_3\text{)} \end{array} \right\rangle \text{CH} \right\rangle \text{CN} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, bildet weiße, feine Nadeln und schmilzt bei 200° (ber. J 37.02, gef. J 37.17), das Jodpropylat, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, derbe Krystalle vom Schmp. 176° .

0.1560 g Sbst.: 0.0992 g AgJ.

Ber. J 34.23. Gef. J 34.35.

Destilliert man das Jodmethylat des Trimethylanilopyrazols unter vermindertem Druck, so geht die Pseudoverbindung, das Dimethyl-5-methylanilinopyrazol, $\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{---N(CH}_3\text{)---} \\ \text{C(CH}_3\text{)} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, als farbloses, dickflüssiges Öl über, das unter 30 mm Druck bei 165° siedet.

0.1572 g Sbst.: 0.4117 g CO_2 , 0.1081 g H_2O .

Ber. C 71.64, H 7.46.

Gef. » 71.42, » 7.64.

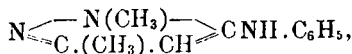
Es ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich und reagiert nicht mehr alkalisch, löst sich aber leicht auf in verdünnten Säuren. Auch diese Verbindung bildet als Pseudopyrin leicht eine Nitrosoverbindung, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{NO})\text{N}_3$. Zur Darstellung versetzt man die salzsaure Lösung des Pseudopyrins sehr vorsichtig tropfenweise mit einer sehr verdünnten Kaliumnitritlösung, so lange als nach Zusatz eines Tropfens derselben eine rotbraune Fällung eintritt. Sowie das Rotbraun in Dunkelbraun übergeht, hört man mit dem Zusatz auf. Der rotbraune Niederschlag stellt das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung dar, das durch vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Natronlauge zerlegt wird, so daß man nun die Nitrosoverbindung mit Äther ausschütteln kann. Läßt man diese ätherische Lösung, mit viel Petroläther versetzt, 24 Stunden stehen, so scheidet sich die Nitrosoverbindung in schönen Krystallen aus.

0.1178 g Sbst.: 24.7 ccm N (15° , 761 mm).

Ber. N 24.34. Gef. N 24.46.

Sie bildet tief dunkelgrüne, derbe, kantige Krystalle, schmilzt bei 135° und löst sich leicht in Äther, Chloroform, nicht in Wasser. In Salzsäure ist sie unter Salzbildung mit roter Farbe löslich.

Erhitzt man das salzsaure Salz des Trimethylanilopyrazols im luftverdünnten Raum unter 30 mm Druck, so spaltet sich Chlormethyl ab. und es destilliert das 1.3-Dimethyl-5-anilinopyrazol,



als allmählich erstarrendes Öl. Es wird aus Ligroin umkrystallisiert.

0.1251 g Sbst.: 0.3230 g CO_2 , 0.0823 g H_2O .

Ber. C 70.58, H 6.95.

Gef. » 70.43, » 7.30.

Das 5-Anilopyrazol bildet weiße, feine Nadeln und schmilzt bei 95° . Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in heißem, nicht in kaltem Wasser.

1.2.3-Trimethyl-2.5-imino-pyrazol, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{---N(CH}_3\text{)}\text{---} \\ \text{---NH---} \\ \text{---C(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \end{array}$
 1-Methylimino-pyrimin,

Man erhält diese Verbindung am leichtesten in Form ihres salzsauren Salzes, indem man das Chlormethylat des Dimethyl-5-chlorpyrazols im Einschmelzrohr mit einem Überschuß von wäßrigem Ammoniak 6 Stunden auf 130° erhitzt, den Rohrinhalt mit Natronlauge zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Salzsäure löst und wiederum zur Trockne eindampft. Alkohol entzieht nun dem Rückstand das salzsaure Methyliminopyrimin, das in weißen, feinen Nadeln kristallisiert und bei 258° schmilzt.

0.1144 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 21.76.

Das freie Methyliminopyrimin kann man nur erhalten, indem man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Silberoxyd zerlegt und das Filtrat bei Luftabschluß verdunstet, da man sonst nur das Carbonat erhält. Die Darstellung wurde in einem besonderen Apparat ausgeführt, der die Zersetzung, Filtration und das Eindampfen ohne Zutritt von Luft gestattete¹⁾. Das 1-Methyliminopyrimin bildet ein gelbliches Öl, das nicht erstarrt und sich in Wasser leicht, schwer in Äther und in Benzol löst und an der Luft sehr schnell Kohlensäure anzieht.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, kristallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelben, kurzen Nadelchen und schmilzt bei 210°.

0.1341 g Sbst.: 0.0398 g Pt.

Ber. Pt 29.75. Gef. Pt 29.60.

Das Goldsalz, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3, \text{HCl})\text{AuCl}_3$, bildet feine, durchscheinende, goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 184°.

0.1436 g Sbst.: 0.0603 g Au.

Ber. Au 42.24. Gef. Au 41.99.

¹⁾ Beschrieben in der Inaug.-Diss. des Hrn. Lachwitz: Über die Pyrimine des 1.3-Dimethylpyrazolons. Rostock 1908.
