

+202°. Wenn sich der Drehwert nicht mehr ändert, wird die Ameisensäure im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. destilliert (bei größeren Ansätzen empfiehlt sich eine vorherige Glucosidierung).

Abhängigkeit des Spaltungsverlaufs von der Temperatur.

	20°	37°	50°
Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$	+127.4	123.0	111.1
Nach Stdn.	304	215	136
Destillat g	0.580	---	0.542
Rückstand g	0.089	---	0.062

Erhöhung der Acetylchloridmenge auf 0.5 ccm in analogen Ansätzen beschleunigt die Spaltung.

	20°	37°	50°
Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$	132.1	119	101
Nach Stdn.	191	160	20
Destillat	0.500	0.491	0.478
Rückstand	0.080	0.042	0.028

Eine noch weitere Erhöhung der Acetylchlorid-Konzentration empfiehlt sich nicht, da hierdurch anscheinend Reversionen oder Formylierungen begünstigt werden. Bei Verwendung einer Ameisensäure mit 10% Acetylchlorid wird keine Drehungsänderung mehr beobachtet. Quantitativ destillierbar werden die Spaltzucker erst nach einer Behandlung mit *n*-Schwefelsäure.

1 g Methylstärke und 0.5 ccm Acetylchlorid werden in Ameisensäure zu 50 ccm gelöst. Nach Beendigung der Spaltung und Entfernung der Ameisensäure werden die Rückstände mit 50 ccm 1-*n*. H₂SO₄ 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit BaCO₃ neutralisiert, eingedampft und destilliert.

	20°	37°
Dauer der Spaltung, Stdn.	190	50
Destillat g	1.126	1.027
Rückstand g	0.034	0.013

232. A. Skita, F. Keil und W. Stühmer: 4-Monoalkylierte Aminoantipyrene.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]
(Eingegangen am 11. November 1942.)

Für die Herstellung der am Stickstoff ungleich dialkylierten 4-Amino-antipyrene sind die 4-monoalkylierten Aminoantipyrene wichtig. Daß das Schrifttum von beiden Körperklassen nur sehr wenige Substanzen kennt, wie z. B. das *N*-Methyl-amino-, *N*-Benzyl-amino- oder das *N*-Methyl-*N*-äthyl-amino-antipyrin liegt daran, daß die klassische Alkylierungsmethode der Aminoverbindungen nach A. W. v. Hofmann mit Alkylhalogeniden für die Herstellung sekundärer 4-Amino-antipyrene praktisch nicht in Betracht kommt, da hierbei in erster Linie tertiäre Amine entstehen, so daß die wenigen Vertreter der sekundären Aminopyrazolone, welche bisher nur in der Patent-

literatur kurz erwähnt und in ihren Eigenschaften wenig bekannt sind, auf anderem Wege hergestellt werden mußten¹⁾.

Auch die katalytische Alkylierung von Aminoantipyridinen mit Carbonylverbindungen schien zunächst für die Herstellung der monoalkylierten Aminoantipyridine nicht geeignet zu sein, da aus Nitrosoantipyridin mit Formaldehyd (Pyramidon²⁾) erhalten wurde und nach einer Privatmitteilung³⁾ in einem besonderen Fall aus Aminoantipyridin in Gegenwart von Aceton das 4-Diisopropyl-aminoantipyridin erhalten wurde. Dies ist aus der Analyse der bei 110–111° schmelzenden Substanz einwandfrei festgestellt worden.

Es zeigte sich jedoch, daß die Alkylierung des 4-Amino-antipyridins in Gegenwart anderer Carbonylverbindungen als Formaldehyd unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen zu einer Monoalkylierung führt, so daß in diesem Fall die Gewinnung sekundärer Basen ermöglicht wird. Im Gegensatz zu der Hofmannschen Alkylierung verläuft die katalytische Alkylierung des 4-Amino-antipyridins sowohl in Gegenwart von Aldehyden als auch von Ketonen völlig einheitlich, so daß man auf diese Weise leicht und in vorzüglicher Ausbeute die 4-monoalkylierten Aminoantipyridine erhalten kann.

