

Oxycellulosen identisch sind. Eine β -Oxycellulose, die ich aus Papier hergestellt habe (die Ausbeute betrug nicht weniger als 80 pCt.), wurde getrocknet, dann mit 10-prozentiger Sodalösung erhitzt, ausgewaschen und wiederum getrocknet. Sie war dabei schon wasserlöslich geworden, besonders in siedendem Wasser; noch besser ging dagegen die Auflösung vor sich, wenn die Substanz vor der Soda-wirkung noch mit 5-prozentiger Schwefelsäure erhitzt worden war. Die Lösungen waren äusserlich vollständig identisch mit den oben beschriebenen, sie bildeten die Niederschläge mit den Salzen u. s. w.; dagegen unterschieden einige physikalische Eigenschaften sie sowie ihre Natriumsalze ziemlich scharf von den von mir oben beschriebenen: sie sind in trocknem Zustande zwar hart, aber nicht glasartig und spröde, wie die Letzteren, und sie lassen beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösungen keine glänzenden, vom Glase leicht abtrennbaren Blättchen zurück; statt dessen bilden sie eine harte, stark anhaftende Schicht, die beim Abkratzen und Zerreissen ein gewöhnliches mattes Pulver darstellt. Infolgedessen kann ich vorläufig nicht die mit Salpetersäure bereiteten β -Oxycellulosen mit den hier beschriebenen, neuen, löslichen Oxycellulosen für identisch halten und schlage vor, meine neuen Producte als γ -Oxycellulosen zu bezeichnen¹⁾.

Ich hoffe, bald weitere Einzelheiten, besonders über die gegenseitigen Beziehungen zwischen β - und γ -Oxycellulosen und die Möglichkeit ihrer technischen Verwendung, mittheilen zu können.

Agricultur-chemisches Laboratorium. Universität Göttingen.

112. A. Michaelis und E. Gunkel: Ueber die Einwirkung von Anilin und von Ammoniak auf das Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 14. März 1901.)

Durch Erhitzen von Antipyrin und salzaurem Anilin mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpenoxyd erhielt E. Silberstein²⁾ ein Derivat des Antipyrins in welchem das Sauerstoffatom desselben durch den Rest :N.C₆H₅ ersetzt ist. Da nach den Untersuchungen des Einen von uns durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin des Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols (Antipyrinchlorid)

¹⁾ Ueber die löslichen Cellulosen vgl. Guignet, loc. cit.; Salkowski, diese Berichte 27, 3325 [1894]; auch Bull, loc. cit.

²⁾ D. R.-P. Nr. 113384.

entsteht, so war es nicht unwahrscheinlich, dass die genannte Verbindung (wir wollen dieselbe vorläufig als Aniloantipyrin oder kürzer Anilopyrin bezeichnen) auch durch Einwirkung von Anilin auf dieses Chlormethylat entstünde. Da diese Reaction für die Constitution des Antipyrins selbst von Wichtigkeit sein konnte, so haben wir dieselbe ausgeführt und so in der That das Anilopyrin leicht erhalten. Während jedoch die beiden Chloratome des Antipyrinchlorides schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt werden können, wirkt das Anilin erst beim Erhitzen auf 200—250° energisch auf das genannte Chlorid ein. Man verfährt am besten folgendermaassen:

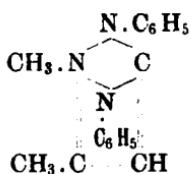
Aequimoleculare Mengen Anilin und Antipyrinchlorid werden im Oelbad etwa 2 Stunden im Kolben mit Steigrohr auf 250° erhitzt, das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit viel Wasser verdünnt. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich dann ein dickes, gelbes Oel ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die feste Masse wird mit Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhält so farblose Krystalle vom Schmp. 120°, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2(NC_6H_5)$ besitzen.

0.1640 g Sbst.: 24 ccm N (15°, 754.3 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.4730 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

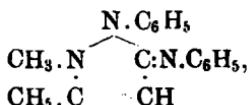
$C_{17}H_{17}N_3$. Ber. C 77.56, H 6.44, N 16.00.
Gef. » 77.28, » 6.24, » 16.50.

Da ein Chloratom in dem Antipyrinchlorid an Stickstoff, das andere an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, so wird demnach am wahrscheinlichsten dem Anilopyrin die Formel



zukommen.

Nimmt man die bisher gebräuchliche Formel des Antipyrins an, so könnte das Anilopyrin,



constituirt sein. In diesem Fall würde dasselbe den Rest $:N \cdot C_6H_5$ durch zwei Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten.

Solche Verbindungen, wie z. B. Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$ oder Chinonphenylimid $C_6H_4 \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ N \cdot C_6H_5 \end{array}$ werden aber stets durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin zerstellt. Das Anilopyrin ist dagegen noch bei 150° gegen Salzsäure durchaus beständig; auch bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur liess sich in dem Rohrinhalt kein Anilin nachweisen.

Ebenso beständig erwies sich das Anilopyrin beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Von grosser Wichtigkeit für die Constitution des Anilopyrins ist das Verhalten desselben gegen concentrirte Salpetersäure. Trägt man 5 g der zerriebenen Base unter Kühlung in die genannte Säure ein (5 g Anilopyrin, 100 g Salpetersäure), so findet ohne merkliche Gasentwicklung klare Lösung statt. Giesst man diese in Wasser, so scheidet sich ein rothgelber, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde.

Durch Behandeln mit Alkohol liessen sich aus diesem zwei wohlcharakterisierte Körper isoliren, ein dunkelrother, in Alkohol fast unlöslicher, und ein gelber, in Alkohol löslicher Körper. Ausserdem hatte sich eine ziemliche Menge harziger Substanzen gebildet.

Der rothe Körper bildete, aus heissem Eisessig umkristallisiert, rothe Nadeln und hatte durchaus das Ansehen einer Azoverbindung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_8N_4O_2$:

0.0950 g Sbst.: 0.2085 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . -- 0.0860 g Sbst.: 17 ccm N (14° , 743.2 mm).

$C_{12}H_8N_4O_2$. Ber. C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » 59.87, » 3.84, » 23.26.

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, dass diese Verbindung 1 Atom Wasserstoff mehr enthält. Sie schmilzt bei 196° , verpufft bei schnellem und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung eines dunkelrothen Dampfes. Der Körper enthält eine Nitrogruppe, da er beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (in Eisessiglösung) in eine Amidoverbindung übergeht. Diese kryallisiert aus Alkohol in kleinen, dunkelrothen, glänzenden, schmalen Blättchen, die bei 215° schmelzen. Die Zusammensetzung ergab sich zu

$C_{12}H_8N_3 \cdot NH_2$.

0.1660 g Sbst.: 0.4150 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . -- 0.0610 g Sbst.: 14 ccm N (15° , 759.2 mm).

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68.57, H 4.76, N 26.66.

Gef. » 68.18, » 4.90, » 26.85.

Danach muss die Formel der rothen Nitroverbindung ($C_{12}H_8NO_2$) N_3 sein, oder dieselbe enthält (abgesehen von der erst eingetretenen Nitrogruppe) dieselbe Zahl von Stickstoffatomen, die auch in dem Anilopyrin enthalten ist.

Die in Alkohol lösliche Verbindung bildete citronengelbe Blättchen, schnielt bei 164° und war in Alkali mit intensiv fuchsinrother Farbe löslich. Säuren fällten aus dieser Lösung die unveränderte gelbe Verbindung. Die Analyse ergab eine fast dem rothen Körper gleiche Zusammensetzung, nur war der Wasserstoffgehalt etwas grösser:

0.0900 g Sbst.: 0.1980 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 0.2190 g 0.0410 g H_2O . — 0.0850 g Sbst.: 16 ccm N ($110, 765 \text{ mm}$). — 0.1030 g Sbst.: 20 ccm N ($120, 743 \text{ mm}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 59.52, H 4.12, N 23.14.

Gef. » 59.72, 60.00, » 4.44, 4.50, » 22.60, 22.58.

Die Verbindung enthält wahrscheinlich ebenfalls eine NO_2 -Gruppe, doch haben wir dieselbe noch nicht reducirt.

Die Bildung beider Körper lässt sich nur erklären, wenn man die zuerst angegebene Formel des Anilopyrins annimmt.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Anilopyrin leicht beim Erhitzen des Gemisches auf 100° , indem die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3, \text{CH}_3\text{J}$ entsteht, die aus Wasser in schwach gelb gefärbten, derben Prismen krystallisiert und bei 174° schmilzt.