Das Verfahren ist nicht nur zweckmäßiger als die Alkylierung nach Hofmann, sondern auch in vielen Fällen das einzig praktisch mögliche. Beispielsweise wird sowohl aus Nitroso- oder Nitro- als auch aus Aminoantipyridin durch katalytische Reduktion mit edlen oder unedlen Katalysatoren in Gegenwart von Propionaldehyd das Propylamino-antipyridin vom Schmp. 82° und in Gegenwart von Aceton das Isopropylamino-antipyridin vom Schmp. 80° oder in Gegenwart von Methyläthylketon das *sek.*-Butylamino-antipyridin vom Schmp. 80–81° glatt als einziges Reaktionsprodukt erhalten.

Bei diesen Versuchen haben wir sowohl Platin- als auch unedle Katalysatoren, unter den letztgenannten hauptsächlich Nickel- und Kobaltkatalysatoren auf Kieselgur oder Silicagel verwendet. Über diese Katalysatoren, welche die Hydrierung oft schon bei Raumtemperatur ermöglichen, werden wir noch später eingehend berichten.

Nachdem wir nun auf diese Weise eine große Anzahl sekundärer 4-Aminoantipyridine hergestellt hatten, konnten wir deren Eigenschaften untersuchen.

Die pharmakologische Untersuchung ergab, daß mit der Zunahme des Molekulargewichts des eintretenden Alkyls das Pyrazolon eine rasche Zunahme der schmerzstillenden Wirkung zeigt. So hat z. B. das Isopropylamino-antipyridin schon mehr als die doppelte analgetische Wirkung des Antipyridins oder des 4-Amino-antipyridins. Über seine Wirksamkeit im Vergleich zum Pyramidon wird an anderer Stelle berichtet werden.

Es zeigte sich ferner, daß den 4-monoalkylierten Aminoantipyridinen die Eigenschaft der Hydrotropie zukommt, was bisher noch unbekannt war. So gehen beispielsweise 0.15 g des schwer löslichen Coffeins schon in 10 ccm Wasser bei Zusatz von 1.5 g 4-Isopropylamino-antipyridin oder 0.9 g 4-Methylamino-antipyridin in Lösung. Auf diese Weise kann die Wasserlöslichkeit auch vieler anderer schwer löslicher Heilmittel durch Zusatz von 4-monoalkylierten Aminoantipyridinen wesentlich erhöht werden.

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 423028 (C. 1926 I, 2842); Dtsch. Reichs-Pat. 436519 (C. 1927 I, 811).

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 479348 (C. 1929 II, 1592).

³⁾ B. 66, 1405, Fußn. 14 [1933].

Durch die Herstellung der 4-monoalkylierten Aminoantipyridine ist auch die Gewinnung der bisher ebenfalls wenig bekannten ungleich substituierten 4-dialkylierten Aminoantipyridine allgemein erschlossen worden, worüber demnächst berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche.

(Z. Tl. mit Hubert Jaeschke, Wolfgang Ziegler, Wilhelm Kaupmann, Friedrich Arendts, Marga Gerlach.)

I) Katalytische Alkylierung mit Aldehyden.

4-Propylamino-antipyridin.

a) 20 g 4-Amino-antipyridin in 120 ccm Äther wurden unter Kühlung mit 5.81 g frisch destilliertem Propionaldehyd und 60 ccm Äther versetzt und nach 1 Stde. in Gegenwart von 12 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) bei 3 Atü und Raumtemperatur hydriert. Nach Aufnahme der für $\frac{1}{10}$ Mol ber. Wasserstoffmenge von 2.4 l wird vom Katalysator filtriert und aus der mit geglühter Pottasche getrockneten Lösung der Äther abdestilliert. Das Reaktionsprodukt, welches in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, zeigt beim Umkrystallisieren aus Petroläther und Äther den Schmp. 82°.

5.415 mg Sbst.: 13.64 mg CO₂, 3.67 mg H₂O. — 2.398 mg Sbst.: 0.353 ccm N (20°, 763 mm).

C₁₄H₁₈ON₃ (245). Ber. C 68.57, H 7.75, N 17.13. Gef. C 68.70, H 7.58, N 17.22.

Pikrat: Schmp. 173°.

5.358 mg Sbst.: 10.010 mg CO₂, 2.330 mg H₂O. — 3.826 mg Sbst.: 0.588 ccm N (22°, 763 mm).

C₂₀H₂₂O₈N₆ (474). Ber. C 50.73, H 4.86, N 17.75. Gef. C 50.95, H 4.87, N 17.85.

b) 4 g Aminoantipyridin und 1.5 g Propionaldehyd, gelöst in 150 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser, werden mit einem Kobalt-Kieselgur-Katalysator (3.5 g Kobalt) bei Raumtemperatur und 3.4 Atü katalytisch reduziert. Nach bereits beschriebener Aufarbeitung wird als einziges Reaktionsprodukt das 4-Propylamino-antipyridin vom Schmp. 82° erhalten.

4-Methylamino-antipyridin.

Eine Ausnahme macht das Anfangsglied der Aldehyde, der Formaldehyd, der einzige, mit dem die Alkylierung bei der Monoalkylierung nicht festgehalten werden konnte. Auch die katalytische Hydrierung der Formylverbindung des 4-Amino-antipyridins zu 4-Methylamino-antipyridin gelang nicht. Bisher hat man aus dieser Formylverbindung durch Methylieren mit Methyljodid und nachheriges Verseifen der 4-Methylformyl-Verbindung das 4-Methylamino-antipyridin⁴⁾ hergestellt.

Dagegen führte die katalytische Alkylierung mit Paraformaldehyd in wäbr. Lösung zum Ziel, wobei bei allerdings langsamer Wasserstoffaufnahme das 4-Methylamino-antipyridin in etwa 40-proz. Ausbeute erhalten wurde. Unangegriffenes Aminoantipyridin wurde mit *m*-Nitro-benzaldehyd entfernt und die isolierte Base in das Pikrat umgewandelt, das aus Methylalkohol krystallisiert, bei 159° schmilzt.

3.458 mg Sbst.: 6.145 mg CO₂, 1.152 mg H₂O. — 3.008 mg Sbst.: 0.507 ccm N (24°, 749 mm).

C₁₆H₁₈O₈N₆ (466, 198). Ber. C 48.41, H 4.07, N 18.84. Gef. C 48.46, H 3.73, N 19.09.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 243197 (C. 1912 I, 640).

Das Pikrat wurde mit Schwefelsäure gespalten; die isolierte Base ergab beim Abkühlen Krystalle aus Äther-Petroläther vom Schmp. 63°. Die Base ist in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

4-Benzylamino-antipyrin.

a) 10 g 4-Amino-antipyrin und 6 g Benzaldehyd, in 150 ccm Alkohol gelöst, wurden nach Zusatz eines Platin-Bariumsulfat-Katalysators (0.7 g Platin) bei Zimmertemperatur und 3 Atü hydriert. Nach Aufnahme der theoretisch ber. Menge Wasserstoff wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung im Vak. verdampft. Krystalle aus Aceton vom Schmp. 72° bis 73°.

4.562 mg Sbst.: 0.507 ccm N (22°, 763 mm).

$C_{18}H_{19}ON_3$ (293). Ber. N 14.34. Gef. N 14.51.

Pikrat: Schmp. 185—186°.

4.423 mg Sbst.: 8.908 mg CO_2 , 1.616 mg H_2O . — 3.496 mg Sbst.: 0.482 ccm N (22°, 767 mm).

$C_{24}H_{22}O_8N_6$ (522). Ber. C 55.17, H 4.21, N 16.09. Gef. C 54.93, H 4.04, N 16.10.

b) 4 g 4-Nitro-antipyrin und 3 ccm Benzaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und bei 60° und 3.4 Atü mit 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) hydriert. Erhalten wurde als einziges Reaktionsprodukt 4-Benzylamino-antipyrin, das aus Alkohol krystallisiert bei 72—73° schmilzt und ein Pikrat vom Schmp. 185—186° liefert.

In analoger Weise wurden 4-Amino-antipyrin bzw. 4-Nitro- oder 4-Nitroso-antipyrin noch unter Verwendung folgender Aldehyde katalytisch alkyliert.

Mit Acetaldehyd wurde 4-Äthylamino-antipyrin vom Schmp. 61° bis 63° erhalten.

0.1106 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.1096 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{13}H_{17}ON_3$ (231). Ber. C 67.53, H 7.53, N 18.18. Gef. C 67.30, H 7.61, N 18.29.

Pikrat: Schmp. 169—171°.