Es erschien nun von grossem Interesse, durch Einwirkung von Ammoniak auf Antipyrinchlorid das dem Anilopyrin entsprechende Iminopyrin zu erhalten. Wässriges oder alkoholisches Ammoniak wirken auch bei sehr hohen Temperaturen nur wenig auf das genannte Chlorid ein, günstiger verlief das Erhitzen desselben mit festem Ammoniumcarbonat. Je 5 g Antipyrinchlorid und Ammoniumcarbonat wurden im Einschmelzrohr ca. 12 Stunden auf 200° erhitzt und der Inhalt von etwa 20 solchen Röhren weiter verarbeitet. Beim Oeffnen derselben strömte unter starkem Druck Kohlensäure aus, auch machte sich der Geruch nach einem aliphatischem Amin bemerkbar. Der flüssig gewordene Gesamtinhalt wurde in Wasser gegossen, das Gemisch mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der beim Verdampfen der abgehobenen ätherischen Schicht hinterbleibende Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, damit gebildetes Phenylmethylchlorpyrazol oder andere flüchtige Verbindungen entfernt würden. Der Rückstand im Siedekolben wurde wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb nun eine ölige Masse, aus der sich allmählich harte Krystalle ausschieden, die auf der Thonplatte von Mutterlauge befreit und aus heissem Toluol umkrystallisiert wurden. Die Verbindung wird so ganz rein in Form weisser Nadeln, jedoch mit nur sehr geringer Ausbeute, erhalten.

Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2(\text{NH})$.

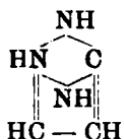
0.1380 g Sbst.: 0.3530 g CO_2 , 0.0795 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 21 ccm N ($20^{\circ}, 749 \text{ mm}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 70.59, H 6.96, N 22.45.

Gef. » 70.16, » 6.58, » 22.84.

Das Iminopyrin, wie wir diese Verbindung vorläufig nennen wollen, schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Aether, sowie in Alkohol und ist auch in Wasser löslich. Beim Erhitzen im Reagensglas destilliert es unverändert in den oberen Theil desselben und erstarrt wieder zu langen weissen Nadeln. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Das Anilopyrin und das Iminopyrin enthalten ihrer Bildungsweise nach zwei mit einander verbundene oder in einander geschobene Fünfringe, deren Muttersubstanz eine Art Dipyrazol,



sein würde. Von diesem leiten sich dann durch Substitution einer NH-Gruppe durch Sauerstoff oder Schwefel andere Ringsysteme ab, welche die Muttersubstanzen des Antipyrins und des Thiopyrins sind.

Die Untersuchung, die wir nur zur ungestörten Weiterführung derselben vorläufig veröffentlicht haben, wird fortgesetzt.

Rostock, 12. März 1901.

118. A. Pinner und E. Kohlhammer: Ueber Pilocarpin.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ haben wir als Ergebniss einer behufs Aufklärung der Constitution des Pilocarpins unternommenen Untersuchung eine Reihe von Producten beschrieben, welche wir mit Hülfe verschiedener Oxydationsmittel aus dem Alkaloid erhalten haben²⁾). Durch Erhitzen mit Brom und Wasser haben wir aus der $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ zusammengesetzten Base die Bromcar-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1424 und 2357. [1900]

²⁾ Auf eine in diesen Berichten (33, 2892) erschienene Notiz von H. A. D. Jowett brauchen wir nicht einzugehen, weil die darin enthaltenen sachlichen Angaben falsch sind, wie auch aus der vorliegenden Mittheilung hervorgeht, die persönlichen Bemerkungen aber durch die Thatsache in das richtige Licht gesetzt werden, dass kurz nach unserer ersten Mittheilung Hrn. Jowett privatim angezeigt wurde, dass bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat eine stickstofffreie Säure erhalten wird, und kurz nach unserer zweiten, am 23. Juli v. J. in der Sitzung vorgetragenen und am 6. August eingereichten Mittheilung ihm ausdrücklich angezeigt wurde, dass seine ausführliche Abhandlung leider zu spät zu unserer Kenntniss gelangt ist.