4.822 mg Sbst.: 8.755 mg CO_2 , 1.920 mg H_2O . — 2.905 mg Sbst.: 0.467 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{18}H_{20}O_8N_6$ (460). Ber. C 49.56, H 4.35, N 18.25. Gef. C 49.52, H 4.46, N 18.40.

Mit Isobutylaldehyd wurde 4-Isobutylamino-antipyrin vom Schmp. 67—69° erhalten.

0.0206 g Sbst.: 0.0527 g CO_2 , 0.0148 g H_2O . — 0.0801 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{16}H_{21}ON_3$ (259). Ber. C 69.5, H 8.1, N 16.22. Gef. C 69.77, H 8.04, N 16.22.

Pikrat: Schmp. 160—161°.

5.295 mg Sbst.: 10.070 mg CO_2 , 2.427 mg H_2O . — 4.022 mg Sbst.: 0.598 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{21}H_{24}O_8N_6$ (488). Ber. C 51.64, H 4.92, N 17.21. Gef. C 51.86, H 5.13, N 17.19.

Mit Isovaleraldehyd wurde 4-Isoamylamino-antipyrin vom Schmp. 53.5—54° erhalten.

5.005 mg Sbst.: 12.840 mg CO_2 , 3.901 mg H_2O . — 2.736 mg Sbst.: 0.368 ccm N (24°, 756).

$C_{16}H_{23}ON_3$ (273). Ber. C 70.27, H 8.49, N 15.38. Gef. C 69.97, H 8.72, N 15.38.

Pikrat: Schmp. 170.5—171.5°.

4.592 mg Sbst.: 8.873 mg CO₂, 2.119 mg H₂O. — 1.660 mg Sbst.: 0.249 ccm N (22°, 749 mm).

C₂₃H₂₆O₈N₆ (502.25). Ber. C 52.56, H 5.22, N 16.73. Gef. C 52.70, H 5.16, N 16.80.

Mit Önanthaldehyd wurde erhalten 4-Heptylamino-antipyrin vom Schmp. 44—45°.

Die ölige Substanz wurde in ein Pikrat überführt, welches bei 149.5—150° schmilzt.

3.959 mg Sbst.: 7.858 mg CO₂, 2.017 mg H₂O. — 3.260 mg Sbst.: 0.458 ccm N (24°, 751 mm).

C₂₄H₃₀O₈N₆ (530.29). Ber. C 54.31, H 5.70, N 15.85. Gef. C 54.13, H 5.70, N 15.96.

Mit Phenylacetaldehyd wurde 4-Phenäthylamino-antipyrin vom Schmp. 84—85° erhalten.

4.760 mg Sbst.: 12.980 mg CO₂, 2.931 mg H₂O. — 3.922 mg Sbst.: 0.472 ccm N (24°, 750 mm).

C₁₉H₂₁ON₃ (307). Ber. C 74.27, H 6.84, N 13.68. Gef. C 74.37, H 6.89, N 13.65.

Pikrat: Schmp. 172—173°.

5.232 mg Sbst.: 10.810 mg CO₂, 2.230 mg H₂O. — 3.547 mg Sbst.: 0.492 ccm N (23°, 742 mm).

C₂₅H₂₄O₈N₆ (536). Ber. C 55.97, H 4.48, N 15.67. Gef. C 56.35, H 4.77, N 15.62.

Mit Zimtaldehyd wurde erhalten 4-Phenpropylamino-antipyrin-Öl, welches ein Bitartrat (471) vom Schmp. 145° ergab.

5.470 mg Sbst.: 0.423 ccm N (23°, 765 mm).

C₂₄H₂₉O₇N₃ (471). Ber. N 8.91. Gef. N 8.98.

Pikrat: Schmp. 176°.

0.0249 g Sbst.: 0.0518 g CO₂, 0.0104 g H₂O. — 0.003511 g Sbst.: 0.463 ccm N (18°, 749 mm).

C₂₆H₂₆O₈N₆ (550). Ber. C 56.72, H 4.72, N 15.27. Gef. C 56.74, H 4.67, N 15.24.

Mit Salicylaldehyd wurde erhalten 4-[o-Oxy-benzylamino]-antipyrin vom Schmp. 196—197°.

2.900 mg Sbst.: 7.420 mg CO₂, 1.550 mg H₂O. — 2.668 mg Sbst.: 0.320 ccm N (24°, 747 mm).

C₁₈H₁₉O₂N₃ (309). Ber. C 69.90, H 6.15, N 13.59. Gef. C 69.78, H 5.98, N 13.55.

Pikrat: Schmp. 153°.

3.375 mg Sbst.: 6.645 mg CO₂, 1.320 mg H₂O. — 2.995 mg Sbst.: 0.412 ccm N (23°, 749 mm).

C₂₄H₂₂O₉N₆ (538). Ber. C 53.53, H 4.08, N 15.60. Gef. C 53.70, H 4.38, N 15.63.

II) Katalytische Alkylierung mit Ketonen.

4-Isopropylamino-antipyrin.

a) 10 g 4-Amino-antipyrin in 100 g Aceton gelöst, wurden nach Zusatz von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) bei 3 Atü und Raumtemperatur katalytisch hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung im Vak. eingengt, bis das Reaktionsprodukt ausfiel. Das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene 4-Isopropylamino-antipyrin zeigt, aus Äther krystallisiert, den Schmp. 80°.

4.219 mg Sbst.: 10.600 mg CO₂, 2.920 mg H₂O. — 2.538 mg Sbst.: 0.380 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₄H₁₉ON₃ (245). Ber. C 68.57, H 7.75, N 17.14. Gef. C 68.52, H 7.75, N 17.20.

Pikrat: Schmp. 179—180°.

2.843 mg Sbst.: 5.304 mg CO₂, 1.258 mg H₂O. — 2.991 mg Sbst.: 0.463 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₀H₂₂O₈N₆ (474). Ber. C 50.63, H 4.64, N 17.72. Gef. C 50.88, H 4.95, N 17.81.

b) 5 g 4-Nitroso-antipyridin (Schmp. 200°), gelöst in 100 ccm Aceton, wurden nach Zusatz von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) bei 3.4 Atü und 60° der katalytischen Reduktion unterworfen. Nach Aufnahme der theoretisch ber. Wasserstoffmenge wurde vom Katalysator filtriert und die Lösung im Vak. verdampft. In nahezu quantitativer Ausbeute wurde das 4-Isopropylamino-antipyridin vom Schmp. 80° erhalten und auch durch sein Pikrat vom Schmp. 180° identifiziert.

c) 40 g 4-Amino-antipyridin, gelöst in 300 ccm Aceton, wurden in Gegenwart von 35 g Nickel-Katalysator (33-proz.) bei 90° und bei 50 Atü hydriert. Nach 2 Stdn. wurde der Versuch abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab das 4-Isopropylamino-antipyridin vom Schmp. 80° in quantitativer Ausbeute.

Das im allgemeinen Teil erwähnte 4-Diisopropylamino-antipyridin vom Schmp. 110—111° zeigte folgende Werte:

0.1197 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₇H₂₅ON₃ (287). Ber. C 71.08, H 8.71, N 14.63. Gef. C 71.16, H 8.98, N 14.71.

Das Pikrat des 4-Diisopropylamino-antipyridins zeigt den Schmp. 180—181°

4.614 mg Sbst.: 9.088 mg CO₂, 2.188 mg H₂O. — 3.135 mg Sbst.: 0.443 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₃H₂₈O₈N₆ (516). Ber. C 53.49, H 5.43, N 16.23. Gef. C 53.72, H 5.31, N 16.44.

4-*sek.*-Butylamino-antipyridin.

a) 40 g 4-Amino-antipyridin wurden nach Zusatz von 200 ccm Methyläthylketon in Gegenwart von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) bei 3.4 Atü und 20° hydriert. Nach Aufnahme der ber. Wasserstoffmenge kommt die Absorption zum Stillstand. Der Katalysator wird abfiltriert, und der Rückstand mit Petroläther so lange verrieben, bis er fest wird. Aus Ligroin kristallisiert zeigt die Substanz den Schmp. 80—81°. Ausb. fast quantitativ.

b) 4.34 g 4-Nitroso-antipyridin, in 25 ccm Methyläthylketon und 100 ccm Alkohol, wurden nach Zusatz von 10 g Platin-Bariumsulfat-Katalysator (1 g Platin) bei 3.4 Atü und 90° hydriert. Ausb. an 4-*sek.*-Butylamino-antipyridin vom Schmp. 80—81° fast quantitativ.

3.056 mg Sbst.: 7.764 mg CO₂, 2.272 mg H₂O. — 2.991 mg Sbst.: 0.424 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₅H₂₁ON₃ (259). Ber. C 69.5, H 8.14, N 16.2. Gef. C 69.29, H 8.32, N 16.41.

Das Pikrat des 4-*sek.*-Butylamino-antipyridins zeigt den Schmp. 161—162°.

2.918 mg Sbst.: 5.551 mg CO₂, 1.238 mg H₂O. — 3.062 mg Sbst.: 0.460 ccm N (21°, 760 mm).

C₂₁H₂₄O₈N₆ (488). Ber. C 51.64, H 4.92, N 17.21. Gef. C 51.88, H 4.75, N 17.44.

In analoger Weise wurden 4-Amino-antipyridin bzw. 4-Nitro- oder 4-Nitroso-antipyridin noch unter Verwendung folgender Ketone kataly-

lytisch alkylirt: Mit Diäthylketon wurde 4-[(α -Äthyl-propyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 61° erhalten.

0.003497 g Sbst.: 0.009048 g CO₂, 0.00271 g H₂O. — 0.003275 g Sbst.: 0.436 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₆H₂₃ON₃ (273.2). Ber. C 70.28, H 8.48, N 15.38. Gef. C 70.56, H 8.67, N 15.48.

Pikrat: Schmp. 171.5°.

0.00442 g Sbst.: 0.00853 g CO₂, 0.002096 g H₂O. — 0.00318 g Sbst.: 0.460 ccm N (21°, 762 mm).

C₂₃H₂₆O₈N₆ (502.25). Ber. C 52.56, H 5.22, N 16.73. Gef. C 52.63, H 5.19, N 16.84.

Mit Methylhexylketon wurde 4-[(α -Methyl-heptyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 37—38° erhalten. Die an der Luft nicht haltbare Base wurde in das Pikrat vom Schmp. 167° umgewandelt.

0.0172 g Sbst.: 0.0355 g CO₂, 0.0093 g H₂O. — 0.0025 g Sbst.: 0.345 ccm N (20°, 744 mm).

C₂₅H₃₂O₈N₆ (544.3). Ber. C 55.12, H 5.93, N 15.44. Gef. C 55.01, H 6.05, N 15.74.

Mit Acetophenon wurde erhalten 4-[(α -Methyl-benzyl)-amino]-antipyrin vom Schmp. 95.2—95.6°.

0.004167 g Sbst.: 0.01135 g CO₂, 0.002607 g H₂O. — 0.003810 g Sbst.: 0.453 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₉H₂₁ON₃ (307). Ber. C 74.22, H 6.89, N 13.68. Gef. C 74.29, H 7.00, N 13.71.

Pikrat: Schmp. 163.4—164.5°.

0.003472 g Sbst.: 0.007132 g CO₂, 0.001440 g H₂O. — 0.003957 g Sbst.: 0.556 ccm N (24°, 749 mm).

C₂₅H₂₄O₈N₆ (536.24). Ber. C 55.95, H 4.51, N 15.67. Gef. C 56.02, H 4.64, N 15.92.

Mit Cyclohexanon wurde erhalten 4-Cyclohexylamino-antipyrin vom Schmp. 159—159.5°.

0.1136 g Sbst.: 0.2973 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.00806 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₇H₂₄ON₃ (286). Ber. C 71.55, H 8.16, N 14.74. Gef. C 71.37, H 8.18, N 14.86.

Pikrat: Zers.-Pkt. 183—184°.

0.1220 g Sbst.: 0.2391 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 752 mm).

C₂₃H₂₆O₈N₆ (514). Ber. C 53.66, H 5.10, N 16.34. Gef. C 53.43, H 5.27, N 16.47.

233. Nils Gralén, Stig Berg und The Svedberg: Über die Polysaccharide der Eriophorum-Wolle.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität, Upsala.]

(Eingegangen am 11. November 1942.)

1) Einleitung.

Anlässlich einer Untersuchung von Hemicellulosen und anderen Begleitstoffen der Cellulose haben wir die Samenhaare von verschiedenen Wollgras-Arten (*Eriophorum*) analysiert und deren Celluloseanteil mit Ultrazentrifugen-Methoden untersucht.

Die Samenhaare des Wollgrases sind früher nur selten Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen. Ein altes Patent des Schweden